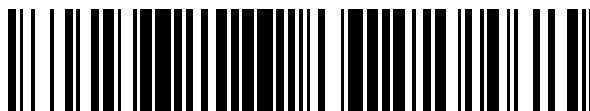


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 635**

51 Int. Cl.:
B01J 8/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05101846 .3**

96 Fecha de presentación: **10.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1595596**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2005**

54 Título: **Reactor con un distribuidor para gas/líquido con un mezclador estático**

30 Prioridad:
29.04.2004 DE 102004021128

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
**EVONIK OXENO GMBH (100.0%)
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1
45772 MARL, DE**

72 Inventor/es:
**GRUND, GERDA;
JELKO, STEFAN;
BÜSCHKEN, WILFRIED y
PETERS, UDO**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 391 635 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

Reactor con un distribuidor para gas/líquido con un mezclador estático

5 La invención se refiere a la realización continua/semicontinua de una reacción entre un líquido y un gas en un catalizador sólido dispuesto en un lecho fijo en un reactor que es recorrido en isocorriente y que está equipado con un dispositivo mezclador y distribuidor especial para las sustancias de partida.

10 Reacciones en las que participan tres fases, gas, líquido y sólido, se presentan a menudo en la práctica química. En la mayoría de los casos, el catalizador se presenta en forma de sólido y los reaccionantes están distribuidos sobre la fase gaseosa y líquida. Si la reacción tiene lugar en la superficie catalítica del sólido, la velocidad de la reacción se ve influenciada tanto por la transferencia de sustancias gas/líquido como por la transferencia entre líquido y sólido. Las transferencias de sustancias y las reacciones químicas se han de considerar en tal caso como etapas que discurren sucesivamente. Cada una de estas etapas puede ser la etapa determinante de la velocidad.

15 A menudo aparecen en procesos químicos redes de reacciones complejas. Entonces pueden ocurrir al mismo tiempo tanto reacciones en paralelo como también reacciones consecutivas. En el caso de procesos de este tipo, la selectividad en relación con el producto diana juega un papel particularmente importante. La conversión y la selectividad del producto diana dependen no sólo de la cinética de la reacción (que depende, entre otros, de la temperatura y la presión), sino también de la hidrodinámica del reactor elegido.

20 Los reactores de tres fases empleados en la industria se diferencian esencialmente por la forma de movimiento de las fases. Así, se ha de diferenciar entre reactores en suspensión (calderas con agitador o bien columna de burbujas), lechos fluidos y lechos fijos (reactor de sumidero o bien reactor de goteo).

25 En el reactor en lecho fijo, el catalizador está dispuesto en forma de un agregado de cuerpos de relleno. En relación con el modo de funcionamiento, se ha de diferenciar aquí entre un reactor de sumidero y un reactor por goteo. En el reactor de fase de sumidero, la velocidad de flujo de la fase líquida es baja. El gas de la reacción es conducido en isocorriente o en contracorriente en fase líquida desde abajo hacia arriba a través del reactor (Baerns, Hofmann, Renken "Chemische Reaktionstechnik", editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1999, págs.. 264-267).

30 En el reactor de tres fases (el denominado reactor de tres fases de lecho por goteo), la fase líquida es conducida desde arriba hacia abajo. La fase gaseosa puede fluir en la misma dirección o en dirección opuesta a la fase líquida. La mayoría de las veces, las dos fases (gas y líquido) son conducidas desde arriba hacia abajo en isocorriente. En tal caso, los reactores de tres fases pueden ser hechos funcionar en diferentes modos de funcionamiento que se describen seguidamente. En función de la velocidad del líquido y del gas elegida, se ajustan diferentes intervalos de funcionamiento. En el caso de bajas velocidades de líquido, el líquido fluye hacia abajo en forma de películas delgadas, y el flujo de gas asimismo relativamente pequeño, dirigido hacia abajo, tiene lugar de manera continua, se ajusta el denominado modo de funcionamiento por goteo o "trickle flow". En el caso de una velocidad del gas creciente y con una velocidad del líquido relativamente baja y constante se alcanza el intervalo "spray flow" (modo de funcionamiento por atomización). Por el contrario, si la velocidad del gas se mantiene baja con una velocidad del líquido claramente incrementada, se encuentra uno en el "bubble flow" (flujo de burbujas). Si se aumentan al mismo tiempo las velocidades de las dos fases, se alcanza el modo de funcionamiento pulsante ("pulse flow"). Estos modos de funcionamiento presentan parámetros hidrodinámicos muy característicos y muy diferentes que tienen particularmente una influencia sobre las transferencias de sustancias. La conversión y las selectividades de las reacciones que se llevan a cabo en reactores de tres fases dependen igualmente de la cinética, la presión, la temperatura y la hidrodinámica del reactor (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, págs. 309-320).

35 En el caso de reactores técnicos, cuyo diámetro es correspondientemente grande, la distribución de los precursores (líquido (precursor 1), gas (precursor 2)) por toda la sección transversal del agregado del catalizador juega un papel decisivo. Un reto adicional lo representan reacciones cuando el gas sólo es soluble en el líquido en medida limitada, pero la reacción tiene lugar exclusivamente entre la fase líquida y el catalizador sólido. En estos casos, simultáneamente con el progreso de la reacción (en la fase líquida) se ha de transportar el precursor 2 desde la fase gaseosa al líquido. Esto presupone que en cada punto en el reactor esté presente tanto líquido como gas en cantidades suficientes, es decir, los dos participantes en la reacción están distribuidos óptimamente tanto en dirección radial como también en dirección axial. En tales casos, se aspira a una homogeneización de las velocidades de flujo por toda la superficie en sección transversal del reactor.

40 Además, reactores de tres fases se hacen funcionar la mayoría de las veces de forma adiabática, es decir, la temperatura se modifica con la conversión progresiva como consecuencia del calor de la reacción que se libera o bien se absorbe la cual, por falta de un intercambio de calor externo, aumenta o bien disminuye de manera

correspondiente. Con el fin de alcanzar una distribución homogénea de la temperatura en el reactor, es asimismo deseable una distribución uniforme de los precursores.

5 Con el fin de alcanzar una mezclado lo mejor posible de los precursores con una distribución simultánea uniforme de las sustancias de partida sobre la superficie del catalizador, se adoptan en la técnica diferentes medidas. Sobre el catalizador se puede aplicar una capa inerte que se componga de cuerpos de relleno, p. ej. de anillos Raschig o esferas que debe procurar una distribución uniforme del líquido y de la fase gaseosa por la sección transversal del catalizador.

10 Otra posibilidad estriba en llevar a cabo la distribución de los precursores sobre la capa más superior del catalizador con ayuda de fondos distribuidores tales como, por ejemplo, placas perforadas. Asimismo es posible una combinación de las dos medidas técnicas arriba mencionadas.

15 En los documentos US 5 882 610 y US 6 093 373 se describe un sistema mezclador y distribuidor que se compone de una placa perforada, en la que cada uno de los agujeros está provisto de un tubo vertical con taladros laterales y de un espacio libre entre la placa perforada y la capa del catalizador. El espacio entre el catalizador y la placa perforada tiene una altura entre 0 y 10 cm. El diámetro de los tubos es igual o menor que la mitad de la distancia entre la placa perforada y la capa de catalizador. El número de los tubos por metro cuadrado asciende a 100 hasta 700. La fase gaseosa y la fase líquida se mezclan en los tubos y en el recinto intermedio antes de que recorran la
20 capa de catalizador. Se expone que con ayuda del dispositivo reivindicado se mejora la mezclado de gas y líquido así como la uniformidad de la sollicitación de la superficie del catalizador con los precursores. Sin embargo, no se proporcionan ejemplos para un efecto en la realización de reacciones químicas. La altura de los reactores utilizados asciende en cada caso a 4 m con un diámetro de 400 mm.

25 Una relación elevada de la longitud del reactor o bien longitud de la zona de reacción al diámetro es típica para reactores de tres fases. Así, en general, para este tipo de reactores se propone una relación mayor que 5, preferiblemente de 5 a 25 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4. pág. 310).

30 Misión de la presente invención era habilitar reactores de tres fases que también puedan ser hechos funcionar con un grado de esbeltez del reactor (definición: relación de la longitud de la zona de reacción (empaquetadura del catalizador) al diámetro de la zona de reacción (diámetro del reactor)) menor que 3. Con ello, también en el caso de una disposición del reactor para una elevada capacidad (mediante el aumento del diámetro del reactor) se ha de evitar que el reactor tenga que presentar una elevada altura, dado que reactores altos establecen, entre otros, requisitos particulares a la estática.

35 Sorprendentemente, se encontró que un reactor con un fondo distribuidor por encima del catalizador de lecho fijo, que está equipado con mezcladores estáticos, puede alcanzar una distribución axial y radial lo suficientemente buena y una mezclado a fondo de los precursores también con un grado de esbeltez menor que 3. Además, se encontró que en el caso de la reacción de un líquido con un gas en un catalizador dispuesto en un lecho fijo, el cual es recorrido en isocorriente, puede aumentarse la selectividad de la formación del producto diana si el gas y el líquido son mezclados/dispersados con ayuda de un fondo distribuidor con mezcladores estáticos y son distribuidos uniformemente sobre la superficie del catalizador.

45 Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un reactor para llevar a cabo reacciones en las que al menos se presenten tres fases y al menos un precursor gaseoso y un precursor líquido, en isocorriente en un catalizador dispuesto en el lecho fijo, se hacen reaccionar para dar un producto, presentando el reactor al menos una zona en la que el catalizador se presenta en el lecho fijo y una zona separada de la zona anterior por un fondo distribuidor que presenta agujeros, cuyo tamaño corresponde a la sección transversal del reactor, en la que penetran los precursores líquidos y gaseosos en el reactor, el cual se caracteriza porque el fondo distribuidor presenta mezcladores estáticos
50 que están dispuestos en al menos una cara del fondo distribuidor en los agujeros.

Es asimismo objeto de la presente invención un procedimiento en el que en el reactor se presentan al menos tres fases, en donde al menos un precursor es gaseoso, un precursor es líquido y el catalizador en el lecho fijo y el reactor es recorrido en isocorriente por los precursores, el cual se caracteriza porque se lleva a cabo en un reactor de acuerdo con la invención.

El reactor de acuerdo con la invención presenta la ventaja de que se puede alcanzar una distribución de los precursores particularmente buena en el reactor de tres fases, independientemente de la complejidad de la reacción a llevar a cabo, independientemente del modo de funcionamiento elegido en el que se lleve a cabo el procedimiento en el reactor de tres fases ("spray flow" (flujo por atomización), "bubble flow" (flujo de burbujas), "trickle flow" (flujo por goteo) o "pulse flow" (flujo pulsante)) e independientemente de la solubilidad del gas en la mezcla de reacción. El

empleo del reactor de acuerdo con la invención es también o bien, en particular, posible en el caso de la presencia de redes de reacciones. La buena distribución de los precursores se alcanza en este caso también en reactores con grados de esbeltez relativamente pequeños (es decir grandes diámetros).

5 Mediante el reactor de acuerdo con la invención se simplifica la escalada de ensayos de laboratorio en instalaciones técnicas a gran escala, dado que ya no es necesario utilizar reactores con un grado de esbeltez mayor que 5, lo cual, con elevados rendimientos, ha conducido hasta ahora a la necesidad de construir reactores altos o prever varios reactores pequeños que son hechos funcionar en paralelo.

10 En función de la reacción llevada a cabo, mediante el empleo del reactor de acuerdo con la invención es incluso posible, a pesar de un claro aumento del diámetro del reactor, alcanzar selectividades mejoradas en relación con el producto diana.

15 En el marco de la presente invención se entiende por líquido una sustancia o mezcla de sustancias que se presenta o presentan en el reactor bajo condiciones de reacción en estado de agregado líquido y que presenta al menos un precursor. Por gas se entiende un gas puro o una mezcla de gases que presenta al menos un precursor y, eventualmente, un gas inerte. Un ejemplo de un gas que presenta dos precursores es el gas de síntesis, el cual se emplea en reacciones de hidroformilación.

20 El reactor de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención se describen seguidamente a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización a título de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos no sólo deben comprender los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que pueden obtenerse omitiendo valores individuales (intervalos) o compuestos.

25 El reactor de acuerdo con la invención para llevar a cabo reacciones en las que al menos se presentan tres fases y al menos un precursor gaseoso y un precursor líquido se hacen reaccionar en isocorrente en un catalizador dispuesto en un lecho fijo para formar un producto, en donde el reactor presenta al menos una zona en la que el catalizador se presenta en el lecho fijo y una zona separada de la zona anterior por un fondo distribuidor que presenta agujeros, cuyo tamaño corresponde a la sección transversal del reactor, en la que penetran en el reactor los precursores líquidos y gaseosos, se distingue porque el fondo distribuidor presenta mezcladores estáticos que están dispuestos en al menos una cara del fondo distribuidor en los agujeros. Los mezcladores estáticos pueden en tal caso estar soldados sobre los agujeros o soldados en los agujeros. El fondo distribuidor de acuerdo con la invención en el reactor presenta en tal caso agujeros dispuestos en o junto a los mezcladores estáticos, de manera que una mezcla de reacción, con el fin de que acceda desde una cara del fondo distribuidor a la otra cara del fondo distribuidor, debe atravesar al menos un mezclador estático. Es importante que los precursores o bien toda la mezcla de reacción no deba acceder a través del fondo distribuidor sin haber recorrido un mezclador estático. Puede ser ventajoso que en el reactor de acuerdo con la invención no esté presente solamente un fondo distribuidor, sino varios. En tal caso, varios fondos distribuidores pueden estar previstos por encima del catalizador presente en el lecho fijo. Sin embargo, también pueden presentarse en el reactor varios catalizadores de lecho fijo (zonas de reacción), y en cada caso delante de una zona de este tipo puede estar presente un fondo distribuidor de acuerdo con la invención.

30 En una forma de realización a modo de ejemplo del reactor de acuerdo con la invención, éste presenta dos de los fondos distribuidores de acuerdo con la invención en la dirección de flujo y tiene la siguiente estructura: 1^{er} recinto vacío, 1^{er} fondo distribuidor con mezcladores estáticos, 1^a capa de catalizador, 2^o fondo vacío, 2^o fondo distribuidor con mezcladores estáticos, 2^a capa de catalizador (eventualmente 3^{er} recinto vacío). La alimentación de los precursores tiene lugar preferiblemente en 1^{er} recinto vacío. En el segundo recinto vacío después de la primera capa de catalizador puede alimentarse, en función de la demanda, líquido y/o gas en calidad de precursores o disolventes o gas inerte, o puede retirarse una parte de la mezcla de reacción. En el 3^{er} recinto vacío, eventualmente presente, se retira la mezcla de reacción del reactor.

35 El fondo distribuidor puede estar presente directamente (sin separación) en la dirección de flujo delante de la zona de reacción. Asimismo, es posible que entre el fondo distribuidor y la zona del catalizador de lecho fijo (zona de reacción) esté previsto un recinto que presente preferiblemente una altura de 0,1 a 20% la altura de la zona de reacción siguiente. En tal caso, el recinto puede carecer de estructuras internas, o bien puede presentar una capa inerte a base de cuerpos de relleno que no pasa a formar parte de una reacción química con ninguno de los componentes presentes en la mezcla de reacción. La altura de la capa inerte (capa de cuerpos de relleno) asciende preferiblemente a 0,1 hasta 500 mm, en particular a 100 hasta 300 mm. En calidad de cuerpos de relleno pueden emplearse cuerpos de relleno no ordenados y usuales en el comercio, p. ej. cilindros, esferas, anillos, etc. de un material inerte. Por ejemplo, pueden emplearse los cuerpos de relleno Interpack 15 mm de la razón social VFF.

El número de los mezcladores estáticos asciende preferiblemente a 70 hasta 500, preferiblemente a 120 hasta 280 por metro cuadrado de la sección transversal del reactor o bien del fondo distribuidor. Preferiblemente, los mezcladores estáticos están distribuidos uniformemente por el fondo distribuidor. Éstos están dispuestos preferiblemente de modo que tres mezcladores estáticos contiguos están dispuestos en forma de un triángulo equilátero.

En el reactor de acuerdo con la invención pueden emplearse fondos distribuidores que presenten mezcladores estáticos de diferente tipo constructivo. Mezcladores estáticos utilizables pueden adquirirse, p. ej., de las razones sociales Kenics, Koch o Sulzer.

Los mezcladores estáticos montados sobre/en un fondo distribuidor determinado deberían determinar todos el mismo efecto, a saber, una disolución óptima del gas en el líquido, una mezcladura uniforme de las fases y una distribución uniforme de la mezcla por toda la sección transversal del reactor o bien catalizador de lecho fijo. Para ello, es conveniente montar mezcladores estáticos del mismo tipo constructivo y de las mismas dimensiones sobre un determinado fondo distribuidor. Opcionalmente, en las zonas de borde pueden emplearse mezcladores estáticos de otras dimensiones/tipo constructivo. Si en el reactor está presente más de un fondo distribuidor, entonces los fondos distribuidores pueden presentar mezcladores estáticos iguales o diferentes.

El diámetro de los mezcladores estáticos se orienta en función de la velocidad en tubo vacío necesaria en el reactor y del tamaño de las burbujas deseado. Por ejemplo, en el caso de una velocidad en tubo vacío de líquido de 80 a 600 m³/m²/h, correspondiente a 60 hasta 250 elementos mezcladores por metro cuadrado, se emplea una superficie transversal del reactor con mezcladores estáticos menor que o igual a DN25, preferiblemente DN20.

Los mezcladores estáticos están dispuestos preferiblemente de manera uniforme, por ejemplo en forma de cuadrado o de rombo. Se prefiere particularmente una disposición en la que tres mezcladores estáticos contiguos enfrentados formen un triángulo equilátero, es decir, mezcladores estáticos contiguos tienen la misma separación. La distancia entre dos mezcladores estáticos contiguos (de centro a centro) asciende preferiblemente a 50 hasta 120 mm, preferiblemente a 60 hasta 90 mm. El número de mezcladores estáticos por metro cuadrado asciende preferiblemente a 20 hasta 500, de preferencia a 100 hasta 280.

Los mezcladores estáticos están integrados de tal forma en el fondo distribuidor que después del montaje del fondo distribuidor en el reactor sobresalen tanto hacia abajo como también hacia arriba del fondo distribuidor y rematan de forma enrasada con el fondo distribuidor.

El reactor de acuerdo con la invención puede ser, p. ej., un recipiente en forma de una columna. La sección transversal del reactor puede ser triangular, rectangular, cuadrada, poligonal, elíptica o, preferiblemente, circular. El grado de esbeltez está definido en tal caso como antes como la relación de la altura de la zona de reacción al diámetro de la zona de reacción. En el caso de una sección transversal del reactor no circular, a partir de la superficie en sección transversal se calcula un cuasi-diámetro d que correspondería al diámetro de un círculo con la misma superficie en sección transversal.

Mediante el grado de esbeltez relativamente pequeño es posible también emplear reactores con diámetros de hasta 5 m, preferiblemente con diámetros de 1 a 3 m para llevar a cabo reacciones de tres fases.

El reactor de acuerdo con la invención puede emplearse en todos los sectores del modo de funcionamiento de un reactor de tres fases. El reactor de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para llevar a cabo un procedimiento de reacción de múltiples fases, en el que en el reactor están presentes al menos tres fases, en donde al menos un precursor es gaseoso, un precursor es líquido y el catalizador en el lecho fijo y el reactor es recorrido en isocorriente por los precursores, empleándose en el procedimiento al menos un reactor de acuerdo con la invención. De manera particularmente preferida, el reactor es recorrido en isocorriente preferiblemente de arriba hacia abajo.

De manera particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de modo que después de la salida de los mezcladores estáticos, el diámetro medio Sauter de las burbujas de gas dispersadas en el líquido es menor que 5 mm, preferiblemente menor que 3 mm y, de manera particularmente preferida, menor que 1 mm.

En un reactor de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo diferentes tipos de reacciones que discurren entre un líquido y un gas en un catalizador sólido dispuesto en un lecho fijo tales como, p. ej., oxidaciones, epoxidaciones de olefinas (p. ej. propileno con peróxido de hidrógeno), carbonilaciones, hidroformilaciones, aminaciones, amonoxidaciones, oximaciones e hidrogenaciones. Todos estos procedimientos, llevados a cabo en un reactor de acuerdo con la invención, son asimismo objeto de la presente invención.

De manera particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención es una reacción selectiva entre un líquido y un gas. Reacciones selectivas que se llevan a cabo con ayuda del dispositivo de acuerdo con la invención son, por ejemplo, las siguientes hidrogenaciones selectivas:

- 5 Preparación de olefinas a partir de derivados de acetileno
- Preparación de olefinas con al menos un doble enlace aislado a base de olefinas conjugadas
- Preparación de cetonas saturadas a partir de cetonas insaturadas
- Preparación de aldehídos saturados a partir de aldehídos insaturados
- 10 Preparación de nitrilos saturados a partir de nitrilos insaturados

De manera muy particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención es una hidrogenación o hidroformilación.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, en particular, para llevar a cabo reacciones en las que la solubilidad del gas empleado como precursor en el líquido empleado como precursor es insuficiente bajo las condiciones de reacción para realizar la conversión necesaria de los reaccionantes.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en uno o varios reactores, en donde al menos uno de los reactores es un reactor de acuerdo con la invención. En el caso de la reacción en varios reactores, éstos están dispuestos en serie o en paralelo o tanto en serie como en paralelo. En la conexión en paralelo de varios reactores debe asegurarse que la mezcla de reacción pase al menos por un reactor de acuerdo con la invención. Los distintos reactores se hacen funcionar en un paso directo o devolviendo una parte del material expulsado del reactor (modo de funcionamiento en bucle).

Como ejemplo de un procedimiento de la invención ha de mencionarse un procedimiento para la reacción de un líquido con un gas en un catalizador heterogéneo en un reactor de lecho fijo que es recorrido en isocorriente, que se distingue para procesos en los que aparecen redes de reacciones, a pesar del claro aumento del diámetro del reactor mediante selectividades mejoradas en relación con el producto diana.

De acuerdo con la invención, la reacción de un gas con un líquido se lleva a cabo en un reactor, el cual, mediante la separación con al menos un fondo distribuidor, el mezclador estático presenta al menos dos recintos. Las sustancias de partida introducidas en el primer recinto, gas y líquido, pueden acceder exclusivamente a través del mezclador estático al segundo recinto en el que se encuentra el agregado del catalizador de lecho fijo. Al final de la zona del catalizador se encuentran, ya sea directamente, uno, dos o varios dispositivos de extracción para la mezcla de reacción o para el líquido y para el gas a partir de la mezcla de reacción, o después de la zona del catalizador está presente al menos otro recinto del cual la mezcla de reacción, conjuntamente o separada en gas y líquido, es retirada del reactor o es transferida a otra zona de reacción a través de otro fondo distribuidor que puede presentar asimismo mezcladores estáticos, pudiendo retirarse de este recinto una parte de la mezcla de reacción o pudiendo alimentarse en este recinto otros precursores.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, en especial, para llevar a cabo reacciones a realizar de forma selectiva. En el caso de reacciones de este tipo es importante que junto a una correspondiente conversión se alcance, ante todo, una elevada selectividad en relación con el producto diana, es decir, que sea elevada la proporción del producto deseado en comparación con los restantes productos que se forman en las reacciones consecutivas y/o paralelas.

En el caso de reacciones que son fuertemente exotérmicas o endotérmicas, en un sistema de tres fases pueden manifestarse, junto a limitaciones del transporte de sustancias, también limitaciones del transporte de calor. Por lo tanto, se pretende optimizar los procesos de transporte externos y/o internos y crear relaciones casi isotérmicas entre las fases. El reactor de acuerdo con la invención con su fondo distribuidor de acuerdo con la invención ayuda en tal caso de forma decisiva en la conservación del reparto de los participantes en la reacción radial y axial requerida por parte del transporte de sustancias y de calor.

Seguidamente se explica a modo de ejemplo el procedimiento de acuerdo con la invención con ayuda de una forma de realización especial. La forma de realización especial del procedimiento de la presente invención se refiere a la realización de la hidrogenación selectiva de butadienos para dar 1-buteno o para dar 2-butenos o para formar una mezcla de butenos lineales. En esta forma de realización, butadieno o corrientes con contenido en butadieno se hidrogenan para formar butenos lineales o mezclas con butenos lineales.

Como precursores en fase líquida pueden emplearse cortes C_4 técnicos tales como, p. ej., cortes C_4 de un reformador de vapor o de una unidad FCC (craqueador catalítico en lecho fluido) que pueden contener hidrocarburos

varias veces insaturados tales como butadieno y derivados de acetileno, olefinas sencillas tales como 1-buteno, 2-buteno, i-buteno así como hidrocarburos saturados tales como i-butano y n-butano.

En función de su procedencia, el precursor líquido empleado puede presentar de 5 a 100% en peso, en particular de 30 a 75% en peso y, de manera muy particularmente preferida, de 30 a 60% en peso de hidrocarburos varias veces insaturados. Por ejemplo, el contenido en 1,3-butadieno en la fracción C₄ de un craqueador de vapor se encuentra a menudo en aprox. 45% en peso. Opcionalmente, con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención puede hidrogenarse también butadieno puro, caso de que se encontrara disponible a un precio económico, selectivamente para formar n-butenos. La mezcla de hidrocarburos de partida puede emplearse seca o, eventualmente, húmeda.

Con el fin de alcanzar una elevada selectividad de la formación de butenos lineales, puede ser ventajoso limitar la concentración de hidrocarburos varias veces insaturados, predominantemente 1,3-butadieno, en la corriente de alimentación de los precursores. Las concentraciones de la corriente de alimentación de los compuestos C₄ varias veces insaturados en las fases líquidas debería ser preferiblemente menor que 20% en peso, de preferencia de 5 a 15% en peso y, de manera particularmente preferida, de 5 a 10% en peso. En el caso de corrientes de partida con una concentración mayor, la concentración puede reducirse mediante la adición de un disolvente. En calidad de disolvente pueden utilizarse las sustancias extraídas de la reacción enfriadas de los distintos reactores, en particular las del mismo reactor, es decir, que se ha de preferir el modo de funcionamiento en bucle del reactor. Sin embargo, también se puede diluir con otros disolventes que estén exentos o tengan pocos hidrocarburos insaturados varias veces. Por ejemplo, puede utilizarse refinado I, una corriente hidrocarbonada C₄ casi exenta de butadieno. De manera particularmente preferida, la corriente líquida del precursor es mezclada de forma combinada, antes de la entrada en un primer reactor, con otra corriente de modo que se obtiene una corriente con contenido en butadieno que presenta menos de 20% en peso de butadieno.

En el caso de mantener una concentración de hidrocarburos varias veces insaturados en la corriente de alimentación del precursor menor que 20% en peso, el butadieno contenido en la corriente de entrada puede hidrogenarse con una elevada selectividad para formar butenos. La selectividad de los butenos (S_{butenos}) se define como sigue:

$$S_{\text{butenos}} = \frac{\text{Conversión en butenos}}{\text{Conversión total en butadieno}} * 100$$

y de este modo pueden alcanzarse valores de al menos 97%.

Para la hidrogenación selectiva de butadieno se emplean preferiblemente catalizadores con soporte que presentan al menos un metal del grupo secundario octavo del Sistema Periódico de los Elementos en calidad de componente activo, así como un material de soporte. Un metal preferido es paladio. Las concentraciones de metales en el catalizador con soporte ascienden preferiblemente a 0,1 hasta 2,0% en peso, preferiblemente a 0,2 hasta 1,0% en peso. Como materiales de soporte pueden utilizarse, por ejemplo, MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, SiO₂/Al₂O₃, CaCO₃ o carbón activo. Materiales de soporte preferidos son Al₂O₃ y SiO₂. Para la hidrogenación se emplean, en particular, catalizadores revestidos, es decir, las sustancias activas en la hidrogenación se encuentran en la zona del borde del cuerpo del catalizador. De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea como catalizador un catalizador que presenta paladio.

Los catalizadores se emplean preferiblemente en una forma en la que ofrecen una escasa resistencia al flujo, p. ej. en forma de gránulos, nódulos o cuerpos moldeados tales como comprimidos, cilindros, esferas, productos extrudidos en forma de cordón o anillos.

Si se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención más de un reactor o más de una zona de reacción, entonces en los distintos reactores o bien zonas de reacción pueden emplearse catalizadores iguales o diferentes.

El hidrógeno empleado para la hidrogenación puede ser puro o puede presentar hasta 50% en volumen de gases inertes (gases que no reaccionan con los precursores y/o el producto ni modifican la actividad del catalizador). Los gases inertes pueden ser, por ejemplo, nitrógeno o metano, pero no monóxido de carbono. El contenido en monóxido de carbono en el hidrógeno debería encontrarse debido a su disminución de la actividad del catalizador, provocada por él a menudo, en el intervalo de unos pocos ppm en vol., preferiblemente menos de 10 ppm en vol. En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea preferiblemente hidrógeno con una pureza mayor que 99,5% en vol.

La hidrogenación selectiva conforme a la forma de realización preferida del procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en la zona de reacción de 0 a 150°C, preferiblemente de 25 a

80°C. Estas temperaturas de hidrogenación medias pueden, en el caso de utilizar varios reactores, ser iguales o diferentes en estos reactores.

La corriente con contenido en butadieno empleada como precursor representa la fase líquida en el sistema de tres fases. Por lo tanto, hidrogenaciones de este tipo se llevan a cabo preferiblemente a una presión de 5 a 50 bar, preferiblemente de 5 a 30 bar y, de manera muy particularmente preferida, de 5 a 20 bar. La presión puede ser igual o diferente en los reactores. La presión, medida en la parte superior de los reactores, es una función de la temperatura de hidrogenación, de la relación cuantitativa de hidrógeno a la mezcla de partida, así como de la proporción de los compuestos varias veces insaturados en la corriente de alimentación al reactor.

La solubilidad del hidrógeno en la mezcla de hidrocarburos C_4 depende de la presión, en el caso de una presión elevada se disuelve más hidrógeno que en el caso de una presión baja.

Para la hidrogenación selectiva de corrientes con contenido en butadieno se ofrece, en una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, menos hidrógeno que el que sería necesario para la hidrogenación completa de los compuestos varias veces insaturados para dar las correspondientes mono-olefinas. En el 1^{er} reactor se ofrece 0,1 a 0,9 veces la cantidad de hidrógeno en comparación con la cantidad estequiométricamente necesaria. En el caso de una instalación de dos etapas, también en el 2^o reactor se ajusta un defecto estequiométrico de hidrógeno. Como precursor gaseoso para la hidrogenación selectiva se aporta por lo tanto preferiblemente menos de la cantidad estequiométricamente necesaria de hidrógeno.

Como ya se ha descrito, la hidrogenación selectiva de la corriente con contenido en butadieno, preferiblemente con contenido en 1,3-butadieno, puede llevarse a cabo en uno o, preferiblemente, en varios reactores de acuerdo con la invención conectados uno tras otro. En tal caso, los reactores pueden ser hechos funcionar de forma adiabática o politrópica.

Las velocidades en tubo vacío de la fase líquida pueden variar dentro de amplios intervalos. En particular, puede rebasar claramente el intervalo laminar. Velocidades en tubo vacío preferidas, con las cuales puede llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular la hidrogenación selectiva de corrientes con contenido en butadieno, ascienden a 50 hasta 700 $m^3/m^2/h$, preferiblemente de 100 a 450 $m^3/m^2/h$. Las velocidades en tubo vacío pueden, en el caso de la presencia de varios reactores, ser iguales o diferentes en los distintos reactores.

El efecto de dispersión de los mezcladores estáticos del dispositivo de acuerdo con la invención aumenta con la solicitación creciente en sección transversal. En el caso de que al reactor se alimente más gas que el que sea soluble en el líquido aportado, con ayuda de la velocidad en tubo vacío se puede controlar el tamaño de las burbujas de gas dispersadas en el líquido (después de abandonar el mezclador). Por lo tanto, es conveniente, en el caso de elevadas relaciones de gas a líquido, p. ej. en el "flujo pulsante", ajustar velocidades en tubo vacío mayores. Las burbujas de gas dispersadas presentan en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente diámetros medios Sauter calculados (Klaus Sattler: Thermische Trennverfahren, 2^a edición, págs. 527-528, editorial VCH) entre 0,001 y 5 mm, preferiblemente entre 0,1 y 3 mm y, de manera particularmente preferida, de 0,1 a 1 mm.

Los siguientes Ejemplos han de explicar el procedimiento de acuerdo con la invención utilizando el dispositivo de acuerdo con la invención, sin limitar el alcance de aplicación que resulta de la descripción y de las reivindicaciones.

45 **Ejemplo 1: (Ejemplo Comparativo)**

La hidrogenación selectiva del butadieno procedente de una corriente C_4 (composición, véase la Tabla 1) tuvo lugar en una instalación que presenta un reactor de lecho fijo. En el reactor se encontraba un catalizador de soporte de paladio (0,1% en peso de Pd sobre Al_2O_3 , fabricante, razón social Degussa, denominación del tipo H14171). El agregado del catalizador estaba cubierto con una capa de material inerte de aprox. 30 cm de altura (Interpak 15 mm, razón social VFF). El reactor presentaba una relación altura del lecho fijo a diámetro de 2,6. Se hizo funcionar como reactor de bucle con una evacuación del reactor enfriada propia, con una relación alimentación a corriente del circuito de aprox. 15. En tal caso, se ajustó una velocidad lineal del líquido de aprox. 332 $m^3/(m^2 \cdot h)$. Los precursores: C_4 líquido e hidrógeno puro se añadieron mediante anillos distribuidores configurados en forma de cono. La temperatura a la entrada del reactor ascendió a aprox. 35°C y la presión a 9 bar. En la tubería de alimentación hacia la hidrogenación se ajustó una relación molar de hidrógeno a butadieno de 0,91. Bajo las condiciones de reacción (temperatura, presión), la proporción molar porcentual del hidrógeno disuelto en C_4 en comparación con la cantidad ofrecida se encontraba en 20%. La composición del material extraído del reactor lo muestra la columna 2 de la Tabla 1. La selectividad alcanzada de buteno en el 1^{er} reactor ascendió a 98,6%, con una conversión de butadieno de 88,4%. La conversión final de butadieno requerida tuvo lugar en el 2^o reactor.

Tabla 1: Distribución de los hidrocarburos C₄ en las corrientes

	Corriente de partida C₄ [% en peso]	Producto del 1º reactor [% en peso]	
5	Butadieno	48,2	5,6
	1-buteno	15,5	39,5
	cis-2-buteno	3,3	11,7
	trans-2-buteno	4,5	14,1
10	Isobuteno	21,1	21,1
	Isobutano	1,4	1,4
	n-butano	6,0	6,6

Ejemplo 2 conforme a la invención

15 La instalación para la hidrogenación selectiva del butadieno se aumentó en relación con la capacidad en un factor de 3,5. La relación altura del lecho fijo a diámetro elegida ascendió en el reactor a 1,8, con lo que tuvo lugar una disminución de 1,44 veces el grado de esbeltez. El reactor claramente aumentado en diámetro se equipó con el dispositivo distribuidor de acuerdo con la invención (139 mezcladores estáticos por m², tipo ¾" KMS 4 de la razón social Kenics). Entre el distribuidor y el lecho del catalizador se incorporó una capa inerte de 30 cm de altura (Interpak 15 mm, razón social VFF).

20 De la estructura restante de la instalación con el reactor, que estaba realizado como reactor de bucle con evacuación enfriada y cargado con catalizador conforme al Ejemplo 1, la instalación era análoga a la instalación del Ejemplo Comparativo.

25 En el caso de una temperatura de entrada al reactor en el reactor de 30°C, una presión de 9,2 bar, una relación molar de hidrógeno a butadieno en la corriente de alimentación de 0,9, una relación alimentación a corriente del circuito de aprox. 17, una velocidad lineal del líquido de aprox. 415 m³/(m²·h) se alcanzaron los resultados representados en la Tabla 2. La proporción porcentual del hidrógeno disuelto en la corriente C₄ en comparación con la cantidad ofrecida se encontraba en el reactor en 21%. La selectividad alcanzada en relación con los butenos (producto diana) ascendió a 99,7% a una conversión de butadieno de 88,1%. La conversión final requerida del butadieno tuvo lugar en el 2º reactor.

Tabla 2: Distribución de los hidrocarburos C₄ en las corrientes

	Corriente de partida C₄ [% en peso]	Producto del 1º reactor [% en peso]	
40	Butadieno	47,8	5,7
	1-buteno	13,4	39,9
	cis-2-buteno	3,9	8,2
	trans-2-buteno	5,1	16,3
	Isobuteno	20,9	20,9
45	Isobutano	1,5	1,5
	n-butano	7,4	7,5

50 Como muestra la comparación de los dos ejemplos, mediante el empleo del reactor de acuerdo con la invención con el fondo distribuidor de acuerdo con la invención con mezcladores estáticos pudo alcanzarse, a pesar de una clara disminución del grado de esbeltez, una conversión constante, e incluso una selectividad ligeramente mejorada con una conversión equiparable. La mejora de la selectividad se alcanzó a pesar de un claro aumento del diámetro del reactor. Esto conduce a un claro aumento de la rentabilidad del proceso.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Reactor para llevar a cabo reacciones en las que al menos se presenten tres fases y al menos un precursor gaseoso y un precursor líquido, en isocorriente en un catalizador dispuesto en un lecho fijo, se hacen reaccionar para dar uno o varios productos, presentando el reactor al menos una zona en la que el catalizador se presenta en el lecho fijo y una zona separada de la zona anterior por un fondo distribuidor que presenta agujeros, cuyo tamaño corresponde a la sección transversal del reactor, en la que penetran los precursores líquidos y gaseosos en el reactor, caracterizado porque el reactor presenta un grado de esbeltez menor que 3 y porque el fondo distribuidor presenta mezcladores estáticos que están dispuestos en al menos una cara del fondo distribuidor en los agujeros.
- 10 2.- Reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque el número de mezcladores estáticos por metro cuadrado de la sección transversal del reactor asciende a 70 hasta 500.
- 15 3.- Reactor según la reivindicación 2, caracterizado porque el número de mezcladores estáticos por metro cuadrado asciende a 120 hasta 280.
- 20 4.- Reactor según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los mezcladores estáticos están distribuidos de manera uniforme.
- 25 5.- Reactor según la reivindicación 4, caracterizado porque están dispuestos tres mezcladores estáticos contiguos en forma de un triángulo equilátero.
- 6.- Reactor según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque puede ser empleado en todos los sectores del modo de funcionamiento de un reactor de tres fases.
- 30 7.- Procedimiento para llevar a cabo reacciones en las que se presentan al menos tres fases, y al menos un precursor gaseoso y al menos un precursor líquido son hechos reaccionar en isocorriente en un catalizador dispuesto en un lecho fijo para formar uno o varios productos, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo en al menos un reactor conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 35 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el reactor es recorrido desde arriba hacia abajo.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo de modo que después de la salida de los mezcladores estáticos, el diámetro medio Sauter de las burbujas de gas dispersadas en el líquido es menor que 5 mm.
- 40 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque después de la salida de los mezcladores estáticos, el diámetro medio Sauter de las burbujas de gas dispersadas en el líquido es menor que 1 mm.
- 45 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque se llevan a cabo reacciones selectivas entre un líquido y gas.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el procedimiento es una hidrogenación.
- 50 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado porque se hidrogena butadieno o corrientes con contenido en butadieno para formar butenos lineales o mezclas con butenos lineales.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque como catalizador se emplea un catalizador que presenta paladio.
- 55 15.- Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque como precursor líquido se emplea una corriente con contenido en butadieno, que presenta de 5 a 100% en peso de olefinas varias veces insaturadas.
- 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la corriente de precursor se mezcla, antes de la entrada en un primer reactor, de manera combinada con otra corriente de manera que se obtiene una corriente con contenido en butadieno que presenta menos de 20% en peso de butadieno.
- 17.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque como precursor gaseoso para la hidrogenación se aporta menos de la cantidad estequiométricamente necesaria de hidrógeno.