

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 310**

51 Int. Cl.:

**B01J 8/06** (2006.01)

**F28F 13/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02756496 .2**

96 Fecha de presentación: **16.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1412077**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

54 Título: **REACTORES DE FLUJO PARA CONVERSIONES QUÍMICAS CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.**

30 Prioridad:  
**02.08.2001 US 920981**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.02.2012**

73 Titular/es:  
**BP Corporation North America Inc.  
501 Westlake Park Boulevard  
Houston, TX 77079, US**

72 Inventor/es:  
**DICKINSON, Curtis, D.;  
TAHERI, Hassan y  
JACOBSON, Paul A.**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 373 310 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

Reactores de flujo para conversiones químicas con catalizadores heterogéneos.

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a aparatos para la utilización en sistemas de proceso que incluyen conversiones químicas exotérmicas de compuestos orgánicos en productos con valor añadido. Más específicamente, la invención hace referencia a reactores de flujo para conversiones químicas exotérmicas utilizando un catalizador heterogéneo fijo con medios para el control de la exotermia.

10 Los reactores de flujo de la invención comprenden una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor, un colector de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo a través de canales formados por material catalítico heterogéneo dispuesto dentro de cada conducto durante la operación en una secuencia de zonas para catalizadores que tienen la misma longitud, o una longitud diferente, a lo largo de la coordenada longitudinal del conducto y dentro de cada zona transversal esencialmente uniforme del conducto medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, definiendo de este modo el volumen de la zona, y la secuencia de zonas que comprende una pluralidad de zonas, de modo tal que cada zona aguas abajo tiene una sección transversal variable (es decir, mayor o menor) que la zona aguas arriba contigua. Los reactores de la invención, generalmente, comprenden una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa de cada conducto predominantemente en contacto con un medio de transferencia de calor, y que tiene una entrada en comunicación de flujo con una salida para el medio de transferencia de calor.

20 Otro aspecto de la invención incluye procesos químicos que utilizan tales reactores de flujo que comprenden una pluralidad de zonas, de modo tal que cada zona aguas abajo tiene una sección transversal variable al igual que la zona aguas arriba contigua. Tales procesos incluyen, por ejemplo, la fabricación continua del anhídrido intramolecular de ácido maleico, comúnmente conocido como anhídrido maleico en donde cada zona aguas abajo tiene una sección transversal mayor que la zona aguas arriba contigua.

25 Antecedentes de la invención

30 En la mayoría, si no en todos los procesos que involucran conversiones químicas, el control de la temperatura mediante transferencia de energía es muy importante, debido a que reacciones químicas absorben o desprenden energía. Donde se realizan reacciones sumamente exotérmicas en un reactor de flujo que contiene un catalizador heterogéneo fijo, se sabe que la energía desprendida cerca de la entrada de los reactantes en contacto con el catalizador causa condiciones no isotérmicas que pueden producir un sobrecalentamiento nocivo del catalizador. Además, es probable que las condiciones no isotérmicas de reacción reduzcan las condiciones deseadas, la producción, y/o los rendimientos de productos de valor añadido.

35 En una gran cantidad de tipos de procesos industriales, el diseño convencional del aparato de reacción que se aplica para su utilización en la realización de reacciones químicas sumamente exotérmicas, utiliza un haz anular de tubos de contacto vertical que están adaptados para contener un catalizador heterogéneo fijo. Los gases de reacción son dirigidos a través de los tubos que contienen el catalizador, y el calor es desprendido cuando los productos de reacción son eliminados por un portador de calor que circula por la superficie externa de los tubos de contacto.

40 Los reactores de flujo convencional se ilustran en la figura 1. Habitualmente, tales reactores comprenden una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor, y un colector de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo. Los conductos son de sección transversal uniforme por toda la longitud del reactor. En tales reactores, a veces es difícil equilibrar el calor generado durante la reacción con las capacidades de eliminación de calor del medio de transferencia de calor. El resultado es tal que los reactores pueden operar con un "punto caliente" (es decir, la ubicación en el lecho de catalizador en donde la reacción exotérmica excede las capacidades de eliminación de calor del reactor), o "reacciones descontroladas" (debido a que la eliminación insuficiente de calor y a menudo en donde el oxígeno es un reactante, los reactantes y productos preferentes se oxidan o queman para transformarse en compuestos químicos no-productos). Uno de estos casos a menudo lleva a un daño químico o físico irreversible del catalizador y/o reduce de manera drástica la vida y/o rendimiento del catalizador. De manera específica, el catalizador puede fundirse y/o fusionarse junto; la estructura o composición de cristal catalítico puede alterarse, cualquiera de los cuales puede producir la pérdida de actividad y/o selectividad del catalizador a productos preferentes.

Se conocen muchos diseños dirigidos a un sistema de intercambio de calor mejorado para tal aparato de reacción.

Por ejemplo, la patente estadounidense N° 3,850,233 a nombre de Oskar Wanka y Jeno Mihaleyi describe un aparato de reacción que es una estructura compacta de tipo cerrado sin partes externas, pero con un sistema interno complejo que incluye una bomba que dirige un flujo del medio portador de calor a lo largo de un deflector tubular interno hacia el extremo opuesto, y después por una abertura en el deflector tubular interno sobre los tubos de contacto, y después de regreso hacia la bomba para volver por un espacio anular entre un deflector anular y el tubular interno. Se dice que este sistema interno complejo proporciona un curso de flujo muy favorable para el portador de calor y una relación de intercambio de calor deseable entre los diferentes medios para los procesos químicos endotérmicos.

La patente estadounidense N° 3,871,445 a nombre de Oskar Wanka, Friedrich Gutlhuber y Hermann Graf describe un diseño convencional de aparato de reacción para realizar reacciones químicas exotérmicas y endotérmicas, que tiene una carcasa en la cual se dispone un haz vertical de tubos de contacto. Estos tubos de contacto, que contienen un material catalizador, tienen sus extremos opuestos asegurados, de manera hermética ante fluidos, en cabezales respectivos y se abren, en sus extremos opuestos, en cabezales superiores e inferiores, conectados a la carcasa. Los gases de reacción que fluyen a través de los tubos de contacto son suministrados y extraídos mediante estos cabezales. Según la patente, un medio de intercambio de calor se bombea a través de un intercambiador de calor externo, y se suministra y descarga a la carcasa a través de conductos de suministro y descarga anulares respectivos espaciados axialmente, para fluir por los tubos de contacto. Los deflectores se disponen en la carcasa para extenderse de manera transversal el largo de los tubos para dirigir el medio de intercambio de calor para que fluya de manera alterna en direcciones radiales opuestas sobre los tubos entre los conductos de suministro y descarga. Al menos un circuito anular adicional se dispone en un punto de la carcasa intermedia entre los conductos de suministro y descarga, se conecta al intercambiador de calor y la carcasa, y suministra y descarga una cantidad parcial del medio de intercambio de calor. En uno de estos ejemplos complejos, varios de tales conductos anulares adicionales se disponen en puntos respectivos de la carcasa intermedia entre los conductos de suministro y descarga. En otro, diafragmas o particiones dividen el lado de la carcasa en compartimentos separados, cada uno de los cuales tiene un intercambiador de calor respectivo asociado con el mismo.

Más recientemente, la patente estadounidense N° 3,898,295 a nombre de Oskar Wanka, Friedrich Gutlhuber y Cedomil Persic, describe un aparato de reacción de múltiples etapas para llevar a cabo reacciones catalíticas exotérmicas o endotérmicas que comprenden una pluralidad de etapas separadas que se disponen secuencialmente dentro del recipiente de reacción, y por lo tanto se pasan por el gas de reacción. Cada etapa incluye un módulo extraíble por separado lleno con un catalizador, y un refrigerador de gas en la forma de un intercambiador de calor montado en la parte inferior del módulo. Cada intercambiador de calor representa un circuito de enfriamiento parcial controlable y todos los intercambiadores están interconectados por un sistema de circulación común que sirve para equilibrar variaciones de temperatura mayores y para suministrar los circuitos parciales. El circuito común, que incluye un intercambiador de calor principal y una bomba montada en el ramal o ramales de regreso del circuito, y los circuitos parciales o intercambiadores de calor, son controlados por válvulas o miembros de control de tres vías y también pueden comprender cada uno una bomba. Según la patente, tal aparato de reacción complejo de múltiples etapas, para realizar reacciones catalíticas exotérmicas y endotérmicas en las cuales el gas de reacción pasa de manera subsiguiente a través de varios lechos de catalizadores dispuestos en cajas y se enfría o calienta en cada etapa mediante un intercambiador de calor, cuyo circuito de medio parcial es controlado por válvulas o miembros de control de tres vías, y con la ayuda de un sistema de circulación principal, es capaz, de este modo, de mantener la temperatura del gas de reacción distribuida de manera uniforme por todo el reactor y, a la entrada de las etapas, a sustancialmente el mismo nivel.

La patente estadounidense N° 4,657,741 a nombre de Rudolf Vogl, describe un reactor para llevar a cabo reacciones catalíticas exotérmicas y endotérmicas que incluye un haz de tubos de contacto y admisión radial y extracción de un medio de transferencia de calor a través de un conducto anular para cada uno, y circulación a través de un intercambiador de calor externo. Conectadas a los conductos anulares se encuentran dos o más bombas de circulación que se distribuyen por toda la circunferencia. El intercambiador de calor puede disponerse en derivación con respecto a la circulación principal y estar conectado con secciones individuales de al menos un conducto anular a través de elementos de fijación.

En la patente estadounidense N° 5,161,605 a nombre de Friedrich Gutlhuber se describe un reactor tubular para reacciones catalíticas en fase gaseosa con guía paralela en la misma dirección del intercambiador de calor. Una corriente parcial del medio intercambiador de calor, inmediatamente contigua al lado de entrada de la placa del tubo, se introduce a través de un canal de paso dispuesto en el centro del banco de tubos, bordeando el banco de tubos, y en un punto aguas abajo del área de descarga del intercambiador de calor. De este modo, según la patente, puede evitarse el enfriamiento local alto no deseado en el área de reacción del banco de tubos.

Todos estos métodos descritos con anterioridad están basados esencialmente en la modificación de la transferencia de calor de los tubos de contacto que contienen catalizador heterogéneo después de que este calor se ha producido por reacciones de conversión química en los mismos. En el ensayo titulado, "An Alternative Method to Control the Longitudinal Temperature Profile in Packed Tubular Reactions (Un método alternativo de controlar el perfil de temperatura longitudinal en reacciones con tubos rellenos) (ING. CHIM. ITAL., v. 12, n.1-2, pp. 5-16, gennaio-

5 febbraio 1976), los autores P. Fontana y B. Canepa le atribuyen a P. H. Chalderbank, A Caldwell y G. Ross la sugerencia de otro método por el cual la tasa de generación de calor es controlada en la fuente, mediante la mezcla de partículas que contienen catalizadores y partículas inertes en una tasa variable a lo largo de la coordenada axial. Consultar los "Proceedings of the 45h European Symposium on Chemical Reaction Engineering" (Procedimientos del 45to simposio europeo sobre ingeniería de la reacción química) (Pergamon Press, Londres 1971). Cargar una pluralidad de tubos de contacto con una mezcla de partículas que contienen catalizadores y partículas inertes según una proporción variable prescrita a lo largo de la coordenada axial complica de manera clara el proceso de carga y la recuperación de valores de catalizadores del catalizador desactivado. Si un método como tal podría o no ser más útil que los métodos antes descritos, se basa claramente en la regulación del calor producido por unidad de tiempo y volumen del lecho, sin alterar los medios para la transferencia de tal calor de la superficie externa de los tubos.

15 Los autores Fontana y Canepa abordan en su ensayo un método para obtener un perfil de temperatura axial predeterminada reemplazando las partículas inertes de Chalderbank et al, con un cuerpo inerte coaxial que hace que la sección de corte transversal, ocupada por las partículas de catalizador activo, sea anular y variable a lo largo de la coordenada axial. En un ejemplo teórico basado en su reducción de un modelo matemático en una forma unidimensional, para una reacción exotérmica irreversible de  $A + B$  que pasa a  $C$  con  $B$  en gran exceso, un perfil longitudinal complejo de un cuerpo inerte axial se muestra como un gráfico. Según su análisis matemático, el perfil longitudinal complejo derivado para el cuerpo inerte axial debería, en teoría al menos, materializar un perfil de temperatura longitudinal constante. Donde un reactor comercial habitual para una conversión sumamente exotérmica contiene hasta 20.000 o incluso 30.000 tubos de contacto que son de longitud relativa, por ejemplo, 100 a 250 veces su diámetro, sigue habiendo problemas mecánicos no resueltos que incluyen la fabricación y/o mantenimiento de un cuerpo inerte coaxial en cada tubo, así como la carga del catalizador en un espacio anular del extremo de menor dimensión.

25 Otros métodos para obtener un perfil de temperatura predeterminado a lo largo de la coordenada axial del reactor de flujo que contiene un catalizador heterogéneo fijo, es un reactor del tipo de enfriamiento rápido (quench) en donde se inyecta fluido frío, tal como un reactante fresco y/o reciclado, en el flujo en una pluralidad de puntos a lo largo de la coordenada axial o entre una pluralidad de lechos de catalizador. Sin embargo, en un ensayo titulado "Technology of Lurgi's Low Pressure Methanol Process" (CHEMTECH, Julio, 1973, pp. 430 - 435), el autor E. Supp demuestra que para la producción de metanol a partir de óxidos de carbono e hidrógeno, el reactor tubular con agua hirviendo alrededor de los tubos proporciona temperaturas más constantes que un reactor del tipo de enfriamiento rápido (quench). Además, el perfil de temperatura en el reactor tubular disminuye hacia la salida y por lo tanto contribuye a un mejor equilibrio, mientras que cada etapa del reactor del tipo de enfriamiento rápido (quench) rápido (quench) tiene un perfil de temperatura creciente.

35 La patente alemana Nº 2929300 describe un reactor catalítico, para su utilización en la realización de reacciones endotérmicas o exotérmicas, a través del cual fluye un fluido reactante, y que contiene una cámara de reacción rellena de material catalítico, que está en contacto térmico con un fluido que emite calor o que absorbe calor, y caracterizado porque el área de superficie transversal de la cámara de reacción varía junto con la dirección de flujo del fluido de reacción, según la cantidad de calor requerido para completar una reacción dada, o la cantidad de calor liberado a lo largo de una reacción. Para el reactor de síntesis de metanol propuesto, el diámetro de la cámara de reacción varía junto con la dirección de flujo del fluido de reacción, de modo tal que el diámetro (en mm), es una constante que tiene un valor de entre 15 y 25, multiplicado por la tasa de flujo de gas por tubo de reacción ( $Nm^3/hora$ ) elevado a la potencia de una constante que tiene un valor de 0,12 a 0,22. Como una cuestión práctica, la cámara de reacción está hecha de sólo de 2 a 5 secciones de tubos que tienen un diámetro constante.

45 La patente japonesa Nº 61-54229 describe un reactor químico para conversiones exotérmicas para formar metanol, donde dicho reactor tiene una columna de reacción vertical rellena de un material catalítico sólido granulado. Los gases requeridos para la reacción se introducen en la sección superior del reactor, y se establece un flujo descendente de los gases de reacción por el interior de la columna del reactor. El calor desprendido por la reacción es extraído de la columna por vaporización del agua alrededor de la columna, que está a temperatura de saturación. La columna de reacción consiste en varias secciones de diámetro de columna variable. En particular, el diámetro de la parte superior de la columna de reacción donde se produce una cantidad relativamente grande del calor de reacción, es comparativamente pequeño, mientras que el diámetro de la parte inferior de la columna, donde se libera menos calor de reacción, es más grande.

55 Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad actual de un aparato de reactor de flujo mejorado para utilizar un catalizador heterogéneo fijo que sea efectivo en la reducción de la magnitud de la exotermia, reduciendo la degradación térmica de la actividad catalítica y/o el fallo mecánico del catalizador/sopORTE, y evitando de este modo interrupciones en el servicio.

De manera ventajosa, tal reactor de flujo mejorado podría, mediante mayor selectividad y/o conversión de compuestos orgánicos, ayudar a mejorar la recuperación de productos de valor añadido.

Resumen de la invención

La invención hace referencia a reactores de flujo mejorados para conversiones químicas exotérmicas utilizando un catalizador heterogéneo fijo con medios para el control de la exotermia. El aparato de esta invención es para su utilización en un proceso que incluye conversiones de compuestos orgánicos en productos con valor añadido utilizando un catalizador heterogéneo selectivo.

- 5 Un aspecto de esta invención hace referencia a al menos un reactor de flujo que comprende una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor, un colector de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo a través de canales formados por material catalítico heterogéneo, dispuesto dentro de cada conducto durante la operación en una secuencia de zonas para catalizadores que tienen la misma longitud, o una longitud  
10 diferente, a lo largo de la coordenada longitudinal del conducto y dentro de cada zona transversal esencialmente uniforme del conducto medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, definiendo de este modo el volumen de la zona, y la secuencia de zonas que comprende, al menos, cuatro zonas, de modo tal que cada zona aguas abajo tiene una sección transversal y volumen mayores que la zona aguas arriba contigua, y en donde la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,30.

Generalmente, los reactores de flujo según la invención comprenden una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa de cada conducto predominantemente en contacto con un medio de transferencia de calor y provista de una entrada en comunicación de flujo con una salida para el medio de transferencia de calor.

- 20 En los reactores de flujo según la invención, la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,30, y el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos tres zonas.

- 25 En una clase de reactores de flujo según la invención, las zonas para catalizadores tienen un largo total a lo largo de la coordenada longitudinal de al menos 4 metros. Preferentemente, en tales reactores de flujo la sección transversal en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen, y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,015 y 0,100. Más preferentemente, el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos cuatro zonas.

- 30 En los reactores de flujo según la invención, las zonas para catalizadores pueden tener un largo total a lo largo de la coordenada longitudinal de al menos 3 metros. Preferentemente, en tales reactores de flujo, la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,30; y el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos tres zonas.

Los reactores de flujo de la presente invención también pueden comprender: al menos una cámara de paso en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos encapsulados de una zona aguas abajo y la pluralidad de conductos encapsulados de la zona aguas arriba anterior:

- 40 una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa la pluralidad de conductos encapsulados de cada zona predominantemente en contacto con un medio de transferencia de calor; y

la carcasa tiene una entrada en comunicación de flujo con una salida para el flujo del medio de transferencia de calor.

- 45 Un aspecto de esta invención hace referencia a un proceso que incluye conversiones químicas exotérmicas de compuestos orgánicos en productos con valor añadido utilizando un catalizador heterogéneo selectivo en, al menos, un reactor de flujo que comprende una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor, un colector de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo a través de canales formados por material catalítico heterogéneo, dispuesto dentro de cada conducto durante la operación en una secuencia de zonas que tienen la misma longitud, o una longitud diferente, a lo largo de la coordenada longitudinal del conducto y dentro de cada zona transversal esencialmente uniforme del conducto medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, definiendo de este modo el volumen de la zona, y la secuencia de zonas que comprende al menos cuatro zonas, de modo tal que cada zona aguas abajo tiene una sección transversal y volumen mayores que la zona aguas arriba contigua, y en donde la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma  
50 sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del

volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,30. Habitualmente, los reactores de flujo según la invención también comprenden una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa de cada conducto predominantemente en contacto con un medio de transferencia de calor y que tiene una entrada en comunicación de flujo con una salida para el medio de transferencia de calor.

- 5 Una clase preferente de procesos de la invención incluye las conversiones químicas exotérmicas de compuestos orgánicos en productos con valor añadido que comprenden oxidación de benceno o un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en n-butano, butano-1 y butadieno, para formar anhídrido maleico. Un proceso preferente de la invención comprende la oxidación de n-butano para formar anhídrido maleico mediante el contacto de n-butano en concentraciones bajas (menos que la concentración de inflamabilidad más baja de 1,6 moles por ciento en el aire) en un gas que contiene oxígeno con un catalizador fijo que comprende principalmente vanadio, fósforo y oxígeno. De manera ventajosa, el catalizador se mantiene a temperaturas en un rango de entre 360°C y 530°C.

- 15 En un proceso preferente de la invención la sección transversal de cada zona aguas abajo es de entre 5 por ciento y 125 por ciento mayor que la sección transversal de la zona aguas arriba continua. De manera ventajosa, el volumen de cada zona aguas abajo es de entre 5 por ciento y 125 por ciento mayor que el volumen de la sección transversal de la zona aguas arriba continua. Más preferentemente, la sección transversal de cada zona aguas abajo que tiene una sección transversal mayor que la sección transversal de la zona aguas arriba contigua es mayor en una cantidad tal que durante la operación las temperaturas de la exotermia medidas a lo largo de la línea central superan la temperatura del medio de transferencia de calor en no más de 50°C.

- 20 Para comprender mejor la presente invención, ahora se hará referencia a las realizaciones que se ilustran en más detalle y se describen a continuación a modo de ejemplos de la invención.

#### Breve descripción de los dibujos

- 25 Las figuras 1 a 5 ilustran varias variantes del diseño del reactor de flujo. En estas figuras, los conductos (es decir, tubos de reactor) que conectan el colector de admisión con el colector de salida y habitualmente rellenos con catalizadores se representan mediante las áreas sombreadas en las figuras. El área no sombreada que rodea los tubos del reactor representa el área ocupada por el medio de transferencia de calor.

La figura 1 ilustra un reactor de flujo de múltiples tubos convencional del arte previo, en donde los conductos tienen un diámetro constante.

La figura 2 ilustra un reactor de flujo de múltiples tubos, en donde cada conducto comprende una pluralidad de zonas y en donde cada zona de la entrada a la salida tiene una superficie transversal creciente.

- 30 La figura 3 ilustra un reactor de flujo de múltiples tubos, en donde cada conducto tiene una superficie transversal continuamente creciente de la entrada a la salida.

- 35 La figura 4 ilustra un reactor de flujo de múltiples tubos, que comprende una pluralidad de zonas en donde (i) todos los conductos en una zona tienen una superficie transversal constante, (ii) cada zona está conectada a la zona subsiguiente por una cámara de paso que recogerá el flujo de la zona anterior y redistribuirá el flujo de los conductos de la zona siguiente, y (iii) la superficie transversal de cada conducto en la zona varía de una zona a otra.

- 40 La figura 5 ilustra un reactor de flujo de múltiples tubos, que comprende una pluralidad de zonas en donde (i) los conductos tienen una superficie transversal constante en todas las zonas, (ii) cada zona está conectada a la zona subsiguiente por una cámara de paso que recogerá el flujo de la zona anterior y redistribuirá el flujo a los conductos de la zona siguiente, y (iii) la cantidad de conductos en cada zona varía de modo tal que la superficie transversal total de todos los conductos en cada zona varía de una zona a otra.

- 45 Los expertos en el arte comprenderán que, como el dibujo es un diagrama, otros elementos del equipo tales como condensadores, intercambiadores de calor, tambores de reflujo, recalentadores de columna, bombas, bombas de vacío, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de sobrepresión, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de nivel, tanques colectores, tanques de almacenamiento, y similares, también serán necesarios en una planta comercial. La provisión de tales artículos adicionales de equipamiento no forma parte de la presente invención y corresponde a la práctica habitual en la ingeniería química.

- 50 La invención hace referencia a un reactor catalítico, a través del cual fluyen uno o más reactantes mientras experimentan reacciones exotérmicas y conversión a, al menos, un producto, el reactor catalítico comprende una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor, y un colector de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo. Dispuesto dentro de cada conducto se encuentra un material catalítico heterogéneo

que está en contacto con el flujo de reactantes y productos de reacción durante la operación. Cada conducto comprende una secuencia de zonas que tienen la misma longitud o una longitud diferente a lo largo de la coordenada longitudinal del conducto. Cada zona tiene una sección transversal esencialmente uniforme del conducto medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, definiendo de este modo el volumen de la zona. En la secuencia de zonas, cada zona aguas abajo tiene una sección transversal diferente a la zona aguas arriba contigua. De manera habitual, tales reactores comprenden al menos dos zonas, preferentemente tres zonas. De manera preferente, la sección transversal de cada zona es mayor que la zona aguas arriba contigua. Preferentemente, cada zona aguas abajo tiene un volumen mayor que la zona aguas arriba contigua. Generalmente, los reactores de flujo según la invención también comprenden una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa de cada conducto predominantemente en contacto con el medio de transferencia de calor y provista de una entrada en comunicación de flujo con una salida para el medio de transferencia de calor.

Una realización de la invención se ilustra en la figura 2. Los reactantes y cualquier diluyente son suministrados mediante una o más líneas de alimentación **1** al colector de admisión **2**. Los reactantes y diluyentes pasan por una pluralidad de conductos **3** a un colector aguas abajo **4**. Cada conducto comprende zonas **5**, **6**, **7** y **8** de diferente sección y longitud. El medio de transferencia de calor (MTC) entra en el espacio anular **9** (es decir, el área no sombreada) que rodea al conducto a través de la línea **10** y sale a través de la línea **11**. El efluente del reactor sale a través de la línea **12**. En esta figura, los conductos que conectan el colector de admisión con el colector de salida contienen catalizadores y se representan mediante las áreas sombreadas en la figura.

Otra realización de esta invención se ilustra en la figura 3 en donde los conductos **3** son de sección transversal gradualmente creciente medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, en oposición al cambio de paso en sección transversal de la zona anterior que se muestra en la figura 2. La sección transversal gradualmente creciente de los conductos en la figura 2 es esencialmente equivalente a una cantidad infinita de zonas.

Sin embargo, otra realización de esta invención es un reactor de flujo que comprende:

(i) una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor,

(ii) un colector de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo a través de canales formados por material catalítico heterogéneo dispuesto dentro de cada conducto durante la operación,

(iii) una secuencia de zonas que comprenden al menos dos zonas, dichas zonas comprenden dichos conductos encapsulados, en donde

(a) los conductos encapsulados dentro de cada zona tienen la misma longitud o una longitud diferente a lo largo de la coordenada longitudinal de la zona,

(b) los conductos encapsulados dentro de cada zona tienen una sección transversal esencialmente uniforme medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, definiendo de este modo el volumen de la zona, y

(c) en la secuencia de zonas, el área transversal total de los conductos en cada zona aguas abajo difiere de la zona aguas arriba anterior,

(iv) al menos una cámara de paso en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos encapsulados de una zona aguas abajo y la pluralidad de conductos encapsulados de la zona aguas arriba anterior,

(v) una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa la pluralidad de conductos encapsulados de cada zona predominantemente en contacto con un medio de transferencia de calor, y

(vi) la carcasa tiene una entrada en comunicación de flujo con una salida para el flujo del medio de transferencia de calor.

Esta realización de la invención se ilustra en las figuras 4 y 5. Los reactantes y cualquier diluyente son alimentados mediante una o más líneas de alimentación **1** al colector de admisión **2**. Los reactantes y diluyentes pasan por una pluralidad de conductos **3** que contienen un catalizador en una primera zona a una primera cámara de paso **4**. Los reactantes, cualquier diluyente y cualquier producto de reacción del flujo de la zona anterior pasa de la cámara de paso **4** a través de una pluralidad de conductos **5** que contienen un catalizador en una segunda zona a una segunda cámara de paso **6**. Los reactantes, cualquier diluyente y cualquier producto de reacción de la segunda zona pasan de la cámara de paso **6** a través de una pluralidad de conductos **7** que contienen un catalizador en una tercera zona a una tercera cámara de paso **8**. Los reactantes, cualquier diluyente y cualquier producto de reacción de la tercera zona pasan de la cámara de paso **8** a través de una pluralidad de conductos **9** que contienen un catalizador en una

cuarta zona a una cuarta cámara de paso **10**. El efluente del reactor sale del reactor a través de la línea **11**. El medio de transferencia de calor ingresa al espacio anular **12** (es decir, el área no sombreada), que rodea a los conductos a través de la línea **13** y sale a través de la línea **14**. De manera opcional, los reactantes adicionales y/o diluyentes pueden introducirse en una o más de las cámaras a través de líneas **15**, **16** ó **17**. En estas figuras, los conductos que contienen un catalizador son representados por áreas sombreadas en las figuras.

En la figura 4, cada zona contiene un mismo número o un número diferente de conductos, donde la sección transversal de cada conducto se incrementa en cada zona subsiguiente. En la figura 5, la sección transversal de cada conducto individual en todas las zonas es constante, pero la cantidad de conductos varía en cada zona de modo tal que la superficie transversal total de los conductos en cada zona aguas abajo aumenta a partir de la zona aguas arriba anterior.

Esta última realización de la invención además puede realizarse en uno o más recipientes de reacción conectados en serie, de modo tal que cada recipiente de reacción comprende una o más zonas. En esta configuración, la cámara de paso comprende los colectores de recolección y distribución en la parte inferior y superior, respectivamente, de recipientes de reacción contiguos. Además, los recipientes de reacción podrían operarse con bucles de enfriamiento individuales o en común (es decir, la trayectoria de flujo del medio de transferencia de calor). Un "bucle de enfriamiento individual" comprende una trayectoria de flujo para el medio de transferencia de calor que pasa sólo a través de un recipiente de reacción. En cambio, un "bucle de enfriamiento común" comprende una trayectoria de flujo para el medio de transferencia de calor, que pasa a través de más de un recipiente de reacción.

Un factor fundamental en el diseño y utilización de los reactores de flujo descritos en la presente patente, es controlar el tiempo de residencia de los reactantes en cada zona mediante la variación de la superficie transversal y el largo de cada zona (variando de este modo el volumen de cada zona) de modo tal que el calor generado durante la reacción o reacciones exotérmicas que ocurren en los conductos en cada zona no exceda la cantidad de calor que puede ser transferida a y extraída del medio de transferencia de calor en el espacio anular que rodea los conductos. Los reactores de flujo diseñados y operados en este modo esencialmente "controlan" el grado de reacción que ocurre en cada zona hasta el punto que es posible evitar la formación de "puntos calientes", "reacciones descontroladas" y/o inestabilidad del reactor.

Como se ilustra en las figuras, la sección transversal total de los conductos aumenta de la zona aguas arriba anterior. Sin embargo, esta invención también contempla diseños de reactor en donde la sección transversal final de los conductos en una zona dada disminuye con respecto a la zona anterior aguas arriba.

De manera ventajosa, en reactores de flujo según la invención, la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen, y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,50. Preferentemente, el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos tres zonas.

En una clase de reactores de flujo según la invención, las zonas para catalizadores tienen un largo total a lo largo de la coordenada longitudinal de al menos 4 metros. Preferentemente, en tales reactores de flujo la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,015 y 0,100. Más preferentemente, el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos tres zonas.

En otra clase de reactores de flujo según la invención, las zonas para catalizadores tienen un largo total a lo largo de la coordenada longitudinal de al menos 3 metros. Preferentemente, en tales reactores de flujo la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen, y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,201 y 0,30. Más preferentemente, el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos tres zonas.

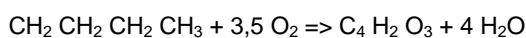
En general, en reactores de lecho fijo de múltiples tubos, el gas de reacción pasa a través de los tubos, mientras un medio de transferencia de calor o refrigerante apropiado en el exterior de los tubos extrae el calor de la reacción. El diámetro del tubo habitualmente es de 3 a 5 centímetros; dado que diámetros mayores pueden dar una superficie insuficiente para la extracción de calor y, en consecuencia, podría haber temperaturas de punto caliente excesivas en el centro del tubo. Las longitudes habituales de los tubos alcanzan los 20 metros, sin embargo, la longitud de los tubos puede limitarse a 15 metros o menos; ya que tubos más largos pueden producir una caída de presión alta inaceptable.

Con todos los reactores de lecho fijo de múltiples tubos, el flujo uniforme a través de los tubos es importante para alcanzar un óptimo rendimiento. El flujo uniforme es especialmente importante para los reactores exotérmicos. Si el

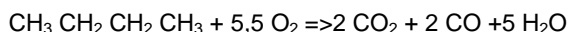


flujo es más lento a través de algunos tubos, la extracción de calor se ve perjudicada, y la elevación de temperatura local puede llevar a una producción excesiva de productos derivados no deseados, por ejemplo, óxidos de carbono, en dichos tubos. Si el flujo a través de los tubos es más rápido que la media, el tiempo de residencia reducido lleva a conversiones inferiores de reactantes en dichos tubos. La tasa de flujo depende de la resistencia en los tubos, que se determina en gran medida por la densidad envasada del catalizador. Se han desarrollado procedimientos para cargar gránulos de catalizador de manera uniforme, con mínima rotura y formación de polvo. Algunos operadores utilizan bolsas pre-pesadas de catalizadores que vacían de a una en los tubos. Independientemente del método de carga, el flujo a través de cada tubo debe medirse midiendo la caída de presión bajo condiciones estándares. Los tubos cuya caída de presión es estadísticamente inferior o superior a la media deben vaciarse y volver a llenarse.

Esta invención también comprende un proceso para la oxidación de benceno o hidrocarburos que contiene cuatro átomos de carbono tales como n-butano, butano-1 y butadieno a anhídrido maleico utilizando al menos un reactor de oxidación que comprende una pluralidad de conductos encapsulados según la invención. El ácido maleico, ácido cis-butendiol y ácido fumárico, ácido trans-butendioico son ejemplos importantes de ácidos dicarboxílicos insaturados. De manera preferente, el anhídrido maleico es producido mediante oxidación catalítica de n-butano según la simple ecuación química:



La reacción secundaria principal es la oxidación de n-butano a óxidos de carbono:



Mientras la proporción de monóxido de carbono y dióxido de carbono es como se muestra 1:1, obviamente la proporción depende del catalizador y condiciones de reacción. Se sabe que ambas reacciones son sumamente exotérmicas.

La selección de catalizador depende en algún punto de la alimentación de hidrocarburo particular. Para una alimentación de benceno, se prefiere un catalizador que comprende principalmente molibdeno, vanadio y oxígeno para obtener mejores resultados, pero para n-butano, se prefiere un catalizador que contiene principalmente fósforo, vanadio y oxígeno para obtener mejores resultados. Con una alimentación de hidrocarburo insaturado que contiene aproximadamente cuatro átomos de carbono, es probable que un catalizador que comprende principalmente tungsteno, fósforo y oxígeno produzca mejores resultados.

Generalmente, el contacto del hidrocarburo en presencia del oxígeno con el catalizador se realiza a temperaturas en un rango de 360°C a 530°C, pero preferentemente no más de 450°C. La oxidación de n-butano para formar anhídrido maleico puede lograrse mediante el contacto de n-butano en baja concentración en oxígeno con el catalizador descrito. El aire es totalmente satisfactorio como fuente de oxígeno, pero pueden emplearse mezclas sintéticas de oxígeno y gases diluyentes tales como nitrógeno. Puede utilizarse aire enriquecido con oxígeno.

La corriente gaseosa de alimentación a los reactores de oxidación normalmente contendrán aire y de 0,2 a 1,7 moles por ciento del hidrocarburo tal como benceno, butano, buteno o butadieno. 0,8 a 1,5 moles por ciento del hidrocarburo es satisfactorio para el óptimo rendimiento de anhídrido maleico para el proceso de esta invención. Aunque pueden emplearse concentraciones mayores, puede haber riesgos de explosiones. Concentraciones inferiores de la carga de alimentación de hidrocarburo, menos de aproximadamente el uno por ciento, por supuesto, reducirán el rendimiento total obtenido en tasas de flujo equivalente y, por lo tanto, normalmente no se emplean por razones económicas. La tasa de flujo de la corriente gaseosa a través del reactor puede variar dentro de amplios límites, pero el rango de operaciones preferente se encuentra en una tasa de 100 a 4000cc de la alimentación por cc de catalizador por hora y más preferentemente de 1000 a 2400 cc de alimentación por cc de catalizador por hora. Tasas de flujo más bajas hacen que el proceso de oxidación de butano no sea económico. Un catalizador sería efectivo a tasas de flujo de 1200 a 2400 cc de alimentación de hidrocarburo por cc de catalizador por hora. Hay catalizadores prometedores pero cuando se someten a la velocidad espacial horario designada anterior muestran rendimientos muy bajos. La cantidad de agua agregada es de 1000 a 40.000 partes por millón en peso de la corriente de gas de alimentación del reactor. La cantidad de agua agregada es de 5000 a 35.000 partes por millón en peso de la corriente de gas de alimentación del reactor. Los tiempos de residencia de la corriente de gas normalmente serán inferiores a aproximadamente cuatro segundos, más preferentemente menos de aproximadamente un segundo, y menos hasta una tasa donde se obtienen operaciones menos eficientes. Las tasas de flujo y tiempos de residencia se calculan a condiciones estándares de 760mm de mercurio y a 0°C.

Una variedad de reactores son útiles y los reactores de tipo de intercambiador de calor de múltiples tubos son bastantes satisfactorios. Los tubos de tales reactores pueden variar en diámetro de aproximadamente un cuarto de pulgada a aproximadamente tres pulgadas, y la longitud puede variar de aproximadamente tres a aproximadamente diez o más pies. La reacción de oxidación es una reacción exotérmica y, por lo tanto, debe mantenerse un control relativamente estrecho de las temperaturas de reacción. Es deseable tener la superficie de los reactores a una

temperatura relativamente constante y se necesita algún medio para conducir el calor de los reactores, tal como plomo y similares, pero se ha encontrado que los baños de sal eutécticos son completamente satisfactorios. Tal baño de sal es una mezcla a temperatura constante eutéctica de nitrato de sodio, nitrito de sodio y nitrato de potasio. Un método adicional de control de temperatura es utilizar un reactor de bloque con metales por medio del cual los metales que rodean el tubo actúan como un cuerpo que regula temperatura. Como reconocerá un experto en el arte, el medio de intercambio de calor puede mantenerse a la temperatura apropiada mediante intercambiadores de calor y similares. El reactor o tubos de reacción pueden ser de hierro, acero inoxidable, acero al carbono, níquel, tubos de vidrio tales como Vycor y similares. Tanto los tubos de acero al carbono como los de níquel tienen una vida útil larga bajo las condiciones de la reacción descritas en la presente. Normalmente, los reactores contienen una zona de precalentamiento que contiene un material inerte tal como gránulos de un cuarto de pulgada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alundum™), bolas inertes de cerámica, bolas de níquel, o trozos y similares presentes en aproximadamente la mitad o un décimo del volumen del catalizador activo presente.

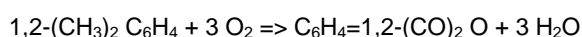
La temperatura de reacción puede variar dentro de ciertos límites, pero normalmente la reacción debería conducirse a una temperatura dentro de un rango un tanto crítico. La reacción de oxidación es exotérmica y una vez que la reacción está en proceso, el principal propósito del baño de sal u otro medio es conducir el calor lejos de las paredes del reactor y controlar la reacción. Normalmente se obtienen mejores operaciones cuando la temperatura de reacción empleada no es más de 10 a 30°C superior a la temperatura del baño de sal. La temperatura del reactor también dependerá hasta un punto del tamaño del reactor y la concentración de carga de alimentación de hidrocarburo.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica, súper atmosférica o inferior a la presión atmosférica. Habitualmente, la reacción se realiza a presión súper atmosférica de modo tal que la presión de salida será al menos apenas mayor que la presión ambiente para asegurar un flujo positivo del reactor. La presión de los gases inertes debe ser lo suficientemente mayor para superar la caída de presión a través del reactor.

El anhídrido maleico puede recuperarse de diferentes formas conocidas por los expertos en el arte. Por ejemplo, la recuperación puede mediante condensación directa o absorción en un medio adecuado, con operación específica y purificación del anhídrido maleico.

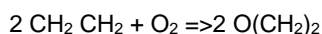
Los siguientes ejemplos servirán para proporcionar una mayor comprensión de la invención, pero debe entenderse que estos ejemplos se proporcionan sólo con fines ilustrativos y no deben interpretarse como limitativos de la invención en modo alguno.

Esta invención incluye procesos para la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico utilizando al menos un reactor de oxidación que comprenden una pluralidad de conductos encapsulados según la invención. De manera preferente, el anhídrido ftálico es producido mediante oxidación catalítica de o-xileno a de 350°C a 400°C con un catalizador sólido como un catalizador de oxígeno vanadio-titanio según la siguiente ecuación química simple:

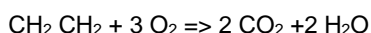


La reacción secundaria principal es la oxidación completa de o-xileno. Se sabe que estas reacciones de oxidación son sumamente exotérmicas.

Esta invención también comprende un proceso para la oxidación de etileno a óxido de etileno utilizando al menos un reactor de oxidación que comprenden una pluralidad de conductos encapsulados según la invención. De manera preferente, el óxido de etileno se produce mediante oxidación de etileno con plata con el soporte de un portador de sílice junto con óxido de aluminio según la ecuación química simple:



La reacción secundaria principal es la oxidación completa de etileno.



Se sabe que ambas reacciones son sumamente exotérmicas.

Mientras las condiciones para la oxidación de etileno a óxido de etileno incluyen temperaturas que no superan los 250°C, el calor de la reacción habitualmente se extrae hirviendo agua en el exterior de los tubos. A temperaturas de reacción que exceden los 250°C, el refrigerante líquido que hierve fuera de los tubos es un hidrocarburo.

A medida que se forma, el vapor sale de la carcasa del reactor y se condensa en el exterior (de este modo generando vapor de condensación). El refrigerante líquido vuelve a la carcasa del reactor, preferentemente por gravedad, para evitar confiar en una bomba que podría fallar. La ventaja principal de utilizar una fracción de refinería

de alta ebullición en el rango del queroseno es que la presión en el lateral de la carcasa del reactor es inferior a 300kPa (3bar). La desventaja es que el refrigerante es inflamable.

5 La temperatura en los tubos del reactor se mantiene al nivel deseado mediante al ajuste automático de la presión del refrigerante de alta ebullición en el exterior de los tubos. La mezcla turbulenta del refrigerante se requiere para minimizar variaciones radiales en la temperatura del reactor y para proporcionar un alto coeficiente de transferencia de calor. Sin embargo, la temperatura no es uniforme por toda la longitud de los tubos: Cerca de la parte superior de los tubos, la temperatura se eleva rápidamente (el "punto caliente"), después baja otra vez a una temperatura casi uniforme en finalmente 60-65 por ciento del largo del tubo.

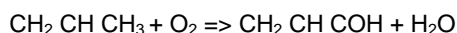
10 Evitar una temperatura que sea demasiado alta en el punto caliente es importante: las altas temperaturas causan baja selectividad al óxido de etileno porque gran parte del etileno se quema a dióxido de carbono y agua. Además, el calor exotérmico de la reacción es mucho más alto para la formación de dióxido de carbono y puede exceder la capacidad de extracción de calor local del refrigerante (una "reacción descontrolada"). Debe evitarse esta reacción de aceleración.

15 La presión del reactor puede variar de 100kPa (1) a300kPa (30bar) pero habitualmente es de 500kPa (15) a 2500kPa (25 bar). La presión se selecciona teniendo en cuenta la seguridad, manejo, equipos y otras consideraciones prácticas. Presiones más altas permiten la utilización de equipo más pequeño para manejar una tasa de producción dada. Sin embargo, la envolvente límite inflamable se expande a presiones más altas, reduciendo de este modo las opciones de diseño para seleccionar un punto operativo que se extraiga lo suficiente de la región operativa no segura.

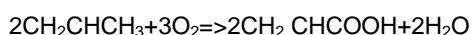
20 Habitualmente la velocidad gas horario se encuentra en un rango de 2500 a 7000 hr<sup>-1</sup>. La velocidad espacial por hora (GHSV, por sus siglas en inglés) es el volumen de gas (medido en condiciones estándares) que pasa a través de cada volumen de lecho de catalizador por hora.

25 Esta invención también comprende un proceso para la preparación de ácido acrílico mediante la oxidación de propileno, utilizando al menos un reactor de oxidación que comprende una pluralidad de conductos encapsulados según la invención. Habitualmente, la oxidación catalítica en fase de vapor del propileno se realiza en dos etapas, es decir, la oxidación del propileno a acroleína y ácido acrílico, y la oxidación de acroleína a ácido acrílico.

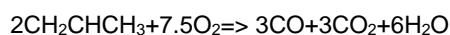
En la primera etapa de la oxidación catalítica, el propileno se hace reaccionar según los siguientes equipos químicos simples:



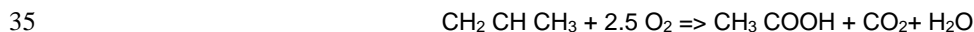
30 y



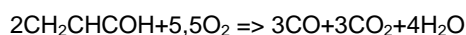
Las reacciones secundarias principales son la oxidación de propileno a óxidos de carbono:



y la formación de ácido acético:



La reacción principal en la segunda oxidación, acroleína a ácido acrílico, se muestra a continuación



Se sabe que estas reacciones de oxidación son sumamente exotérmicas.

40 En general, los procesos de la invención se dividen en una sección de oxidación y una sección de purificación. En la sección de oxidación, el propileno se oxida de manera catalítica con aire a acroleína (principalmente) en la primera etapa, y a ácido acrílico mediante más oxidación con aire de la mezcla intermedia en la segunda etapa. Una o ambas reacciones de oxidación se realizan en al menos un reactor de oxidación de lecho fijo que comprende una pluralidad de conductos encapsulados según la invención. En la sección de purificación, el efluente de reactor gaseoso se enfría mediante contacto directo con agua, y el ácido acrílico es absorbido por el agua. La solución de  
45 ácido acrílico acuosa azeotrópicamente destilada con, por ejemplo, metil isobutil cetona, que forma un azeótropo con

agua y después extrae el agua de la corriente de producto. De manera beneficiosa, el ácido acrílico crudo es purificado en un sistema de dos columnas continuo para eliminar los extremos ligeros y pesados.

5 Según una realización de la invención, el propileno líquido (95 por ciento en peso de propileno y 5 por ciento en peso de propano), almacenado bajo presión, se vaporiza y mezcla con aire caliente comprimido. De manera ventajosa, el vapor a presión elevada hasta 1732kPa (250 psi) se utiliza como diluyente en el proceso de alimentación para una mejor operación del reactor. La mezcla para la alimentación puede precalentarse antes de entrar en uno o más reactores de oxidación en la primera etapa. Los tubos tienen un catalizador de oxidación sólido, por ejemplo, una sal fundida de catalizador de óxido con mezcla de molibdeno-bismuto-tungsteno en el lateral de la carcasa actúa como un refrigerante, que se utiliza para generar el vapor de media presión en refrigerantes de baño de sales.

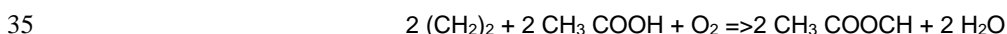
10 Habitualmente, la caída de presión por los tubos del reactor es inferior a 138kPa (20 psi), preferentemente inferior a 69kPa (10 psi). Los efluentes de cada uno de los reactores de oxidación de primera etapa se mezclan con aire caliente comprimido adicional y vapor de media presión. La mezcla es precalentada a la temperatura de reacción antes de que entre en los reactores de oxidación de la segunda etapa, donde la acroleína se oxida a ácido acrílico.

15 De manera preferente, los reactores de oxidación de segunda etapa también son de diseño de carcasa y tubos y comprenden una pluralidad de conductos encapsulados según la invención, con un catalizador de óxido con mezcla de molibdeno-vanadio en los tubos y sal fundida en la carcasa. La sal fundida se utiliza para generar vapor de media presión en enfriadores de baños de sal. Habitualmente, la caída de presión por los tubos del reactor es inferior a 130kPa (20 psi), preferentemente inferior a 69kPa (10 psi).

20 Las corrientes de producto gaseoso de cada uno de los reactores de oxidación de la segunda etapa se alimentan a una unidad de absorción y enfriamiento cerca de la parte inferior de la unidad de absorción. Se utiliza agua para enfriar la mezcla del producto y absorber el ácido acrílico, acroleína sin reaccionar, ácido acético y otros productos derivados no volátiles. Gases tales como CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vapor, propano y propileno sin reaccionar salen de la parte superior de la unidad de absorción.

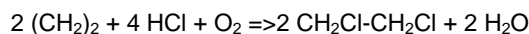
25 La solución gaseosa de ácido acrílico que deja la parte inferior de la unidad de absorción y enfriamiento se enfría y recicla parcialmente a la parte superior de la columna mientras se agrega el inhibidor de polimerización A absorbente líquido, tal como hidroquinona, al sistema a través de la corriente absorbente reciclada. El producto acuoso, que habitualmente contiene aproximadamente 40 por ciento en peso de ácido acrílico, entra en la sección de purificación del proceso mientras se realiza el proceso de alimentación a la columna de destilación azeotrópica.

30 En otra realización, esta invención incluye procesos para la oxiacetilación de etileno para producir monómero de acetato de vinilo utilizando al menos un reactor de oxidación que comprende una pluralidad de conductos encapsulados según la invención. De manera preferente, el monómero de acetato de vinilo se produce mediante oxiacetilación catalítica de etileno a temperaturas de entre 150°C y 200°C con un catalizador sólido, tal como un soporte de sílice impregnado con catalizador de paladio-oro con acetato de potasio según la siguiente ecuación química simple:



La reacción secundaria principal es la oxidación completa de reactantes. Se sabe que estas reacciones de oxidación son sumamente exotérmicas.

40 En otra realización, esta invención incluye procesos para la oxidación de etileno para producir dicloruro de etileno (1,2-dicloroetano) utilizando al menos un reactor de oxidación que comprende una pluralidad de conductos encapsulados según la invención. De manera preferente, el dicloruro de etileno se produce mediante oxiclорinación de etileno en la fase de gas a de 200°C a 250°C con un catalizador sólido, por ejemplo, cloruro de cobre con o sin otros ingredientes activos, impregnados en un soporte poroso tal como alúmina, alúmina-sílice, o tierra de diatomeas, preferentemente alúmina, según la siguiente ecuación química simple:



45 Entre los aditivos, los cloruros metálicos alcalinos son los más útiles preferentemente cloruros de potasio, litio o sodio (KCl, LiCl o NaCl). La reacción secundaria principal es la oxidación completa de reactantes. Se sabe que estas reacciones de oxidación son sumamente exotérmicas.

50 En vista de las características y ventajas del método y aparato para conversiones químicas exotérmicas de compuestos orgánicos en productos con valor añadido según esta invención en comparación con otros reactores de flujo propuestos con anterioridad y/o empleados para el control de la exotermia en procesos de fase de vapor utilizando un catalizador heterogéneo fijo, se proporcionan los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

El programa de prueba evaluó cada configuración de tubo de reactor para las conversiones químicas sumamente exotérmicas en la elaboración de anhídrido maleico mediante la oxidación de n-butano. En el ejemplo, los términos "conversión", "selectividad" y "rendimiento" se definen como sigue a continuación:

5 
$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{moles de n-butano consumidos}}{\text{moles de n-butano en alimentación}} \times 100$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{moles de anhídrido maleico consumidos}}{\text{moles de n-butano consumidos}} \times 100$$

10 
$$\text{Rendimiento (\% en peso)} = [\text{Conversión (\%)}] \times [\text{Selectividad (\%)}] \times 169$$

15 Las siguientes demostraciones emplearon un reactor de flujo en escala piloto que contenía un catalizador heterogéneo fijo para la oxidación de fase de vapor continua de n-butano con aire. El sistema de escala piloto incluía un tubo de reactor de 121,42cm (48 pulgadas), que fue inmerso en un medio de transferencia de calor que comprendía sal fundida. El tubo de reactor estaba equipado con un termopozo axial de 0,32cm (1/8 pulgada) que permitía la determinación del perfil de temperatura del lecho del catalizador a lo largo de la coordenada axial. En cada ejemplo, se cargó una cantidad adecuada de catalizador comercial fresco, es decir un catalizador de vanadio-fósforo-molibdeno-oxígeno, al tubo del reactor.

**Ejemplo comparativo A**

20 En este ejemplo el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para evaluar un reactor de referencia cilíndrico que tiene una sección transversal uniforme de 5,07 cm<sup>2</sup> medida en un plano perpendicular a la línea central y un volumen de zona catalizadora de aproximadamente 618cm<sup>3</sup>. La concentración de butano en la alimentación fue de 1,5 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 419°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 65 por ciento en peso después de que el catalizador se hubiera activado completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador a lo largo de la coordenada axial exhibió un máximo de 471°C.

**Ejemplo 1**

30 En este ejemplo el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para demostrar un reactor que tiene un volumen para catalizador de aproximadamente 613cm<sup>3</sup> distribuido según la invención en cuatro zonas cilíndricas contiguas como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Zona de catalizador	cm	Largo del tubo	cm	D.I. del tubo	Fracción del largo axial	Porcentaje de volumen total de catalizador	Factor geométrico $\times 10^2$
I	35,56	(14 pulgadas)	2,06	(0,81 pulgadas)	0,2917	19,28	7,37
II	30,48	(12 pulgadas)	2,21	(0,87 pulgadas)	0,2500	19,07	9,23
III	30,48	(12 pulgadas)	2,49	(0,98 pulgadas)	0,2500	24,29	10,42
IV	25,40	(10 pulgadas)	3,38	(1,33 pulgadas)	0,2083	37,36	16,99

La concentración de butano en la alimentación fue de 1,5 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 395°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 91 por ciento en peso después de que el catalizador se activó completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador exhibió un máximo de 446°C.

**Ejemplo 2**

En este ejemplo el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para demostrar un reactor que tiene un volumen para catalizador de aproximadamente 620cm<sup>3</sup> distribuido según la invención en cuatro zonas cilíndricas continuas como se muestra en la Tabla II.

Tabla II

Zona de catalizador	cm	Largo del tubo	cm	D.I. del tubo	Fracción del largo axial	Porcentaje de volumen total de catalizador	Factor geométrico $\times 10^2$
I	35,56	(14 pulgadas)	2,06	(0,87 pulgadas)	0,2917	19,28	7,37
II	35,56	(14 pulgadas)	2,21	(0,87 pulgadas)	0,2917	22,01	7,91
III	35,56	(14 pulgadas)	2,84	(1,12 pulgadas)	0,2917	36,74	10,22
IV	15,24	(6 pulgadas)	3,38	(1,33 pulgadas)	0,1250	22,18	28,31

La concentración de butano en la alimentación fue de 1,5 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 389°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 90 por ciento en peso después de que el catalizador se activó completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador exhibió un máximo de 426°C.

**Ejemplo 3**

En este ejemplo el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para demostrar un reactor que tiene un volumen para catalizador de aproximadamente 618cm<sup>3</sup> distribuido según la invención en cuatro zonas cilíndricas contiguas como se muestra en la Tabla III.

Tabla III

Zona de catalizador	cm	Largo del tubo	cm	D.I. del tubo	Fracción del largo axial	Porcentaje de volumen total de catalizador	Factor geométrico $\times 10^2$
I	30,48	(12 pulgadas)	1,88	(0,74 pulgadas)	0,2500	14,64	7,91
II	30,48	(12 pulgadas)	2,21	(0,87 pulgadas)	0,2600	18,98	9,23
III	33,02	(13 pulgadas)	2,04	(1,12 pulgadas)	0,2708	26,19	9,62
IV	27,14	(11 pulgadas)	3,38	(1,33 pulgadas)	0,2292	40,19	15,44

La concentración de butano en la alimentación fue de 1,5 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 384°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 89 por ciento en peso después de que el catalizador se activó completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador exhibió un máximo de 455°C.

**Ejemplo 4**

En este ejemplo, el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para demostrar un reactor que tiene un volumen para catalizador de aproximadamente 620 cm<sup>3</sup> distribuido según la invención en cuatro zonas cilíndricas contiguas como se muestra en la Tabla IV.

Tabla IV

Zona de catalizador	cm	Largo del tubo	cm	D.I. del tubo	Fracción del largo axial	Porcentaje de volumen total de catalizador	Factor geométrico $\times 10^2$
I	35,56	(14 pulgadas)	2,06	(0,81 pulgadas)	0,2917	19,08	7,37
II	35,53	(14 pulgadas)	2,21	(0,87 pulgadas)	0,2917	22,01	7,91
III	35,56	(14 pulgadas)	2,89	(1,12 pulgadas)	0,2916	36,74	10,22
IV	35,56	(14 pulgadas)	3,38	(1,33 pulgadas)	0,1250	22,18	28,31

La concentración de butano en la alimentación fue de 2,0 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 383°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 81 por ciento en peso después de que el catalizador se activó completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador exhibió un máximo de 446°C.

**Ejemplo comparativo B**

En este ejemplo, el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para demostrar un reactor que tiene un volumen para catalizador de aproximadamente 617 cm<sup>3</sup> distribuido en cuatro zonas cilíndricas contiguas como se muestra en la Tabla V.

Tabla V

Zona de catalizador	cm	Largo del tubo	cm	D.I. del tubo	Fracción del largo axial	Porcentaje de volumen total de catalizador	Factor geométrico $\times 10^2$
I	15,24	(6 pulgadas)	2,49	(0,98 pulgadas)	0,1250	12,07	20,83
II	38,10	(15 pulgadas)	2,21	(0,87 pulgadas)	0,3125	23,67	7,39
III	27,94	(11 pulgadas)	2,49	(0,98 pulgadas)	0,2292	22,11	11,37
IV	40,64	(16 pulgadas)	2,84	(1,12 pulgadas)	0,3333	42,15	8,94

5 La concentración de butano en la alimentación fue de 1,5 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 384°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 79 por ciento en peso después de que el catalizador se activó completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador exhibió un máximo de 471°C.

10 Las siguientes demostraciones emplearon un modelo a escala de un reactor de flujo comercial que contenía un catalizador heterogéneo fijo para la oxidación de fase de vapor continua de n-butano con aire. El sistema de modelo de escala incluía un tubo de reactor de 4,6 metros que fue inmerso en un medio de transferencia de calor que comprendía sal fundida. El tubo de reactor estaba equipado con un termopozo axial que permitía la determinación del perfil de temperatura del lecho del catalizador a lo largo de la coordenada axial. En cada ejemplo, se cargó una cantidad adecuada de catalizador comercial fresco, es decir un catalizador de vanadio-fósforo oxígeno, al tubo del reactor.

**Ejemplo comparativo C**

15 En este ejemplo el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para evaluar un reactor de referencia cilíndrico que tiene una sección transversal uniforme en un plano perpendicular a la línea central y una zona catalizadora de aproximadamente 2,012 cm<sup>3</sup>. La concentración de butano en la alimentación fue de 1,7 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 413°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 77 por ciento en peso después de que el catalizador se activó completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador a lo largo de la coordenada axial exhibió un máximo de 491°C.

20 **Ejemplo 6**

En este ejemplo, el programa de prueba descrito con anterioridad se utilizó para demostrar un reactor que tiene un volumen para catalizador de aproximadamente 617 cm<sup>3</sup> distribuido según la invención en cuatro zonas cilíndricas contiguas como se muestra en la Tabla V.



Tabla VI

Zona de catalizador	cm	Largo del tubo	cm	D.I. del tubo	Fracción del largo axial	Porcentaje de volumen total de catalizador	Factor geométrico $\times 10^2$
I	144,30	(45 pulgadas)	2,06	(0,81 pulgadas)	0,2486	15,75	2,69
II	142,24	(58 pulgadas)	2,21	(0,87 pulgadas)	0,3094	22,02	2,27
III	142,24	(58 pulgadas)	2,44	(1,12 pulgadas)	0,3094	38,16	2,77
IV	60,94	(24 pulgadas)	3,38	(1,33 pulgadas)	0,1328	24,07	7,49

La concentración de butano en la alimentación fue de 1,7 moles por ciento. A 2000 VHSV en la zona catalizadora y una temperatura de sal fundida de 396°C, el rendimiento de anhídrido maleico fue del 96 por ciento en peso después de que el catalizador se activó completamente. El perfil de temperatura del lecho de catalizador exhibió un máximo de 429°C.

5

Para los fines de la presente invención, el término "predominantemente" se define como más de aproximadamente cincuenta por ciento. "Sustancialmente" se define como que ocurre con la suficiente frecuencia o está presente en tales proporciones que afecta de manera perceptible las propiedades macroscópicas de un sistema o compuesto asociado. Donde la frecuencia o proporciones para tal impacto no están claras, sustancialmente debe considerarse como aproximadamente diez por ciento o más. "Esencialmente" se define como absolutamente, salvo que se permiten pequeñas variaciones y un resultado final que tienen un efecto insignificante en las propiedades macroscópicas, habitualmente no más de alrededor del uno por ciento.

10

15

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Reactor de flujo que comprende una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor, un colector de distribución de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo a través de canales formados por material catalítico heterogéneo dispuesto dentro de cada conducto durante la operación en una secuencia de zonas para catalizadores que tienen la misma longitud o una longitud diferente a lo largo de la coordenada longitudinal del conducto, y dentro de cada zona una sección transversal esencialmente uniforme del conducto medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, definiendo de este modo el volumen de la zona, y la secuencia de zonas que comprende, al menos, cuatro zonas, de modo tal que cada zona aguas abajo tiene una sección transversal y volumen mayores que la zona aguas arriba contigua, y en donde la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,30, y en donde además el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos cuatro zonas.
- 15 **2.** Reactor de flujo según la reivindicación 1, que además comprende una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa de cada conducto predominantemente en contacto con un medio de transferencia de calor y provista de una entrada en comunicación de flujo con una salida para el medio de transferencia de calor.
- 20 **3.** Reactor de flujo según la reivindicación 1 ó 2, en donde la sección transversal y la longitud de cada zona tienen un tamaño tal que el calor generado durante las reacciones exotérmicas que ocurren dentro de los conductos de la zona no excede la cantidad de calor que puede transferirse a y extraerse mediante el medio de transferencia de calor que rodea los conductos.
- 25 **4.** Reactor de flujo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las zonas para catalizadores tienen un largo total de menos de 3 metros, y además en donde la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,30, y en donde el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos tres zonas.
- 30 **5.** Reactor de flujo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las zonas para catalizadores tienen un largo total a lo largo de la coordenada longitudinal de al menos 4 metros.
- 35 **6.** Reactor de flujo según la reivindicación 4, en donde la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,015 y 0,100.
- 7.** Reactor de flujo según la reivindicación 6, en donde el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende al menos cuatro zonas.
- 40 **8.** Reactor de flujo según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en donde el reactor de flujo además comprende:
  - (i) al menos una cámara de paso en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos encapsulados de una zona aguas abajo y la pluralidad de conductos encapsulados de la zona aguas arriba anterior,
  - (ii) una carcasa adaptada para mantener durante la operación la superficie externa de la pluralidad de conductos encapsulados de cada zona predominantemente en contacto con un medio de transferencia de calor, y
  - (iii) la carcasa que tiene una entrada en comunicación de flujo con una salida para el flujo del medio de transferencia de calor.
- 45 **9.** Reactor de flujo según la reivindicación 8, en donde al menos una cámara de paso tiene una entrada en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos encapsulados de una zona aguas abajo.
- 50 **10.** Proceso que incluye conversiones químicas exotérmicas de compuestos orgánicos a productos con valor añadido utilizando un catalizador heterogéneo selectivo en, al menos, un reactor de flujo que comprende una pluralidad de conductos encapsulados, cada uno de los cuales tiene una superficie externa dispuesta para el contacto con un medio de transferencia de calor, un colector de distribución de admisión adaptado para la comunicación de flujo con un colector aguas abajo a través de canales formados por material catalítico heterogéneo dispuesto dentro de cada conducto durante la operación en una secuencia de zonas que tienen la misma longitud o una longitud diferente a lo largo de la coordenada longitudinal del conducto y dentro de cada zona transversal

- 5 esencialmente uniforme del conducto medida en un plano perpendicular a la coordenada longitudinal, definiendo de este modo el volumen de la zona, y la secuencia de zonas que comprende al menos cuatro zonas, de modo tal que cada zona aguas abajo tiene una sección transversal y volumen mayores que la zona aguas arriba contigua, y en donde la sección transversal del conducto en cada zona tiene una forma sustancialmente circular, con un diámetro tal que el diámetro elevado a la tercera potencia es igual al producto del volumen y un factor geométrico que tiene valores en un rango de entre 0,01 y 0,30, y en donde el factor geométrico de cada zona aguas abajo es mayor que la zona aguas arriba contigua para la secuencia de zonas que comprende, al menos, cuatro zonas.
- 10 **11.** Proceso según la reivindicación 10, en donde las conversiones químicas exotérmicas de compuestos orgánicos en productos con valor añadido comprenden oxidación de benceno o un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en n-butano, butano-1 y butadieno, para formar anhídrido maleico.
- 12.** Proceso según la reivindicación 10, en donde las conversiones químicas exotérmicas de compuestos orgánicos en productos con valor añadido comprenden la oxidación de n-butano para formar anhídrido maleico mediante el contacto de n-butano en concentraciones bajas en un gas que contiene oxígeno con un catalizador fijo que comprende principalmente tungsteno, fósforo y oxígeno.
- 15 **13.** Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a12 en donde el catalizador se mantiene a una temperatura que oscila entre 360°C y 530°C.
- 20 **14.** Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 en donde la sección transversal de cada zona aguas abajo que tiene una sección transversal mayor que la sección transversal de la zona aguas arriba contigua es mayor, en una cantidad tal que durante la operación las temperaturas de la exotermia medidas a lo largo de la línea central superan la temperatura del medio de transferencia de calor en no más de 50°C.
- 15.** Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, realizado en un reactor de flujo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

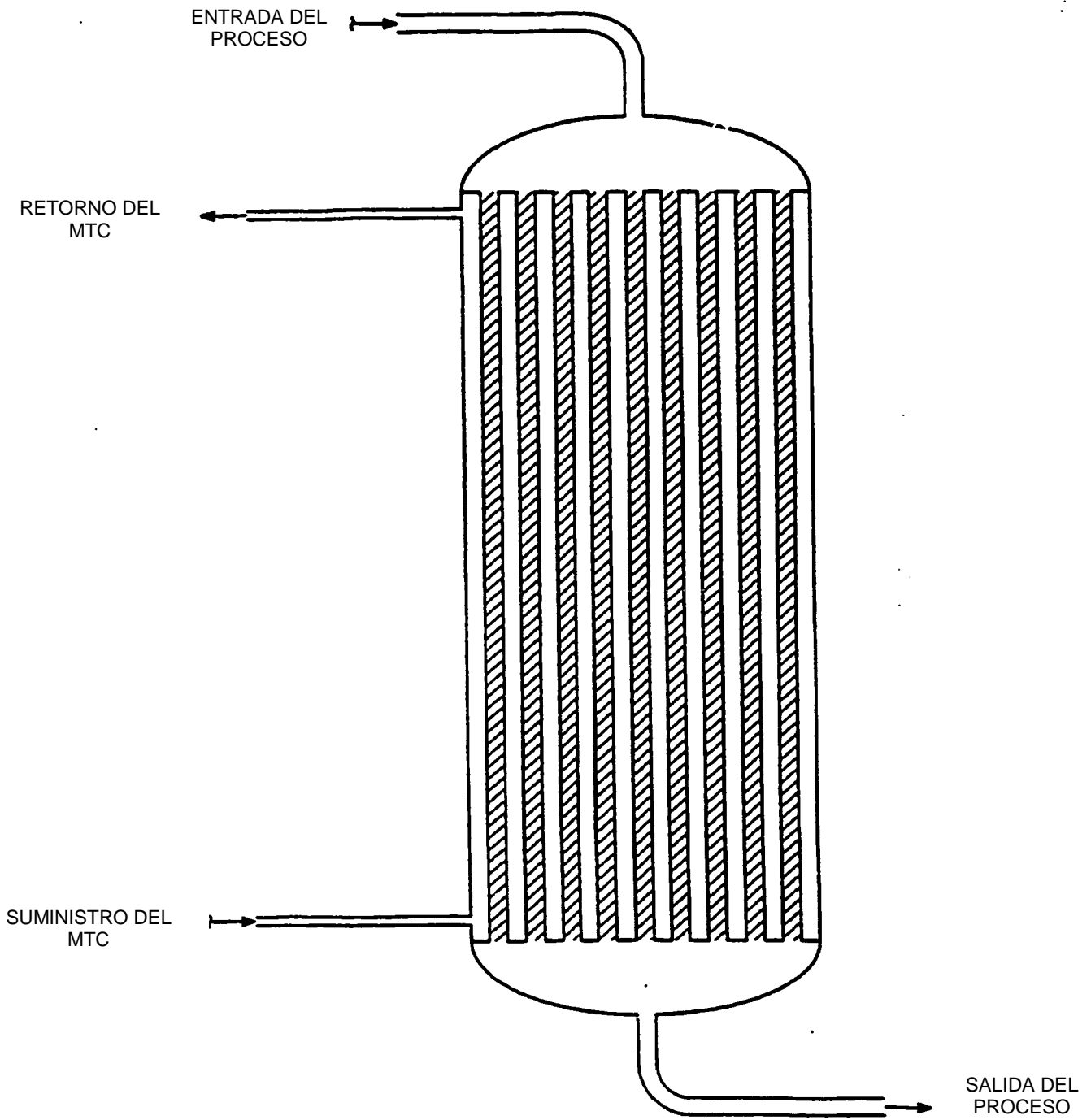


FIGURA 1

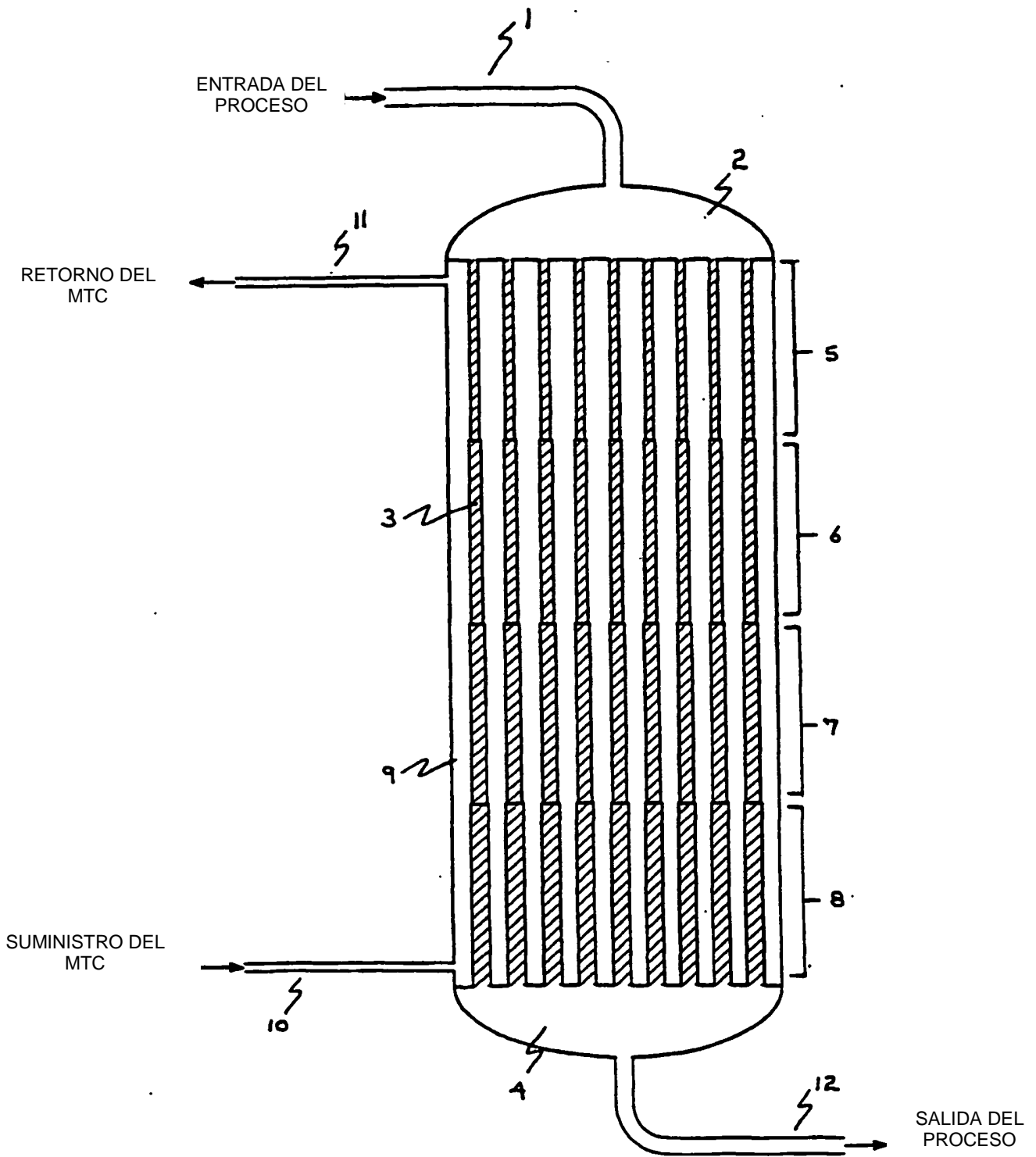


FIGURA 2

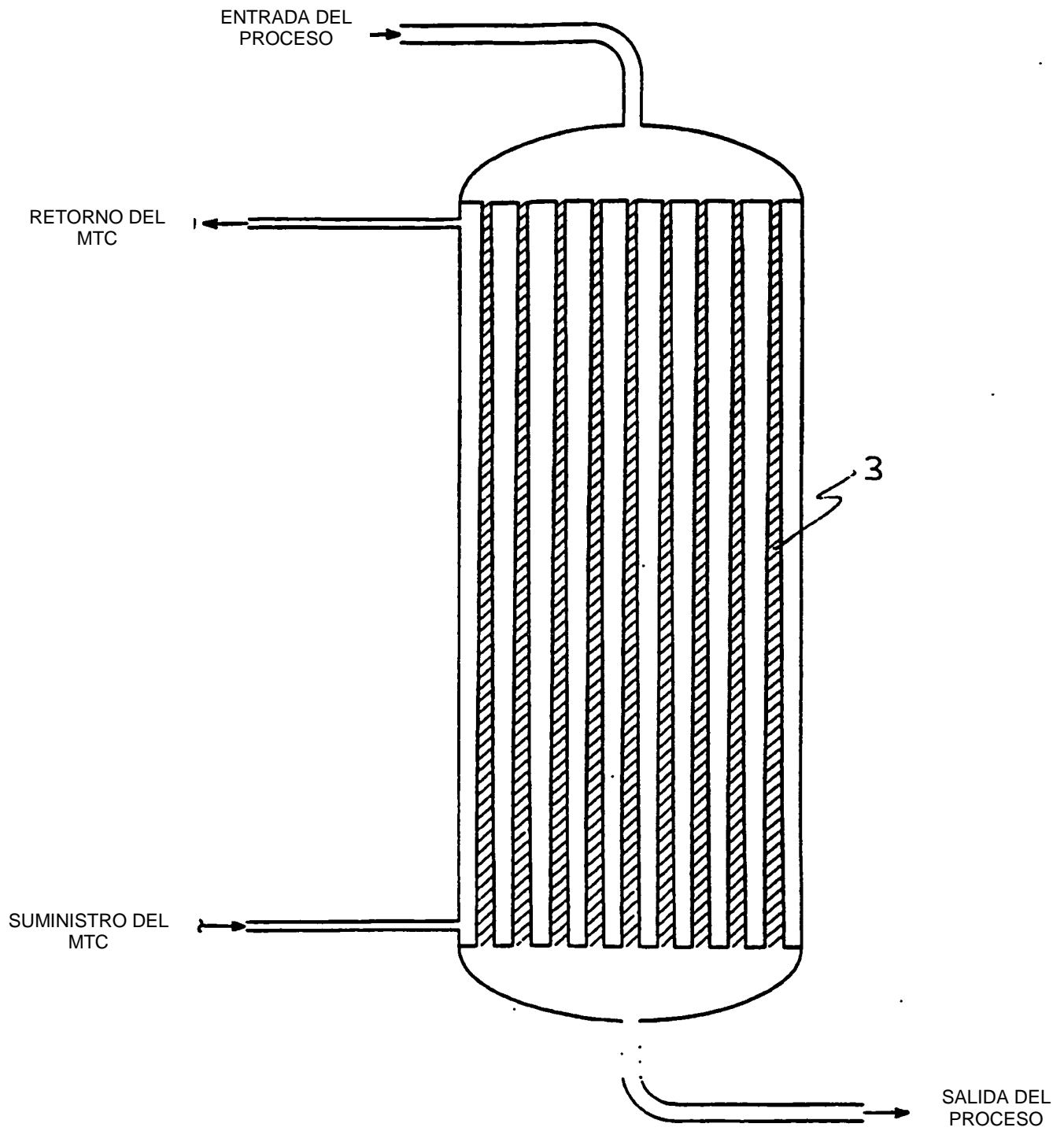


FIGURA 3

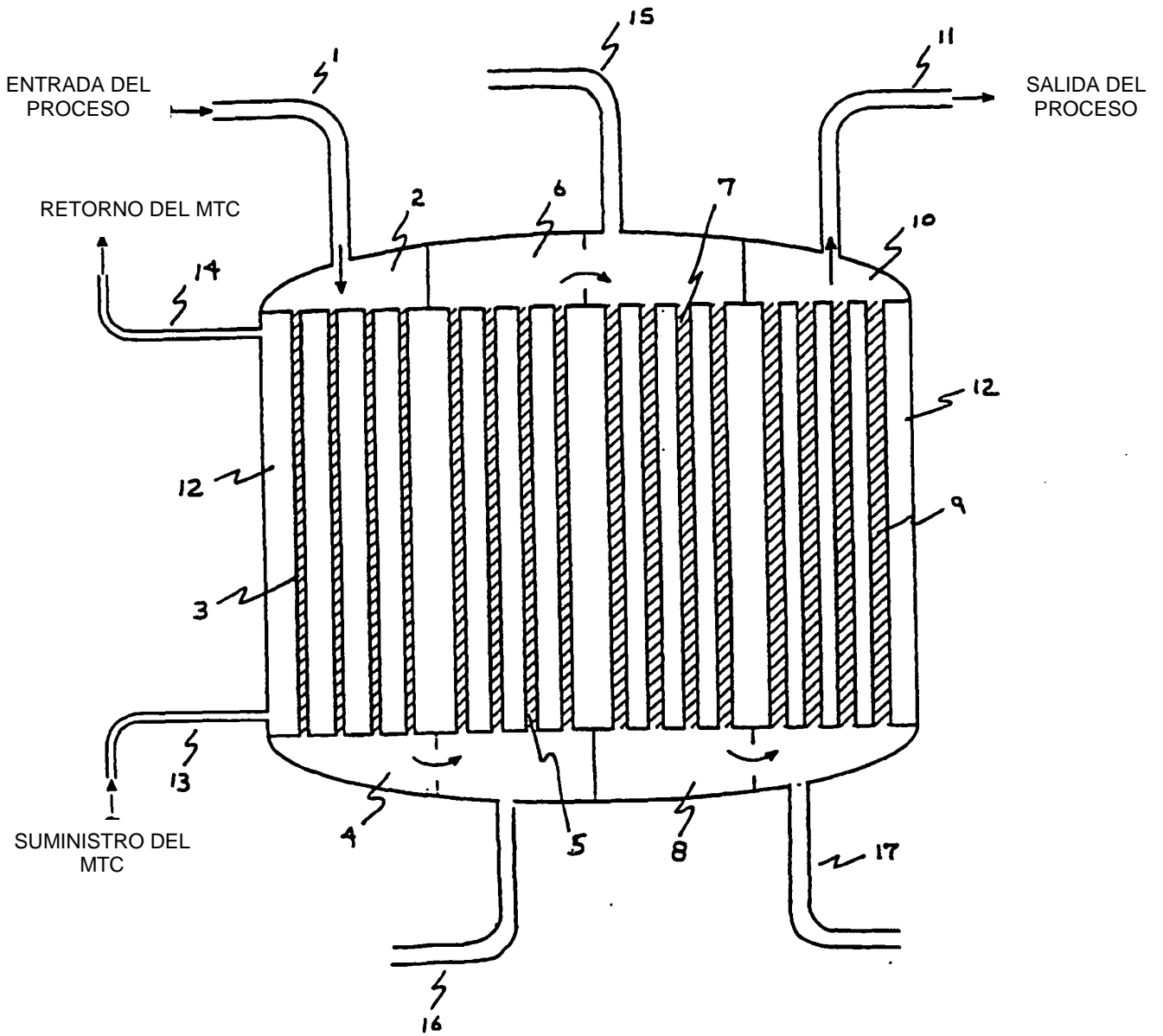


FIGURA 4

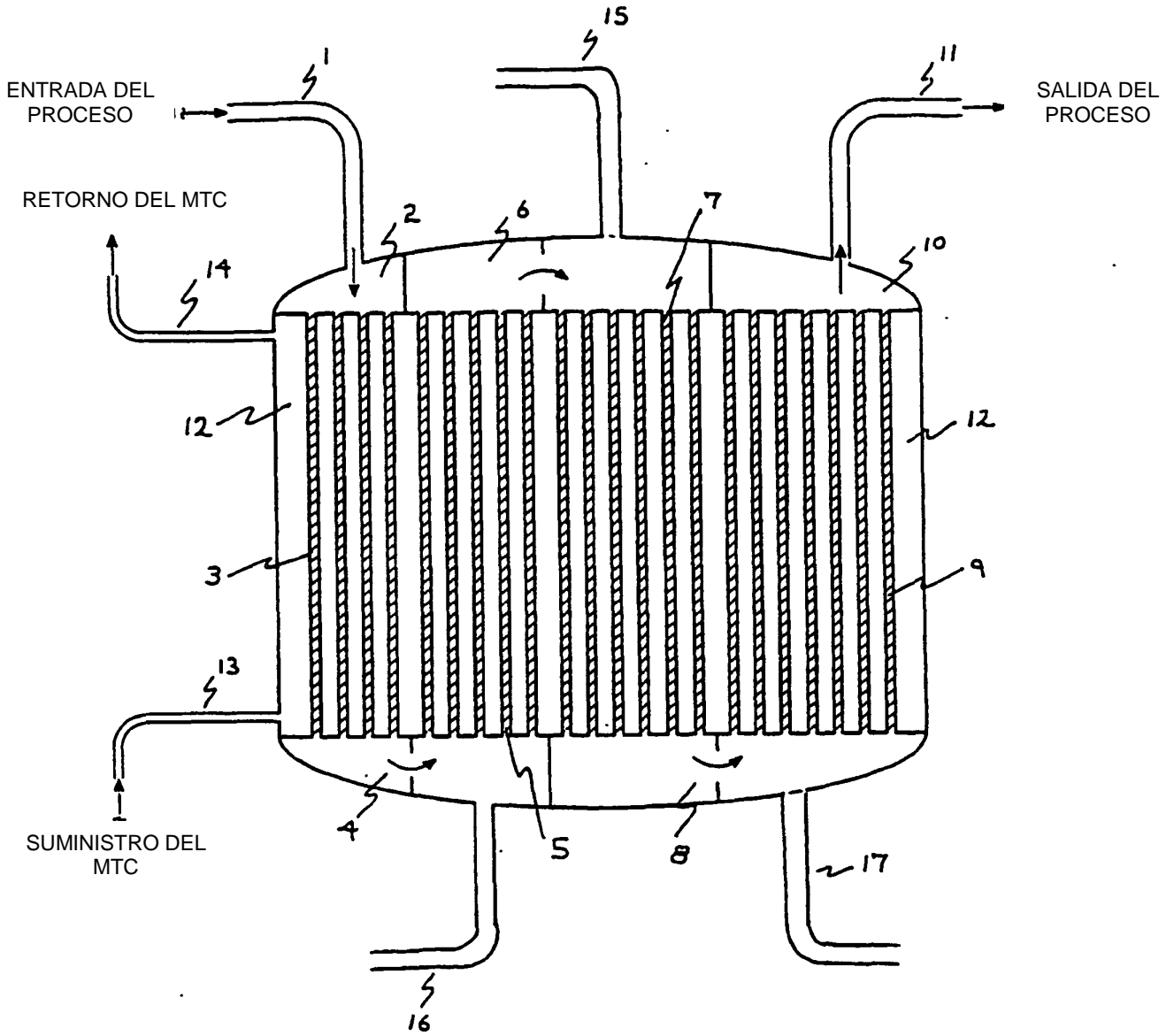


FIGURA 5