

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 010**

51 Int. Cl.:
B01J 19/24 (2006.01)
B01J 8/22 (2006.01)
B01J 8/24 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09780346 .4**
96 Fecha de presentación: **09.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318129**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **Reactores de bucle y chorro paralelizados**

30 Prioridad:
28.08.2008 DE 102008041652

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

73 Titular/es:
**Evonik Oxeno GmbH
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:
**BECKER, Marc;
FRANKE, Robert;
BÜSCHKEN, Wilfried;
BÖRNER, Armin y
HOLZ, Jens**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 381 010 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 bucle y chorro paralelizados.

La invención concierne a un dispositivo para la reacción continua de un líquido con al menos otro fluido.

5 Un líquido es un medio fluido sustancialmente incompresible. Un gas es un medio fluido compresible. Un fluido es un líquido o un gas. Una materia sólida eventualmente en forma de polvo, fluidizada especialmente por medio de un gas o un líquido, es también un fluido en el sentido de la invención.

10 En el marco de la presente invención se entiende por líquido alimentado una materia o una mezcla de materias que, en condiciones de reacción, se presenta en el equipo en el estado de agregación líquido y tiene al menos un reaccionante. Por gas se entiende un gas puro o una mezcla de gases que presente al menos un reaccionante y eventualmente un gas inerte. Un ejemplo de un gas que presenta dos reaccionantes es el gas de síntesis constituido por hidrógeno y monóxido de carbono, el cual se utiliza, por ejemplo, en hidroformilaciones.

15 Un reactor de bucle y chorro (inglés: jet loop reactor) en el sentido de la invención consiste en un dispositivo para la reacción continua de un líquido y al menos otro fluido, en el que el líquido entra a presión en una cámara de reacción a través de una tobera, recorre esta cámara de reacción longitudinalmente a lo largo de una dirección de flujo principal, es desviado en el extremo de la cámara de reacción colocado enfrente de la tobera, es hecho retornar en sentido contrario a la dirección de flujo principal y es acelerado nuevamente en la dirección de flujo principal, de modo que se ajusta dentro de la cámara del reactor un circuito de líquido interno (bucle). El segundo fluido es arrastrado por el flujo de líquido y reacciona durante el recorrido a lo largo del bucle. Por tanto, el líquido sirve como medio de chorro propulsor. Para aportar la energía cinética al líquido se ha asociado a la cámara de reacción una vía de circulación de líquido exterior en la que una parte del líquido es conducida en circuito cerrado por fuera de la cámara del reactor. Dentro de la vía de circulación de líquido exterior está prevista una bomba que imparte a la corriente de líquido la energía cinética necesaria para establecer el flujo en bucle dentro del reactor. La tobera es alimentada de manera correspondiente desde el circuito exterior. En las figuras 1a y 1b están representados reactores de bucle y chorro conocidos.

25 Se ofrece una buena introducción a la técnica de los reactores de bucle y chorro en: P. Zehner, M. Krause: "Bubble Columns", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7ª edición, capítulo 4, Wiley-VCH, Weinheim [2005].

30 Para la realización eficiente de reacciones multifásicas en sistemas de gas/líquido o bien sistemas de gas/líquido/líquido es de la máxima importancia un intensivo mezclado de las fases implicadas para evitar limitaciones de transporte de materias. Técnicamente, esto se materializa por medio de una serie de conceptos de reactor muy diferentes comenzando en calderas agitadoras, siguiendo por columnas de burbujas y columnas de cuerpos de relleno y llegando hasta reactores tubulares con mezcladores estáticos [K. Schügerl; "Neue Bioreaktoren für aerobe Prozesse"; Chem.-Ing.-Tech. 52, (12), 1980, 951-965]. La desventaja de estos sistemas reside en su coeficiente volumétrico de transición de materias (k_{La}), que en parte es relativamente bajo.

35 Para mejorar la transición de materias, especialmente en la catálisis multifásica, se han desarrollado diferentes conceptos de reactor cuyo distintivo común son unas altas corrientes de circulación [E. H. Stitt; "Alternative multiphase reactors for fine chemicals - A world beyond stirred tanks?", Chem. Eng. J. 90, 2002, 47-60]. Estos generan las superficies necesarias de intercambio de materias a través de dispositivos mezcladores correspondientes, tales como toberas o deflectores. Se han estudiado ya a fondo reactores especiales a base de toberas de múltiples materias [N. Rábiger; "Hydrodynamik und Stoffaustausch in strahlangetriebenen Schlaufenreaktoren"; Praxiswissen Verfahrenstechnik: Thermische Verfahrenstechnik, Editorial TÜV Rheinland GmbH, Colonia, 1988] y, como se describe en el documento DE 198 36 807, se han utilizado estos con éxito en una instalación de ensayo para hidroformilación. El reactor se caracteriza por altos rendimientos cámara-tiempo y altas velocidades de transición de materias entre las fases gaseosa y líquida. Además, se suprime el compresor de circuito cerrado necesario usualmente para el retorno de gas, ya que el gas no reaccionado es redispersado de nuevo en el líquido del reactor a través de la tobera. El contenido de gas en el reactor se puede elegir libremente por medio del nivel de llenado y la posición relativa de la aspiración de gas de la tobera, y, por tanto, no es necesaria una regulación del nivel de llenado. Además, las grandes corrientes de circulación que se presentan dentro del reactor hacen posible un modo de funcionamiento casi exento de gradientes.

50 En un reactor de bucle y chorro individual se puede variar aquí la relación altura/diámetro solamente dentro del estrecho intervalo de 3 a 10 para garantizar volúmenes de reacción suficientes junto con alturas de construcción tolerables del reactor. El comportamiento de mezclado y la transición de materias son influenciados aquí negativamente en el caso de una construcción compacta, lo que sólo condicionalmente puede ser compensado por la disposición de varias toberas y tubos de guía en un reactor [Y. Gan et al.; "Studies on configuration of jet loop reactors with low height-diameter ratio"; Chem. Reac. Eng. Tech. 15 (3), 1999, 268-274]. Además, la evacuación de calor se hace cada vez mayor debido a la pequeña relación superficie-volumen. Esto puede hacer necesaria la utilización de tubos de campo dentro del reactor para agrandar la superficie de intercambio de calor, tal como se

describe en el documento DE 198 54 637, con lo que, además de un deterioro del flujo de circulación interno, cabe esperar también un mayor coste de construcción.

5 Los reactores con un grado de esbeltez (relación de la altura (H) del reactor al diámetro (D) del reactor) $H/D > 10$ hacen posible unos contenidos de gas relativamente más altos, pero no son adecuados para agrandarlos a escala debido a los pequeños volúmenes. Como consecuencia de la altura resultante del reactor, se producen con el agrandamiento del reactor hasta volúmenes de reacción relevantes unas pérdidas de presión internas crecientemente elevadas y, por tanto, una disipación de energía desproporcionadamente elevada que conduce a un empeoramiento considerable de la capacidad del reactor. Sin embargo, debido al menor diámetro se puede materializar aquí una capacidad de intercambio de calor suficiente sin estructuras internas adicionales.

10 A causa de los inconvenientes anteriormente descritos de los reactores técnicos conocidos, la invención se basa en el problema de proporcionar un reactor o una disposición de reactores para una reacción fluido/líquido continua con un perfil de capacidad adecuado.

El problema se resuelve con el objeto de la reivindicación 1.

15 La invención se basa en el conocimiento de que en la reacción continua de un líquido con otro fluido se pueden aprovechar también las ventajas de un reactor de bucle y chorro para altas capacidades de producción mediante un conexionado en paralelo de reactores de bucle y chorro que presentan un circuito exterior común.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención un dispositivo para la reacción continua de un líquido con otro fluido, que presenta al menos dos reactores de bucle y chorro conexionados en paralelo uno con otro y una vía de circulación de fluido exterior común.

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la reacción continua de un líquido con otro fluido, en el que se hace reaccionar al menos un reaccionante gaseoso con al menos un reaccionante líquido, lo cual se lleva a cabo en el dispositivo según la invención.

25 El dispositivo según la invención presenta la ventaja de que se pueden aprovechar para grandes capacidades de producción los beneficios de un reactor de bucle y chorro, tales como transporte intensivo de materias, alta evacuación de calor o alimentación de calor, funcionamiento casi exento de gradientes.

Dado que el dispositivo presenta solamente una bomba para mantener la circulación exterior, la inversión en capital y los costes de funcionamiento son más pequeños que en una instalación que consista en al menos dos reactores de bucle y chorro con un respectivo circuito exterior propio. Por tanto, se prefiere una realización en la que esté dispuesta justamente una bomba en la vía de circulación de líquido exterior.

30 Una forma de realización especialmente preferida de la invención se caracteriza porque cada tobera lleva asociada una salida para el líquido, la tobera y la salida están dispuestas diametralmente en el reactor con respecto al circuito de líquido interno, y la vía de circulación de líquido exterior une la tobera con la salida. Este perfeccionamiento forma un perfil de flujo excelente.

35 Gracias a la vía de circulación de líquido exterior común es ventajosamente posible prever en la vía de circulación de líquido exterior un intercambiador de calor para el intercambio de calor entre el líquido conducido en el circuito de líquido exterior y un portador de calor. Se puede prescindir entonces de intercambiadores de calor internos, lo que mejora el flujo dentro del reactor. La aportación o la introducción de calor de reacción se efectúa entonces de manera especialmente efectiva.

40 El dispositivo según la invención es adecuado para la reacción de un líquido (como medio propulsor) con al menos otro fluido. Sin embargo, además del medio propulsor, se pueden hacer reaccionar también dos o más fluidos. Por tanto, se pueden realizar las reacciones bifásicas siguientes:

líquido/líquido;

líquido/forma gaseosa.

Se pueden realizar reacciones trifásicas en la forma siguiente:

45 líquido/líquido/líquido;

líquido/líquido/forma gaseosa;

líquido/forma gaseosa/forma gaseosa.

El dispositivo según la invención y el procedimiento según la invención ejecutado con éste se describen seguidamente a modo de ejemplo. Muestran para ello:

La figura 1a, un reactor de bucle y chorro con tobera arriba (estado de la técnica),

La figura 1b, un reactor de bucle y chorro con tobera abajo (estado de la técnica),

La figura 2, un conexionado según la invención de reactores de bucle y chorro,

La figura 3a, una realización paralelizada de reactores de bucle y chorro como un paquete con tobera arriba,

5 La figura 3b, una realización paralelizada de reactores de bucle y chorro como un paquete con tobera abajo,

La figura 4a, una instalación de ensayo del ejemplo 1 y

La figura 4b, una instalación de ensayo del ejemplo 2.

10 El dispositivo según la invención para la realización de reacciones en las que se hace reaccionar continuamente y en isocorriente un líquido con otro fluido, está constituido sustancialmente por dos o más reactores de bucle y chorro conexionados en paralelo uno con otro, los cuales presentan una vía de circulación de líquido exterior común.

15 En la figura 1a se representa un reactor de bucle y chorro convencional en el que la tobera de chorro se encuentra en la parte superior del reactor y los eductos son alimentados en la parte superior del reactor. El reactor consta de un tubo de presión en el que están instalados una tobera 1, un tubo de guía 2 y una placa deflectora 3. El reactor tiene una envolvente de calentamiento o refrigeración 4. Asimismo, en la cámara de gas superior del reactor puede estar instalada una válvula de toma de gas de escape para la descarga de porciones de gas inertes (no dibujado en la figura 1a).

20 El tubo de guía está dispuesto de preferencia concéntricamente con respecto a la tobera de chorro y el cuerpo de presión. La tobera de chorro puede ser aquí una tobera de una sola materia o de varias materias; en otra forma de construcción esta tobera puede ser provista además, por separado, de un tubo de intercambio por impulsos y/o un difusor. La tobera se sumerge durante el funcionamiento total o parcialmente en el medio de reacción líquido, pudiendo ascender la profundidad de inmersión hasta varios diámetros del tubo de guía. El tubo de guía tiene un diámetro de una décima hasta la mitad del diámetro del reactor y se extiende sustancialmente por toda la longitud del reactor, siendo ésta limitada hacia abajo por la placa deflectora, provista de una distancia de separación adecuada, y estando situado el extremo superior, durante el funcionamiento, por debajo de la superficie del líquido.

25 El reactor se caracteriza porque, debido al alto flujo de circulación interno, solamente una pequeña parte del líquido es alimentada nuevamente a la tobera a través de la vía de circulación externa.

En el dispositivo según la invención los reactores de bucle y chorro empleados presentan altos grados de esbeltez (relación de la altura (H) del reactor al diámetro (D) del reactor). El grado de esbeltez está en el intervalo de 5 a 15, preferiblemente en el intervalo de 8 a 12 y de manera especialmente preferida en el intervalo de 10 a 12.

30 Debido al alto grado de esbeltez se puede prescindir de la instalación de intercambiadores de calor internos, ya que se puede aportar o descargar calor suficiente tanto a través de la superficie envolvente como a través del intercambiador de calor del circuito exterior.

35 En otra realización mostrada en la figura 1b la tobera 1 puede estar dispuesta en el fondo del reactor. El tubo de guía 2 está dispuesto aquí de preferencia concéntricamente con respecto a la tobera de chorro y al cuerpo de presión, pudiendo efectuarse la construcción de la tobera de chorro como una tobera de una sola materia o de varias materias. La alimentación del gas tiene lugar bajo presión. En una realización preferida la aspiración del gas se efectúa automáticamente por el funcionamiento como eyector de la tobera. El tubo de guía 2 tiene un diámetro de una décima a ocho décimas, preferiblemente de cuatro décimas a siete décimas del diámetro del reactor y se extiende sustancialmente por toda la longitud del reactor, estando situado el extremo superior, durante el funcionamiento, por debajo de la superficie del líquido. El reactor presenta un flujo de circulación interno relativamente más alto, alimentándose nuevamente tan sólo una pequeña parte del líquido a la tobera a través de la vía de circulación externa.

40

El dispositivo según la invención consta al menos de dos reactores. El número de reactores está situado preferiblemente en el intervalo de 2 a 20 y de manera especialmente preferida en el intervalo de 2 a 14.

45 Los reactores pueden ser diferentes o preferiblemente iguales.

50 La figura 2 muestra un ejemplo de un dispositivo según la invención que consta de tres reactores conexionados en paralelo uno con otro, una bomba de circulación y un intercambiador de calor en la vía de circulación del líquido exterior común, y en el que se alimentan eductos a la cámara de reacción superior. No se han dibujado tuberías para la toma de gas de escape de las partes superiores de los reactores. En esta representación existe un circuito de refrigeración o de calentamiento.

Sin embargo, cada intercambiador de calor puede hacerse funcionar también por separado.

Los distintos reactores pueden estar agrupados formando un paquete, tal como muestra la figura 3. Un reactor en paquete consta al menos de dos reactores individuales. Un paquete presenta preferiblemente 3 a 14 reactores individuales. En el reactor en paquete los distintos reactores parciales presentan preferiblemente dimensiones iguales.

El dispositivo según la invención puede comprender uno o varios reactores en paquete o al menos dos reactores individuales o una combinación de uno o varios reactores en paquete con uno o varios reactores individuales.

En el dispositivo según la invención, como ya se ha explicado más arriba, las toberas están dispuestas de manera diferente en los reactores:

- a) en todos los reactores se encuentra la tobera en la parte superior del reactor (figura 3a),
- b) en todos los reactores se encuentra la tobera en la parte inferior del reactor (figura 3b),
- c) en los reactores están instaladas al menos una tobera en la parte inferior de un reactor y al menos una tobera en la parte superior de un reactor (no representado como figura).

En todas las formas de realización mostradas la salida de la tobera para el chorro propulsor está situada por debajo del nivel del líquido.

El dispositivo según la invención puede utilizarse, entre otras cosas, para la reacción de un líquido con un gas, presentando tanto el gas como el líquido al menos un reaccionante.

Opcionalmente, se puede utilizar también un líquido que contenga un catalizador en forma homogéneamente disuelta o en forma suspendida, a condición de que su tamaño de grano medio sea inferior a 200 μm y de manera especialmente preferida inferior a 100 μm .

Los productos de reacción son descargados con la fase gaseosa o la fase líquida, preferiblemente con la fase líquida.

En el equipo según la invención se pueden realizar reacciones en el intervalo de presión de 0,2 a 40 MPa y en el intervalo de temperatura de 0 a 350°C. La reacción tiene lugar aquí preferiblemente en un catalizador homogéneamente disuelto en la fase líquida.

En el dispositivo según la invención se pueden realizar, por ejemplo, oxidaciones, una epoxidación de olefinas, hidroformilaciones, hidroaminaciones, hidroaminometilaciones, hidrocianuraciones, una hidrocarboxialquilación, aminaciones, una amonoxidación, oximaciones e hidrogenaciones.

Preferiblemente, en el dispositivo según la invención se realizan reacciones en las que se alimenta el catalizador con la materia de carga líquida, estando este catalizador homogéneamente disuelto en la fase producto/educto líquida, tal como, por ejemplo, para la preparación de aldehídos y/o alcoholes por hidroformilación de compuestos con dobles enlaces olefínicos en presencia de carbonilos de cobalto o de rodio, con o sin adición de ligandos con contenidos de fósforo.

Los ejemplos siguientes pretenden explicar el procedimiento según la invención empleando el equipo según la invención, sin limitar la invención a ellos.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo: reactor de bucle y chorro H/D=6)

En un reactor de bucle y chorro según la figura 4a, con un volumen de 10 L, con una relación de altura a diámetro (grado de esbeltez) H/D=6 y con tobera arriba, se mezclaron éster metílico de ácido 2-(hidroximetil)-acrílico en THF, con una concentración de 0,1 mol/L, y la preetapa de catalizador $[\text{Rh}(\text{COD})]\text{BF}_4$, en una relación molar de sustrato (S) a catalizador (C) S/C=250, y el ligando tetrafluoroborato de (-)-2,3-bis[(2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano]-N-metilmaleimida(1,5-ciclooctadieno)rodio(I), $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{P}_2\text{Rh}$, (CatASium®-MN(S), Evonik Degussa GmbH), y se les hizo reaccionar a una presión de hidrógeno de 5 MPa y durante un tiempo de permanencia de 90 min a 25°C. Con un grado de conversión completa, se obtuvo el producto (éster metílico de ácido 2-hidroximetilpropiónico) con un exceso de enantiomero de 95%. La reacción se mostró sensible frente a la presión parcial de hidrógeno, conduciendo presiones más bajas a una formación incrementada de subproductos en forma de una oligomerización del sustrato y una deshidroxilación del producto.

Ejemplo 2 (según la invención)

En el dispositivo de la invención según la figura 4b con dos reactores de bucle y chorro dispuestos en paralelo, con un grado de esbeltez de 10, cada uno con 5 L de volumen de reacción, se realizó la reacción de manera correspondiente a las condiciones de reacción indicadas en el ejemplo 1. En el dispositivo según la invención se pudo lograr ya al cabo de 75 min un grado de conversión completa, obteniéndose un exceso de enantiomero de

95%. La presión de hidrógeno pudo reducirse a 4 MPa, sin que se observara una formación significativa de subproductos.

5 Los ejemplos muestran que con la realización de la reacción según la invención en un dispositivo con dos reactores de bucle y chorro conectados en paralelo, cada uno con un grado de esbeltez de 10, es posible un neto incremento de la velocidad de reacción junto con, al mismo tiempo, una presión parcial de hidrógeno reducida, en comparación con un reactor individual dotado de un grado de esbeltez de 6.

Lista de símbolos de referencia

- 1 Tobera de chorro
- 2 Tubo de guía
- 10 3 Placa deflectora
- 4 Envoltente doble
- 8 Distribuidor de líquido del medio de chorro propulsor
- 9 Cámara de gas para alimentación de gas nuevo
- 10 Cámara envoltente para desviaciones del portador de calor
- 15 11 Colector de líquido del medio de chorro propulsor
- A Entrada de medio de chorro propulsor
- B Salida de medio de chorro propulsor
- C Acometida de proceso para portador de calor
- D Acometida de proceso para portador de calor
- 20 E Alimentación gas nuevo

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la reacción continua de un líquido con al menos otro fluido, **caracterizado** porque el dispositivo presenta al menos dos reactores de bucle y chorro conexonados en paralelo uno con otro y una vía de circulación de líquido exterior común.
- 5 2. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque presenta uno o varios reactores de bucle y chorro en paquete.
3. Dispositivo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** por al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de bucle y chorro en paquete.
- 10 4. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en todos los reactores están instaladas toberas en la parte superior del reactor.
5. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en todos los reactores están instaladas toberas en la parte inferior del reactor.
- 15 6. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en los reactores están instaladas al menos una tobera en la parte inferior de un reactor y al menos una tobera en la parte superior de un reactor.
7. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque cada tobera lleva asociada una salida para el líquido, porque la tobera y la salida están dispuestas diametralmente en el reactor con respecto al circuito de líquido interno y porque la vía de circulación de líquido exterior une la tobera con la salida.
- 20 8. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque en la vía de circulación de líquido exterior está dispuesta justamente una bomba.
9. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque, prescindiendo de la incorporación de un intercambiador de calor interno al reactor, en la vía de circulación de líquido exterior está previsto un intercambiador de calor para intercambiar calor entre el líquido conducido en el circuito de líquido exterior y un portador de calor.
- 25 10. Procedimiento para la reacción de un líquido con al menos un segundo fluido, **caracterizado** porque la reacción se realiza en un líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque en el dispositivo se realizan oxidaciones, una epoxidación de olefinas, hidroformilaciones, hidroaminaciones, hidroaminometilaciones, hidrocianuraciones, una hidrocarboxialquilación, aminaciones, una amonooxidación, oximaciones e hidrogenaciones.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque se hacen reaccionar compuestos de dobles enlaces olefínicos por hidroformilación con gas de síntesis para obtener aldehídos y/o alcoholes.

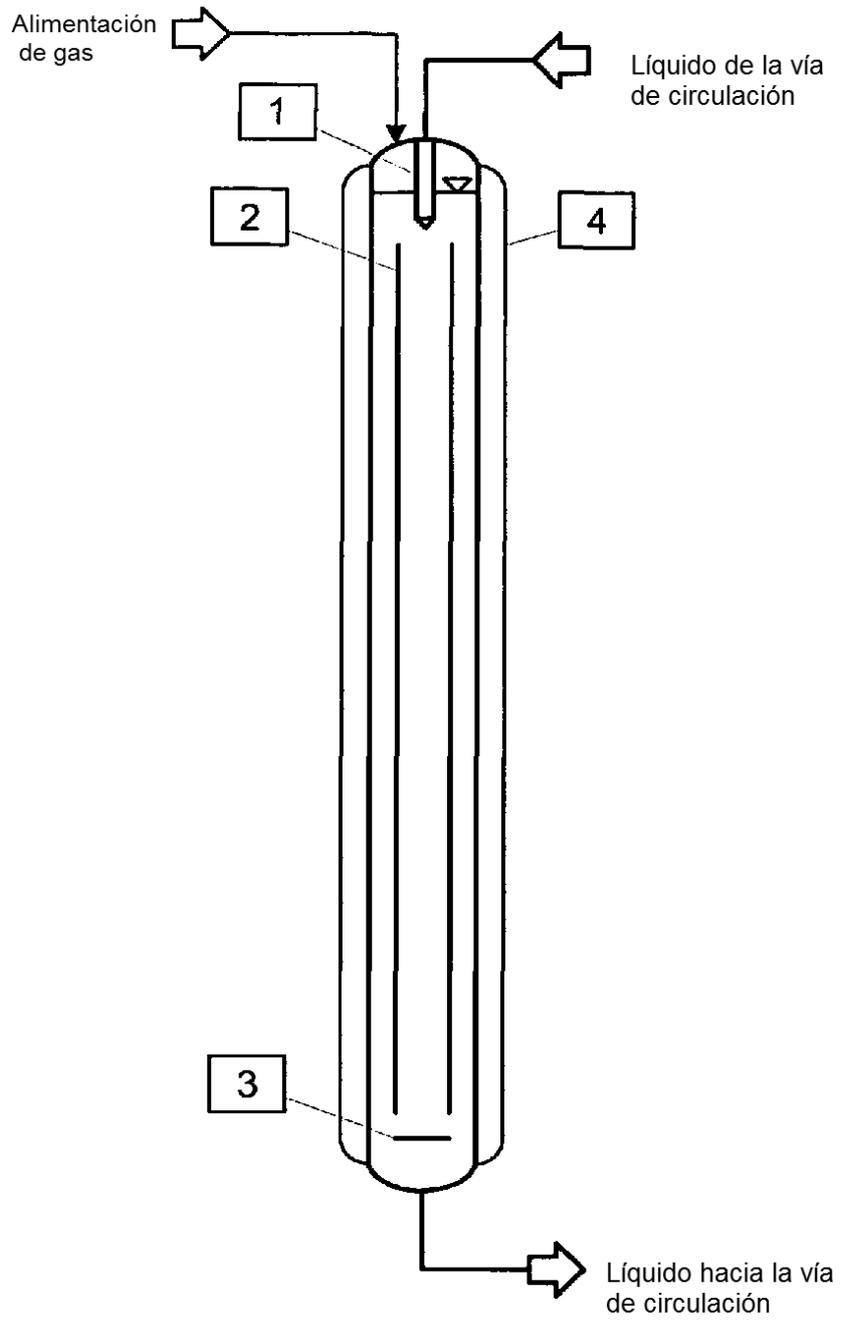


Fig. 1a (Estado de la Técnica)

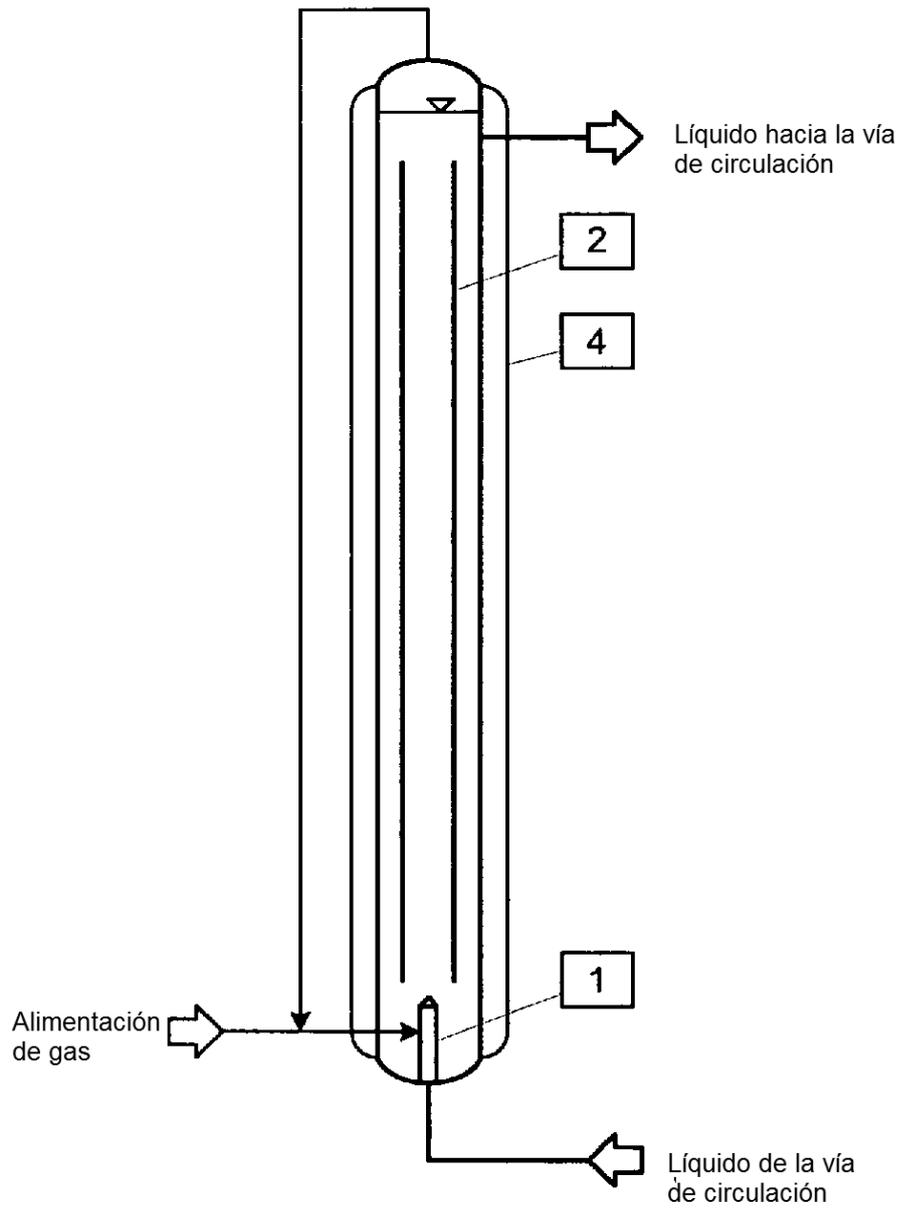


Fig. 1b (Estado de la Técnica)

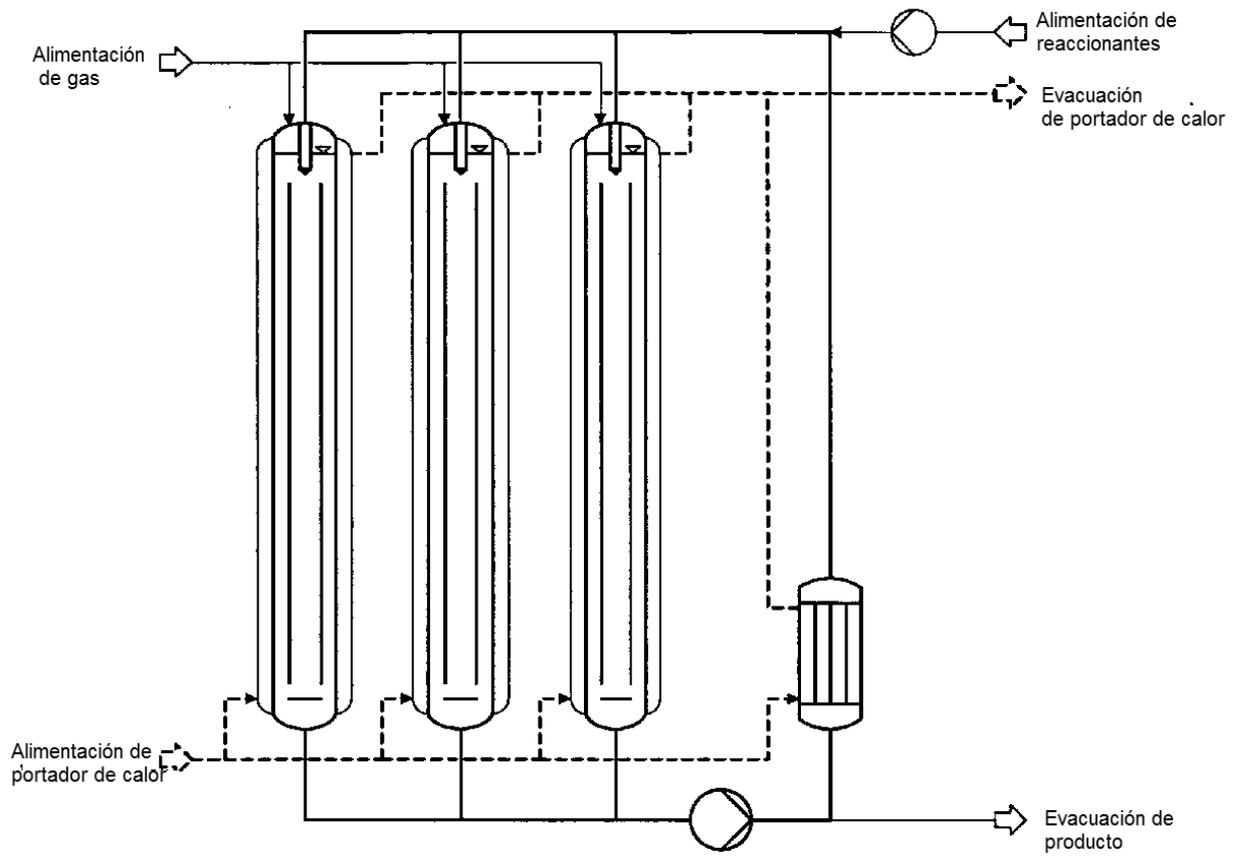


Fig. 2

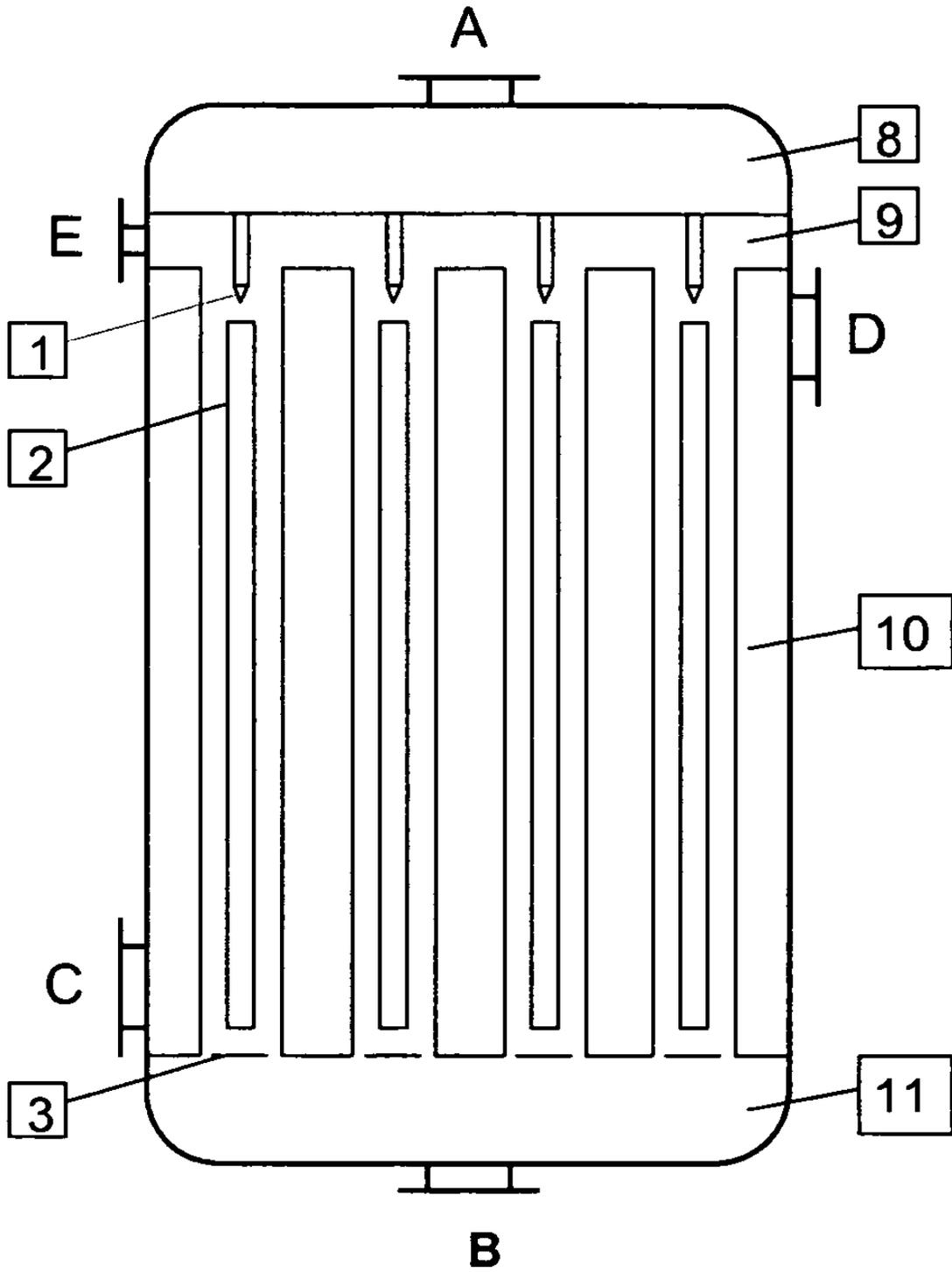


Fig. 3a

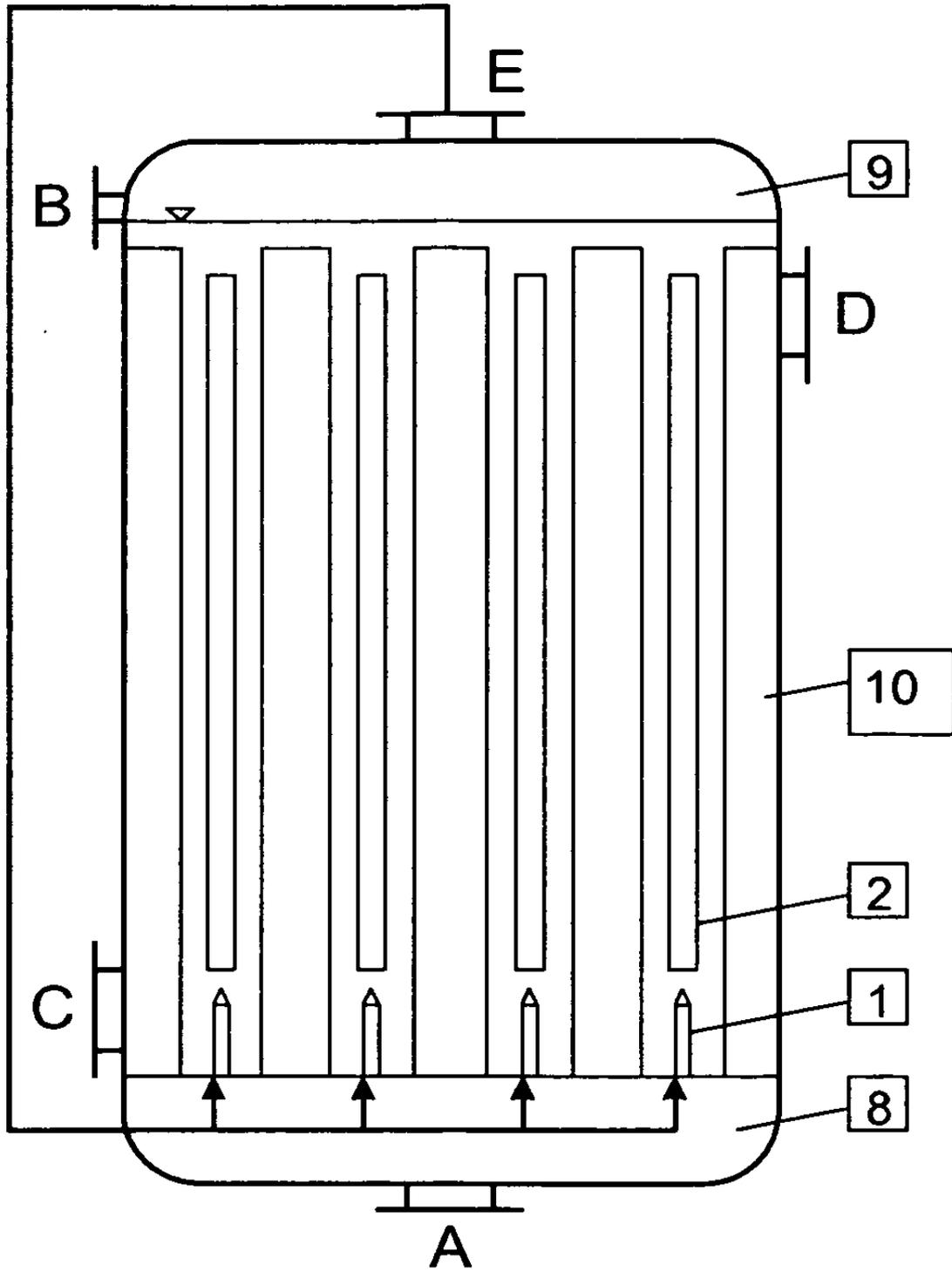


Fig. 3b

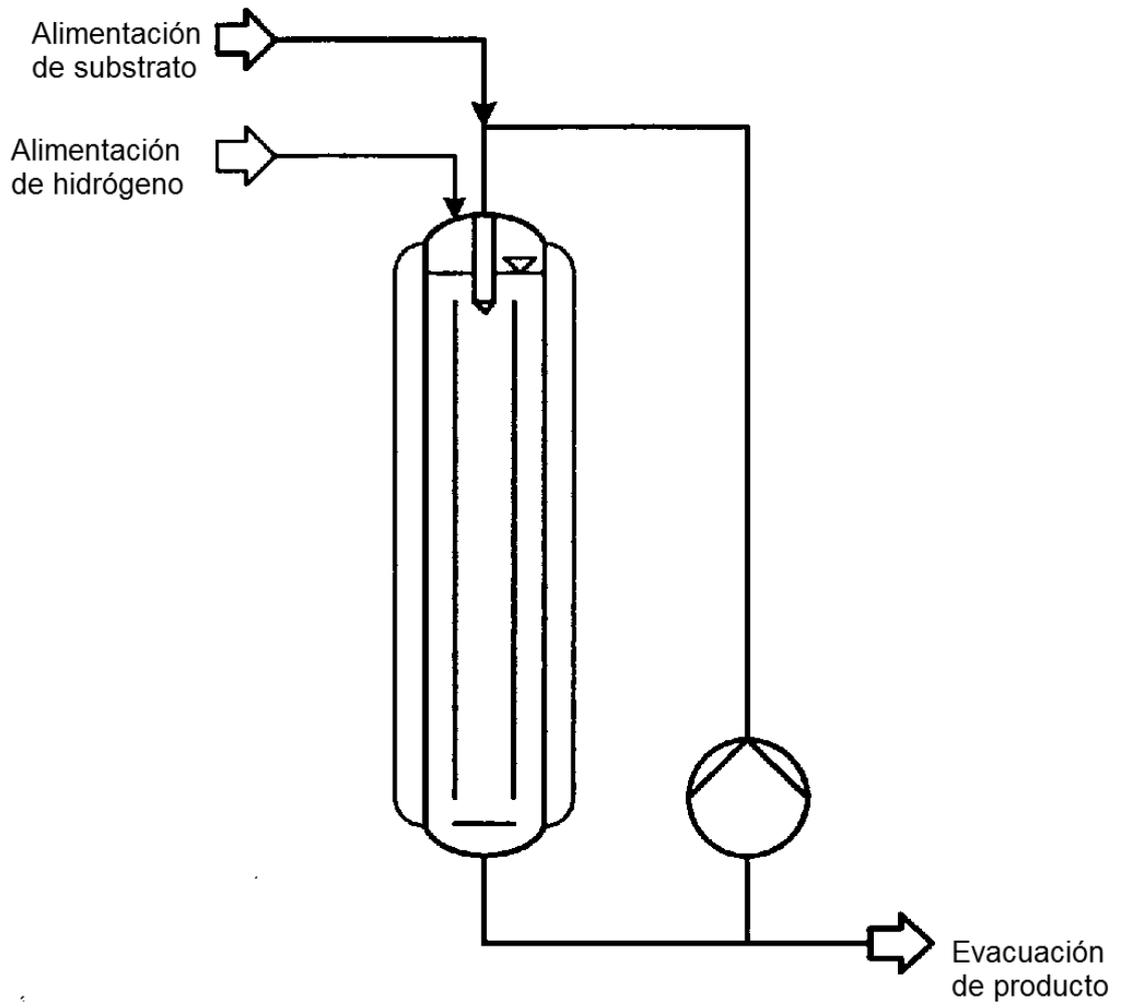


Fig. 4a

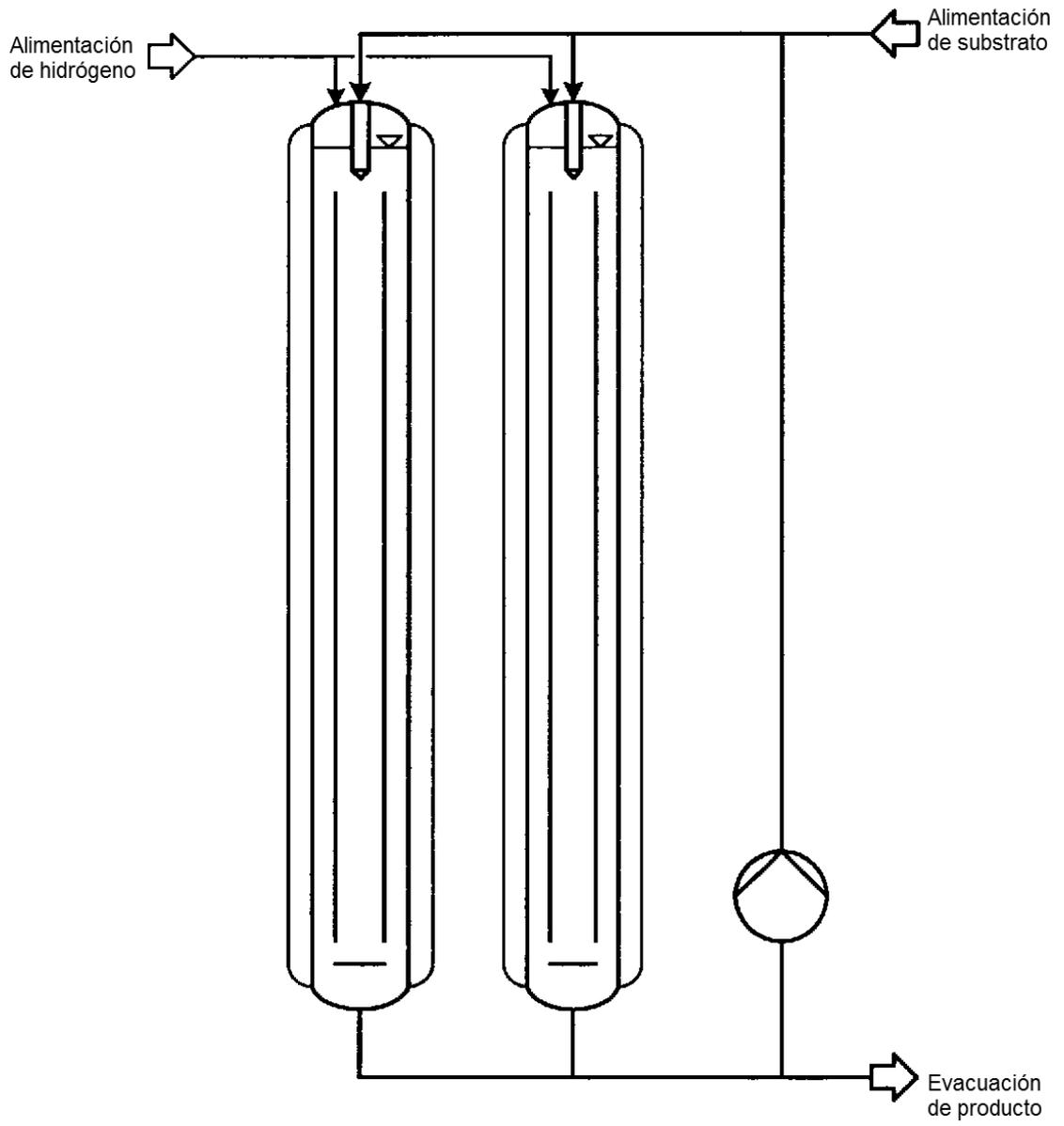


Fig. 4b