

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 477**

51 Int. Cl.:

B01J 8/22 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

B01D 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012 E 12756812 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2635370**

54 Título: **Aparato y procedimiento**

30 Prioridad:

22.09.2011 GB 201116382

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

20.06.2016

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES
LIMITED (100.0%)
10 Eastbourne Terrace
London W2 6LG, GB**

72 Inventor/es:

**MCKINLEY, DONALD HUGH;
HENSMAN, JOHN RICHARD y
KIPPAX, JOHN WILSON**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 574 477 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

Aparato y procedimiento

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un aparato y un procedimiento para realizar reacciones catalíticas heterogéneas. Más en particular se refiere a un procedimiento y un aparato para realizar una reacción catalítica heterogénea para la producción de ésteres de ácido carboxílico.
- 10 **[0002]** La realización de una reacción en presencia de catalizador en una columna de destilación de manera que la reacción se lleva a cabo simultáneamente con la separación de los productos de la reacción se conoce y se ha puesto en práctica desde hace tiempo. Esta denominada destilación catalítica es útil especialmente para realizar reacciones reversibles en la fase líquida tales como reacciones de esterificación.
- 15 **[0003]** Se han sugerido diversas configuraciones. En general el catalizador estará en forma de partículas. En algunas configuraciones el catalizador se coloca en bandejas convencionales dentro de una columna de destilación. Se incluyen ejemplos de dicha columna catalítica en los documentos US-5.536.856 y US-5.157.168.
- 20 **[0004]** En la configuración descrita en el documento US-5.536.856, la esterificación se lleva a cabo en un reactor en columna en el que existe una pluralidad de bandejas de esterificación. Cada bandeja tiene una capacidad de líquido predeterminada y contiene una carga de catalizador de esterificación en partículas. Una fase líquida que contiene el componente de ácido carboxílico fluye en sentido descendente por el reactor en columna desde una bandeja de esterificación a la siguiente bandeja hacia abajo en sentido contrario a un flujo de vapor alcohólico que fluye hacia arriba y que se inyecta en la parte inferior del reactor en columna. Se evacua el agua de esterificación desde la parte superior del reactor en columna en el flujo de vapor mientras se recupera el producto de éster desde el sumidero del reactor. A medida que el líquido fluye hacia abajo en las bandejas se encuentra con alcohol cada vez más seco y la reacción de equilibrio de esterificación se impulsa hacia la formación de un éster.
- 25 **[0005]** A medida que prosigue la reacción, el catalizador se desactivará. Cuando esto sucede es necesario evacuar el catalizador consumido y sustituirlo por catalizador nuevo. Convencionalmente se requiere para ello interrumpir el procedimiento de manera que pueda vaciarse el catalizador de la columna y reponerse con catalizador nuevo. Este procedimiento es costoso en términos de la acción necesaria y en términos de pérdida de producción.
- 30 **[0006]** Un problema adicional es que el catalizador en la columna puede desactivarse a velocidades diferentes dependiendo de su posición en la columna. Así en la situación en que se interrumpe todo el procedimiento y se vacía el catalizador de la columna, al menos parte del catalizador de la columna puede no haberse desactivado y por tanto se repondrá innecesariamente. Con el fin de reducir al mínimo esta pérdida, el punto en el que se produce la interrupción puede retrasarse hasta que se haya consumido más catalizador. Sin embargo, si bien esto puede resolver el problema anterior, debe buscarse un punto de equilibrio entre mantener el procedimiento en curso para evitar la pérdida de catalizador activo y la necesidad de reponer el catalizador consumido para mantener una producción eficaz.
- 35 **[0007]** Con el fin de abordar este problema se han hecho varias propuestas para permitir la evacuación y la reposición del catalizador sin necesitar interrumpir completamente el funcionamiento.
- 40 **[0008]** Por ejemplo, en el documento US-5.510.089 se describe un reactor en el que el catalizador de partículas pequeñas está soportado de forma holgada en bandejas en una columna de destilación. El catalizador se sumerge en el líquido en las bandejas y se mantiene en suspensión mediante el gas de flujo ascendente. Se proporciona un punto de extracción para cada bandeja de manera que el líquido que contiene el catalizador en suspensión pueda ser evacuado por un separador durante el funcionamiento. Una vez evacuado, el catalizador es separado del líquido que se recicla en la bandeja hasta que se ha evacuado todo el catalizador. A continuación puede añadirse catalizador nuevo al separador en el que se combina en suspensión espesa en el líquido que se hace recircular de la bandeja. Las bandejas pueden estar todas conectadas al mismo separador/mezclador de suspensión espesa. En los documentos US-5.198.196 y US-5.133.942 se describen configuraciones para eliminar el catalizador sin interrumpir la columna.
- 45 **[0009]** En el documento US-6.036.848-A se describe una configuración modificada. En esta configuración se desvía un fluido monofase para evitar que pase a través del catalizador. A continuación puede evacuarse el catalizador consumido y añadirse catalizador nuevo. Seguidamente se restaura la circulación del fluido monofase. El catalizador puede evacuarse por gravedad o, si esta acción fuera inadecuada, pueden proporcionarse medios
- 50

adicionales. El líquido que contiene los reactivos se introduce en un conducto descendente en la zona de reacción. El conducto descendente está situado en el centro de la columna y llega a un dispositivo de distribución desde el cual el líquido es enviado para que se distribuya en el lecho catalítico de manera que pase a través del lecho catalítico hacia arriba de la parte inferior a la parte superior. A continuación se vierte la fracción de líquido desde la parte superior del lecho hacia la zona de destilación situada por debajo de la zona de reacción a través de un rebosamiento. La zona de destilación tiene una placa de destilación superior que comprende un borde de rebosamiento que se usa para permitir una separación adicional de la fracción de líquido que contiene el producto. A continuación se envía el líquido restante hacia la siguiente zona de reacción situada por debajo de la zona de destilación en la que se repite el procedimiento.

10

[0010] Si bien estas configuraciones abordan el problema de las configuraciones anteriores en las que se necesitaba una interrupción completa de la columna, aún adolecen de varias desventajas e inconvenientes. En particular cuando se desvía el líquido desde una bandeja al aparato en el que el catalizador se separa del líquido, el flujo hacia y desde la columna se efectúa como el volumen de líquido en la columna.

15

[0011] Por tanto es conveniente proporcionar un aparato y un procedimiento que permitan superar los problemas mencionados anteriormente. Esto se consigue mediante un sistema en el que la bandeja en la que debe reponerse el catalizador es evitada a la vez que se repone el catalizador de manera que pueda continuar la reacción en el resto de la columna.

20

[0012] Así según un primer aspecto de la presente invención se proporciona un aparato para su uso en reacciones catalíticas heterogéneas que comprende:

(a) un reactor en columna que comprende una pluralidad de bandejas montadas unas sobre otras, cada una adaptada para contener un volumen de líquido predeterminado y una carga de partículas de un catalizador sólido en las mismas;

(b) un medio para introducir un reactivo en fase líquida por encima de la bandeja superior;

(c) un medio para introducir un reactivo en fase de vapor por debajo de la bandeja inferior;

(d) un medio para evacuar un flujo post-reacción en fase líquida desde debajo de la bandeja inferior;

(e) un medio para evacuar un flujo post-reacción en fase de vapor desde encima de la bandeja superior;

35

(f) un medio de ascenso de vapor asociado con cada bandeja adaptado para permitir que el vapor entre en esa bandeja desde abajo;

(g) un medio de subdesbordamiento asociado con cada bandeja adaptada para evacuar líquido desde esa bandeja y el reactor en columna antes de su introducción en el reactor en columna en una bandeja inferior;

40

(h) un medio para guiar temporalmente dicho líquido evacuado desde una bandeja para evitar al menos una bandeja inferior y ser reintroducido en el reactor en columna en una bandeja situada por debajo de dicha al menos una bandeja evitada;

45

(i) un medio para evacuar el líquido y el catalizador de dicha al menos una bandeja evitada; y

(j) un medio para reponer un volumen de líquido y catalizador en dicha al menos una bandeja evitada.

[0013] Por este medio puede reponerse el volumen de líquido y catalizador sin que el flujo global hacia y desde el reactor en columna se vea afectado. Esto se consigue mediante el uso del subdesbordamiento y por el hecho de que el medio de subdesbordamiento evacua el flujo desde el reactor en columna antes de reintroducirlo en una bandeja inferior, es decir, de que se use un sistema externo. La configuración de subdesbordamiento asegura que el volumen de líquido sea sustancialmente constante.

50

[0014] Debe entenderse que por "sistema externo" se entiende en general que los conductos salen completamente del reactor en columna, sin embargo, se entenderá además que cubre también configuraciones en las que los conductos están dentro de la cubierta externa de la construcción de la planta a la vez que son externos al reactor en columna que se considera situado dentro del área en la que están situadas las bandejas.

[0015] Debe entenderse también que por "medio de subdesbordamiento" se hace referencia a una salida que está colocada por debajo del nivel de líquido en un recipiente de reacción para permitir que el flujo de líquido esté debajo de la superficie superior de dicho líquido. Ello contrasta con una configuración de rebosamiento en la que el líquido se evacua desde la parte superior del líquido una vez que el nivel de líquido alcanza un nivel predeterminado en el recipiente de reacción.

[0016] El medio de subdesbordamiento estará configurado preferentemente de manera que sustancialmente sólo se evacua líquido de dicha bandeja a través del medio de subdesbordamiento. Esto puede conseguirse mediante cualquier medio adecuado. En una configuración, puede incluirse un filtro en o cerca de la entrada al medio de subdesbordamiento. Puede usarse también una configuración de ciclones.

[0017] El líquido evacuado desde una bandeja a través del medio de subdesbordamiento puede ser guiado a la bandeja inferior, o cuando se evitan una o más bandejas, una bandeja inferior posterior, mediante cualquier medio adecuado. En una configuración, el líquido del medio de subdesbordamiento se hace pasar a un recipiente que incluye un medio que permite controlar el nivel de líquido en la bandeja. El medio para controlar el nivel de líquido puede ser de cualquier configuración adecuada y puede ser un deflector. El deflector contendrá líquido en el recipiente hasta el nivel superior del deflector. A continuación el líquido en exceso del deflector rebosará el deflector y circulará a través de los conductos adecuados para introducirse en la columna de reacción en una bandeja posterior. Pueden incluirse medios en el recipiente para permitir su evacuación en caso necesario.

[0018] El reactor en columna comprende una pluralidad de bandejas. Aunque pueden bastar dos o tres bandejas, en algunos casos será necesario normalmente proporcionar al menos de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20 o más bandejas en el reactor en columna dependiendo de la reacción que se llevará a cabo. Normalmente cada bandeja estará diseñada para proporcionar un tiempo de permanencia para líquido en cada bandeja desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 120 minutos, preferentemente desde aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos aunque de nuevo esto dependerá de la reacción que se va a llevar a cabo.

[0019] Aunque se ha indicado el medio para introducir los reactivos líquidos y en vapor respectivamente por encima y por debajo de las bandejas, se entenderá que se hará por encima de las bandejas en las que tiene lugar la reacción. Si, por ejemplo, se añade reactivo líquido por debajo de una bandeja, esa bandeja no tomará parte en la reacción y de esta forma esta forma de adición no sitúa el aparato fuera del alcance de la presente invención. Se aplica una situación similar si se añade algún vapor por encima de una bandeja. Se entenderá también que se aplica una situación análoga en relación con la evacuación de los flujos de vapor y líquido post-reacción.

[0020] Pueden proporcionarse una o más bandejas de lavado por encima de las bandejas de esterificación con el fin de evitar pérdida de producto, disolvente y/o reactivos del reactor en columna.

[0021] El medio de ascenso de vapor asociado con cada bandeja puede comprender un tubo perforado colocado de manera que, en funcionamiento, se sitúe por debajo de la superficie de la mezcla de líquido y catalizador sólido en esa bandeja y de manera que las burbujas de vapor que emergen de la misma agiten dicha mezcla de catalizador de partículas sólidas y líquido. El tubo perforado puede ser un tubo perforado anular. Puede montarse al menos un medio deflector adyacente al tubo perforado para mejorar la acción de mezclado. Para un funcionamiento a pequeña escala puede usarse un tubo perforado en el eje del reactor en columna bajo un deflector cilíndrico.

[0022] En una realización el tubo perforado es un tubo perforado anular y se colocan medios de deflector anular internos y externos adyacentes al tubo perforado y definen una zona de flujo ascendente en la región de flujo ascendente de burbujas de vapor y zonas adyacentes de flujo descendente dentro y fuera de la zona de flujo ascendente.

[0023] Es importante evitar zonas de estancamiento en las que pueda sedimentarse el catalizador sólido dado que pueden conducir a una formación excesiva de subproductos o a la aparición de puntos calientes. Aunque pueden proporcionarse agitadores mecánicos en cada bandeja para mantener las partículas de catalizador suspendidas en líquido, esto añade cierta complejidad al reactor. Sin embargo, es posible, mediante el diseño adecuado del tubo perforado y la bandeja, garantizar que el vapor en flujo ascendente proporciona suficiente agitación al pasar a través del líquido en la bandeja para mantener en suspensión las partículas del catalizador. Para conseguir esta finalidad es conveniente que al menos una parte del suelo de una o más, y preferentemente la

totalidad, de las bandejas estén inclinadas hacia una zona en la que exista una turbulencia provocada por el vapor en flujo ascendente de manera que se encuentre por debajo del tubo perforado. El ángulo de inclinación se selecciona preferentemente de manera que sea igual o mayor que el ángulo de reposo del catalizador de partículas sólidas bajo el líquido en la bandeja. La adopción de dicha inclinación tenderá a garantizar que la totalidad del catalizador esté en contacto dinámico con el líquido durante el funcionamiento y que no se formen zonas de catalizador estancadas. Dichas zonas estancadas no son deseables ya que pueden favorecer reacciones secundarias no deseadas o incluso en ciertos casos la producción de desbordamiento térmico.

[0024] En la configuración de la presente invención, el líquido en la bandeja evitada se usa para descargar el catalizador desde esa bandeja sin necesidad de circulación de líquido o adición de líquido nuevo para evacuar el catalizador. Así se mantiene el volumen de líquido.

[0025] Una vez evacuado, el catalizador de la bandeja evitada se evacua del líquido. Esto puede realizarse mediante cualquier medio adecuado. En una configuración, el catalizador se separa por filtración. El uso de filtración en lugar de sedimentación permite un tiempo de operación relativamente rápido.

[0026] A continuación se lleva a suspensión espesa un catalizador nuevo en un volumen de líquido necesario para reponer el líquido en la bandeja evitada y se devuelve a la bandeja evitada que puede ponerse así de nuevo en el flujo. Se entenderá que por catalizador "nuevo" se entiende cualquier catalizador nuevo o catalizador regenerado. Así el volumen de catalizador y líquido puede reponerse sin necesidad de circulación de líquido o del uso de líquido adicional para reponer el catalizador.

[0027] El líquido usado para suspensión espesa del catalizador nuevo puede ser el líquido evacuado previamente de la bandeja, líquido nuevo o una mezcla de los mismos.

[0028] El aparato del primer aspecto anterior puede usarse para realizar una diversidad de reacciones catalíticas heterogéneas.

[0029] Así según un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para realizar una reacción catalítica heterogénea que comprende:

(a) el suministro de un reactivo en fase líquida al aparato del primer aspecto anterior;

(b) el suministro de un reactivo en fase de vapor al aparato del primer aspecto anterior;

(c) el paso del reactivo en fase líquida y el reactivo en fase de vapor a contracorriente a través del reactor en columna, manteniéndose dicho reactor en condiciones de reacción que permiten que tenga lugar la reacción;

(d) cuando se requiera, la realización de un procedimiento de reposición de catalizador que comprende:

el guiado del líquido desde una bandeja para evitar al menos una bandeja situada por debajo de dicha bandeja;

la evacuación de líquido y catalizador en la al menos una bandeja evitada;

la reposición de dicha al menos una bandeja evitada con una carga de líquido y catalizador;

el guiado de líquido de la bandeja a la al menos una bandeja evitada anteriormente;

(e) la recuperación de un flujo post-reacción en fase líquida; y

(f) la recuperación de un flujo post-reacción en fase de vapor.

[0030] El procedimiento puede incluir además la separación del líquido evacuado del catalizador evacuado. Esto puede conseguirse por cualquier medio adecuado como, por ejemplo, filtración. El catalizador evacuado puede lavarse antes de ser descargado. El catalizador nuevo puede lavarse antes de usarse para rellenar la bandeja evitada.

[0031] En general el sistema usado para la evacuación y el relleno de catalizador se purgará antes de su puesta en funcionamiento para evacuar el oxígeno. En general se purgará con un gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno.

[0032] La reacción catalítica heterogénea puede ser cualquier reacción adecuada. En una configuración es un procedimiento de esterificación. En particular, es un procedimiento para la producción de ésteres de ácido

carboxílico por reacción de un componente de ácido carboxílico seleccionado entre ácidos mono-, di- y policarboxílicos, anhídridos de los mismos, y mezclas de los mismos, y de un componente de alcohol seleccionado entre alcoholes mono-, di- y polihídricos, fenoles, y mezclas de los mismos, en presencia de un catalizador de esterificación sólido seleccionado entre resinas de intercambio de iones de partículas que tienen grupos sulfónicos, 5 grupos carboxílicos o ambos.

[0033] Entre los ejemplos de reacciones de monoesterificación se incluye la producción de ésteres de alquilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos a partir de alcanoles y ácidos monocarboxílicos alifáticos o anhídridos de los mismos. Dichos ácidos monocarboxílicos pueden contener, por ejemplo, de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 26 átomos de carbono y pueden incluir mezclas de dos o más de los mismos. Los ésteres de alquilo derivados de alcanoles que contienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono pueden ser de especial importancia.

[0034] Dichos ácidos monocarboxílicos incluyen ácidos grasos tales como ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido linoleico, ácido eicosanoico, 15 ácido isoesteárico y similares, así como mezclas de dos o más de los mismos. Las mezclas de ácidos grasos se producen comercialmente por hidrólisis de triglicéridos de ocurrencia natural de origen vegetal, tales como aceite de coco, aceite de semilla de colza y aceites de palma, y triglicéridos de origen animal, tales como aceites de manteca de cerdo, de sebo y de pescado. Si se desea, dichas mezclas de ácidos pueden someterse a destilación para evacuar ácidos de bajo punto de ebullición que tiene un punto de ebullición menor que una temperatura escogida 20 (por ejemplo, ácidos C₈-C₁₀) y producir así una mezcla de ácidos "de cabeza", o para evacuar ácidos de alto punto de ebullición que tienen un punto de ebullición mayor que una segunda temperatura escogida (por ejemplo, ácidos C₂₂₊) y producir así una mezcla de ácidos "de cola", o para evacuar ácidos de puntos de ebullición bajos y altos y producir así una mezcla de ácidos "de cabeza y cola". Dichas mezclas de ácidos grasos pueden contener también ácidos etilénicamente insaturados tales como ácido oleico. Estas mezclas de ácidos grasos pueden esterificarse con 25 metanol para producir mezclas de ésteres de ácidos grasos de metilo que pueden hidrogenarse para producir mezclas de alcanoles, por ejemplo alcanoles C₈-C₂₀ (denominados a menudo alcoholes detergentes), que son aceptables para la producción de detergentes sin separación previa entre unos y otros alcanoles.

[0035] Otra clase de ésteres de ácido carboxílico que pueden producirse mediante el procedimiento de la 30 invención son diésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados C₄-C₁₈ alifáticos y cicloalifáticos. Estos compuestos pueden producirse por reacción de alcanoles con los ácidos o anhídridos dicarboxílicos de los mismos, o con mezclas del ácido dicarboxílico y su anhídrido. Los oxalatos de dialquilo, los maleatos de dialquilo, los succinatos de dialquilo, los fumaratos de dialquilo, los glutaratos de dialquilo, los pimelatos de dialquilo y los azelatos de dialquilo son ejemplos de dichos diésteres de ácido carboxílico. Otros ejemplos de dichos ésteres incluyen 35 diésteres de alquilo de ácido tetrahidroftálico. Los ésteres de alquilo C₁-C₁₀ de dichos ácidos dicarboxílicos son de especial interés. Puede usarse ácido dicarboxílico libre o su anhídrido, si existe, o una mezcla de ácidos dicarboxílicos y anhídrido como componente de material de partida de ácido carboxílico para la producción de dichos diésteres de alquilo. Los ésteres de alquilo de ácidos monocarboxílicos C₇-C₂₀ aromáticos y mezclas de los mismos pueden prepararse mediante un procedimiento de la invención. El ácido benzoico y el ácido 1-naftoico son ejemplos 40 de dichos ácidos.

[0036] Los ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos C₈-C₂₀ aromáticos pueden producirse también por el procedimiento de la invención a partir de los ácidos, sus anhídridos y mezclas de los mismos.

45 **[0037]** Es posible también producir poliésteres de alquilo de ácidos policarboxílicos por el procedimiento de la invención. Dichas fracciones de ácido policarboxílico incluyen, por ejemplo, ácido cítrico, dianhídrido piromelítico y similares.

[0038] Los ésteres de ácido carboxílico de alcoholes dihidricos y polihídricos pueden producirse mediante el 50 procedimiento de la invención. Los ejemplos de dichos ésteres incluyen diformato de etilenglicol, diacetato de etilenglicol, diformato de propilenglicol, diacetato de propilenglicol, triacetato de glicerilo, acetatos de hexosa y los ésteres de acetato, propionato y n-butirato de sorbitol, manitol y xilitol, y similares.

[0039] El más volátil del componente de ácido carboxílico y el componente de alcohol serán a menudo el 55 componente de alcohol. Por ejemplo, el metanol será el componente más volátil en la producción de ésteres de metilo de ácidos grasos a partir de mezclas de ácidos grasos obtenidas mediante la hidrólisis de triglicéridos. En cambio, en la producción del éster de di-n-butirilo de etilenglicol a partir de ácido n-butírico y etilenglicol, por ejemplo, el ácido n-butírico será el componente más volátil. De forma similar, en la producción de diformato de propilenglicol a partir de propilenglicol y ácido fórmico, el componente más volátil será el componente de ácido carboxílico, es decir,

el ácido fórmico.

[0040] Las condiciones de esterificación usadas en el reactor en columna incluirán normalmente el uso de temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 160°C. Por ejemplo, puede usarse una temperatura en el intervalo de aproximadamente 80°C a aproximadamente 140°C, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 125°C. Dichas temperaturas operativas estarán determinadas por factores tales como la estabilidad térmica del catalizador de esterificación, la cinética de la reacción de esterificación y la temperatura de vapor del componente de vapor suministrado a la base del reactor en columna a la presión de entrada relevante. Las presiones operativas típicas en la entrada de vapor del reactor en columna están comprendidas entre aproximadamente 0,1 bares y aproximadamente 25 bares. Puede usarse una velocidad espacial horaria del líquido a través del reactor en columna comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹, normalmente de aproximadamente 0,2 h⁻¹ a aproximadamente 2 h⁻¹.

[0041] El reactivo en fase líquida puede suministrarse a una parte superior del reactor en columna en forma limpia, en solución en producto reciclado o en solución en un disolvente o un diluyente inerte para el mismo.

[0042] Cuando los reactivos son para esterificación, el componente de alcohol y/o el componente de ácido carboxílico pueden hacerse reaccionar antes de la introducción en el reactor en columna. Esta pre-reacción puede usarse, por ejemplo, en caso de que la reacción entre los dos componentes pueda iniciarse en ausencia de catalizador añadido. La reacción de un anhídrido ácido, tal como anhídrido maleico o anhídrido ftálico, con un componente de alcohol, tal como un alanol, por ejemplo, metanol, etanol o n-butanol, es un ejemplo de dicha reacción, donde la formación del monoéster correspondiente tiene lugar en condiciones moderadas, por ejemplo 60°C y 5 bares, sin necesidad de ningún catalizador añadido. Este monoéster sigue siendo un ácido monocarboxílico. Además tendrá lugar alguna formación de diéster. La mezcla de reacción resultante puede contener una mezcla de monoéster, diéster, agua y alanol. Puede añadirse más alanol, si se desea, a la mezcla antes de la introducción en el reactor en columna para la conversión del monoéster en el diéster.

[0043] En otros casos, incluso cuando el producto deseado es un éster de ácido monocarboxílico, el componente de alcohol y el componente de ácido carboxílico pueden hacerse reaccionar hasta el equilibrio en presencia de una resina de intercambio de iones ácidos que contiene grupos -SO₃H y/o -COOH antes de la introducción de la mezcla de equilibrio resultante en el reactor en columna.

[0044] En el procedimiento de la invención sale una mezcla de vapor del reactor en columna como un producto superior. Puede suministrarse un medio para hacer interaccionar dicha mezcla de vapor con el componente más volátil, normalmente el componente de alcohol, en forma líquida con el fin de lavar las trazas de producto de éster de ácido carboxílico y del otro componente, normalmente el componente de ácido carboxílico, de nuevo en el reactor en columna. Este producto superior del reactor en columna puede condensarse y tratarse de una manera conocida para separar sus constituyentes, de manera que el agua de esterificación recuperada se desecha y el componente más volátil, normalmente el componente de alcohol, se recicla para su reutilización en forma seca en la medida en que sea posible dentro de las restricciones económicas pertinentes.

[0045] Cuanto menor sea el contenido de agua del vapor que se suministra a la más baja de dichas bandejas de esterificación, más puede llevarse la reacción de equilibrio de esterificación hacia una conversión del 100% en éster y menor es la acidez residual del éster que contiene el producto recuperado de la parte inferior del reactor en columna. Sin embargo, a menudo el equilibrio puede encontrarse entre el coste de suministrar, por ejemplo, un alanol sustancialmente seco para vaporización en el reactor en columna, por una parte, y el coste de suministrar y hacer funcionar cualquier instalación adicional de procesamiento corriente abajo que pueda ser necesaria para llevar el producto de éster al nivel de calidad requerido si se usa un alanol menos seco. Esto variará de un alanol a otro y dependerá de la interacción entre agua y alanol, por ejemplo la formación de azeótropos, y su efecto en la separación de alanol/agua. Preferentemente, cuando se usa un vapor de alanol de flujo ascendente en el reactor en columna, el contenido de agua del vapor de alanol suministrado al reactor es inferior aproximadamente al 5% en moles, y más preferentemente todavía es inferior aproximadamente al 1% en moles.

[0046] El catalizador en partículas usado dependerá de la reacción que se lleva a cabo. Cuando la reacción es una reacción de esterificación, el catalizador sólido puede ser una resina de intercambio de iones granular que contiene grupos -SO₃H y/o -COOH. Se prefieren resinas macrorreticulares de este tipo. Algunos ejemplos de resinas adecuadas son los comercializados con las marcas comerciales "Amberlyst", "Dowex", "Dow" y "Purolite" como, por ejemplo, Amberlyst 13, Amberlyst 66, Dow C351 y Purolite C150.

[0047] Pueden usarse diferentes catalizadores en diferentes bandejas del reactor en columna. Por otra parte pueden usarse diferentes concentraciones de catalizador sólido en diferentes bandejas.

[0048] La carga de catalizador granular o de partículas sólidas en cada bandeja suele ser suficiente para proporcionar una relación entre catalizador/líquido en esa bandeja que corresponde a una concentración de resina de al menos el 0,2% p/v, por ejemplo una concentración de resina comprendida en el intervalo de aproximadamente el 2% p/v a aproximadamente el 20% p/v, preferentemente del 5% p/v al 10% p/v, calculado como resina en seco. Debe usarse suficiente catalizador para permitir establecer condiciones de equilibrio o casi equilibrio en la bandeja dentro del tiempo de permanencia seleccionado en las condiciones operativas relevantes. Sin embargo, la cantidad de catalizador usada no debe ser tanta como para que se dificulte mantener el catalizador en suspensión en el líquido en la bandeja por la agitación producida por el vapor de flujo ascendente que entra en la bandeja desde abajo. Para un catalizador típico puede usarse una concentración en el intervalo de aproximadamente el 2% v/v a aproximadamente el 20% v/v, preferentemente del 5% v/v al 10% v/v.

[0049] El tamaño de partículas del catalizador debe ser suficientemente grande para facilitar la retención del catalizador en cada bandeja por medio de una pantalla o un dispositivo similar. Sin embargo, dado que cuanto más grande es el tamaño de partículas del catalizador más difícil resulta mantenerlo en suspensión y menor es el área superficial geométrica por gramo, conviene usar un tamaño de partículas del catalizador no demasiado grande. Un tamaño de partículas de catalizador adecuado está en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 5 mm.

[0050] Tal como se indica anteriormente, la presente invención puede usarse en cualquier reacción catalítica heterogénea. Resulta especialmente adecuado su uso en cualquier destilación reactiva que incluya aquéllas en las que se usa un catalizador de intercambio de iones.

[0051] Entre los ejemplos adicionales de reacciones que pueden llevarse a cabo usando la presente invención se incluyen, pero no se limitan a:

la formación de pirrolidinas por ejemplo a partir de succinatos o de lactonas tales como γ -butirolactona;

transesterificaciones tales como la formación de carbonatos aromáticos a partir de carbonato de dialquilo y un compuesto monohidroxi aromático, la formación de alcanodiol y un carbonato de dialquilo a partir de carbonato de alquileo y un alcohol, la formación de ésteres de carbonato de diarilo por reacción de un carbonato de dialquilo y la reacción de un alcohol aromático para formar un carbonato de diarilo y un alcohol alquílico, llevándose a cabo dichas transesterificaciones en una columna de reacción de extracción/destilación en presencia de un catalizador de transesterificación;

la producción de epóxidos a partir de álcali acuoso y halohidrina;

la producción de acetatos a partir de ácido acético;

la producción de poliamidas;

la producción de dioxilano a partir de etilenglicol y una solución acuosa de formaldehído;

la oligomerización de propileno tal como la que usa un catalizador de dióxido de circonio con tungsteno; la producción de cumeno a partir de benceno y propileno usando una columna rellena con un catalizador de zeolita de ácido sólido;

la producción de dietilentriamina (DETA), por reacción continua de etilendiamina (EDA) en presencia de un catalizador heterogéneo;

la alquilación de hidrocarburos aromáticos ligeros tales como benceno con olefinas C_2 - C_{30} usando un catalizador de alquilación de ácido sólido;

la producción de ácido monocloroacético a partir de cloro y ácido acético;

la producción de dimetilformamida por reacción de formato de metilo y dimetilamina;

reacciones de hidrólisis tales como la producción de ésteres, amidas primarias y secundarias y halogenoalcanos;

reacciones de eterificación tales como la producción de MTBE y ETBE y

5 metátesis de olefinas.

[0052] A continuación se describirá la presente invención, por medio de un ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

10 la figura 1 es una representación esquemática de una configuración de boquilla y colector en un reactor en columna; y

la figura 2 es una representación esquemática de un sistema de manejo de catalizador para su uso con el reactor en columna.

15

[0053] Se entenderá que los dibujos son esquemáticos y que en una planta comercial pueden necesitarse elementos adicionales tales como tambores de reflujo, bombas, bombas de vacío, sensores de temperatura, válvulas de seguridad, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de niveles, depósitos de contención, depósitos de almacenamiento y similares. El suministro de dichos elementos auxiliares de equipo no forma parte de

20 la presente invención y está de acuerdo con la práctica convencional de ingeniería química.

[0054] Por comodidad, la presente invención se describirá específicamente con referencia a la esterificación de carboxílico ácido con un alcohol en presencia de un catalizador de esterificación sólido tal como una resina de intercambio de iones que contiene grupos $-SO_3H$ y/o $-COOH$. Sin embargo, la tecnología es aplicable igualmente a

25 otras reacciones catalíticas heterogéneas que son adecuadas para su realización en un reactor en columna de destilación catalítica.

[0055] Tal como se ilustra en la figura 1, se proporciona un reactor en columna de destilación 1 que comprende una pluralidad de bandejas de reacción 2. Estas bandejas pueden ser un diafragma horizontal o una

30 división que se extiende dentro de las paredes del reactor 1. Así se cierra la sección transversal del reactor 2 excepto para el medio de ascenso 14 que se expone en detalle más adelante. Para mayor claridad se ilustran sólo tres bandejas 2 (2a, 2b y 2c). Sin embargo, en la práctica el número de bandejas se seleccionará de manera que se obtenga la reacción y separación que se necesite.

35 **[0056]** Cada bandeja 2 puede retener un volumen de líquido, de manera que exista un nivel de líquido 3. Tal como se expone en más detalle más adelante, el líquido evacuado de la bandeja se hace pasar a un recipiente 4. El recipiente 4 comprende un deflector 5 cuya altura determina el nivel de líquido en la bandeja. Puede proporcionarse una línea de purga 8.

40 **[0057]** En funcionamiento, los reactivos en fase líquida introducidos en el reactor en columna 1 en la línea 6 entran en la bandeja 2a donde se ponen en contacto con el catalizador en una suspensión espesa en la bandeja y el vapor que fluye en sentido ascendente hasta la columna de manera que tiene lugar la reacción. A continuación se evacua el líquido a través del subdesbordamiento 7 y se hace pasar al recipiente 4. El deflector de subdesbordamiento de líquido 5 sale del recipiente 4 en la línea 9. En uso normal a continuación circula por la línea

45 10 y se introduce en la bandeja 2b a través de la línea 11. A continuación se repite el procedimiento de manera que el líquido que sale de la bandeja 2b deja el recipiente 4 respectivo y se hace pasar por la línea 12 y 13 a la bandeja 2c y así sucesivamente.

[0058] Cada bandeja 2 incluye medios para permitir que el vapor se desplace hacia arriba en la columna a través del líquido contenido en las bandejas. En la configuración ilustrada, se usa un medio de ascenso de vapor 14.

50

[0059] Por facilidad, en la figura se han omitido las líneas de referencia que ilustran la adición de la fase de vapor y la evacuación de flujos de post-reacción.

55 **[0060]** Cuando un operador desea vaciar una bandeja, por ejemplo la bandeja 2b, el flujo de líquido descendente del reactor en columna 1 se ve alterado de manera que el líquido de la bandeja 2a circula directamente a la bandeja 2c evitando la bandeja 2b. En la configuración ilustrada, el líquido que sale del recipiente 4 asociado con la bandeja 2a en lugar de pasar por la línea 10 a la bandeja 2b es guiado a través de la válvula 15 en la línea 16 y así en la línea 13 para su adición a la bandeja 2c.

[0061] A continuación debe evacuarse el catalizador usado de la bandeja 2b. Seguidamente se abre la válvula 17 para permitir evacuar el líquido y el catalizador consumido de la bandeja 2b en la línea 18 y después transferirlos por la línea 19 al catalizador que se ilustra en la figura 2.

5

[0062] El contenido de la bandeja entra en el filtro de carga de resina 20 que incluye una pantalla 25. El tamaño de los poros de la pantalla se seleccionará de manera que contenga las partículas del catalizador. El componente líquido del contenido de la bandeja rebosa fuera del filtro 20 y pasa a la línea 21 y pasa al tambor de carga de resina 22. Cuando se drena el líquido del filtro 21 una válvula, no mostrada, se cierra para aislar el filtro. A continuación se bombea el líquido usando la bomba 23 a través de la línea 24 y 19 de nuevo hacia la bandeja 2b.

10

[0063] Cuando se ha transferido todo el líquido a la bandeja 2b, se detiene la bomba 23 y se cierra la válvula de transferencia 17. La bandeja de la columna 2b puede ponerse de nuevo en flujo mediante la válvula de reactivación 15 en la posición normal.

15

[0064] Antes de poder descargar el catalizador consumido en los tambores puede ser necesario evacuar posibles productos orgánicos del mismo y devolverlos al proceso. Esto puede conseguirse lavando el catalizador. Los productos orgánicos tales como ésteres y ácidos pueden evacuarse mediante lavado con alcohol, por ejemplo, metanol. A continuación puede evacuarse el metanol lavando con agua. El lavado puede conseguirse mediante carga del tambor de carga de resina 22 con el líquido de lavado a través de la línea 26. A continuación puede hacerse circular el líquido de lavado a través de la línea 24 hasta el filtro 20. Cuando se ha lavado el catalizador, el filtro puede drenarse en el tambor de carga de resina 22 que a continuación puede vaciarse de los productos de lavado. En general la bomba 23 se detendrá antes de que el tambor de carga de resina 22 esté vacío.

20

25 **[0065]** A continuación se evacuará el catalizador consumido del filtro 20 a través de la salida 27.

[0066] Seguidamente es necesario recargar la bandeja con catalizador nuevo. El catalizador nuevo se carga en el filtro 20 en la línea 28. En general el sistema se purgará a presión con un gas como, por ejemplo, nitrógeno para evacuar el oxígeno. A continuación se llena el tambor de carga de resina 22 con productos de lavado como, por ejemplo, metanol. Seguidamente se acciona la bomba 23 para transferir el líquido de lavado al filtro 20 con el fin de lavar el catalizador. Una vez que el tambor de carga de resina está vacío de líquido de lavado puede detenerse la bomba.

30

[0067] El volumen de líquido de la bandeja de reacción 2b en la que se cargará el catalizador se transfiere al tambor de carga de resina 22 tal como se describe anteriormente usando el sistema de puenteo para la bandeja 2b. El líquido de la bandeja 2b se transfiere al filtro de carga de resina 20 y rebosará en el tambor de carga de resina 22. A continuación se acciona la bomba para permitir un flujo hacia delante a la bandeja de reacción. Seguidamente se abrirá la válvula 29 para permitir el flujo de catalizador desde el filtro de carga de resina 20 en la línea 30 y así en la línea 19.

35

40

[0068] Cuando todo el fluido y el catalizador nuevo se han transferido de nuevo a la bandeja de reacción 2b, se detiene la bomba y se cierra la válvula 17 en la posición normal y se modifica la válvula 15 para poner de nuevo la bandeja 2b en línea.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para su uso en reacciones catalíticas heterogéneas que comprende:
- 5 (a) un reactor en columna (1) que comprende una pluralidad de bandejas (2) montadas unas sobre otras, cada una adaptada para contener un volumen de líquido predeterminado y una carga de partículas de un catalizador sólido en las mismas;
- (b) un medio para introducir un reactivo en fase líquida por encima de la bandeja superior;
- 10 (c) un medio para introducir un reactivo en fase de vapor por debajo de la bandeja inferior;
- (d) un medio para evacuar un flujo post-reacción en fase líquida desde debajo de la bandeja inferior;
- 15 (e) un medio para evacuar un flujo post-reacción en fase de vapor desde encima de la bandeja superior;
- (f) un medio de ascenso de vapor (14) asociado con cada bandeja (2a, 2b, 2c) adaptado para permitir que el vapor entre en esa bandeja desde abajo;
- 20 (g) un medio de subdesbordamiento (7) asociado con cada bandeja (2a, 2b, 2c) adaptado para evacuar líquido desde esa bandeja y el reactor en columna (1) antes de su introducción en el reactor en columna en una bandeja inferior;
- (h) un medio para guiar temporalmente dicho líquido evacuado desde una bandeja para evitar al menos una bandeja inferior y ser reintroducido en el reactor en columna en una bandeja situada por debajo de dicha al menos una bandeja evitada;
- 25 (i) un medio para evacuar el líquido y el catalizador de dicha al menos una bandeja evitada; y
- 30 (j) un medio para reponer un volumen de líquido y catalizador en dicha al menos una bandeja evitada.
2. Aparato según la reivindicación 1 en el que el medio de subdesbordamiento (7) incluye un filtro.
3. Aparato según la reivindicación 1 ó 2 en el que líquido evacuado a través del medio de subdesbordamiento (7) se hace pasar a un recipiente (4) que incluye un medio que permite controlar el nivel de líquido en la bandeja.
- 35
4. Aparato según la reivindicación 3 en el que el medio para controlar el nivel de líquido es un deflector (5).
- 40
5. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el medio de ascenso de vapor comprende un tubo perforado.
6. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que incluye además un filtro en el que catalizador de la bandeja evitada se evacua del líquido.
- 45
7. Un procedimiento para realizar una reacción catalítica heterogénea que comprende:
- (a) el suministro de un reactivo en fase líquida al aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- 50 (b) el suministro de un reactivo en fase de vapor al aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- (c) el paso del reactivo en fase líquida y reactivo en fase de vapor a contracorriente a través del reactor en columna (1), manteniéndose dicho reactor en condiciones de reacción que permiten que tenga lugar la reacción;
- 55 (d) cuando se requiera, la realización de un procedimiento de reposición de catalizador que comprende:
- (i) el guiado de líquido desde una bandeja (2a, 2b, 2c) para evitar al menos una bandeja situada por debajo de dicha bandeja;

- (ii) la evacuación de líquido y catalizador en la al menos una bandeja evitada;
 - (iii) la reposición de dicha al menos una bandeja evitada con una carga de líquido y catalizador;
 - 5 (iv) el guiado de líquido de la bandeja a la al menos una bandeja evitada previamente;
 - (e) recuperación de un flujo post-reacción en fase líquida; y
 - 10 (f) recuperación de un flujo post-reacción en fase de vapor.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7 incluye además la separación del líquido evacuado del catalizador evacuado.
- 15 9. Un procedimiento según la reivindicación 7 en el que el procedimiento catalítico heterogéneo es una destilación reactiva.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9 en el que la destilación reactiva se lleva a cabo en presencia de un catalizador de intercambio de iones.
- 20 11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el que el procedimiento catalítico heterogéneo es un procedimiento de esterificación.
12. Un procedimiento según la reivindicación 11 en el que el procedimiento de esterificación es un
- 25 procedimiento para la producción de ésteres de ácido carboxílico por reacción de un componente de ácido carboxílico seleccionado entre ácidos mono-, di- y policarboxílicos, anhídridos de los mismos, y mezclas de los mismos, y de un componente de alcohol seleccionado entre alcoholes mono-, di- y polihídricos, fenoles, y mezclas de los mismos, en presencia de un catalizador de esterificación sólido seleccionado entre resinas de intercambio de iones de partículas que tienen grupos sulfónicos, grupos carboxílicos o ambos.
- 30 13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 en el que se usan diferentes catalizadores en diferentes bandejas del reactor en columna.

Fig. 1

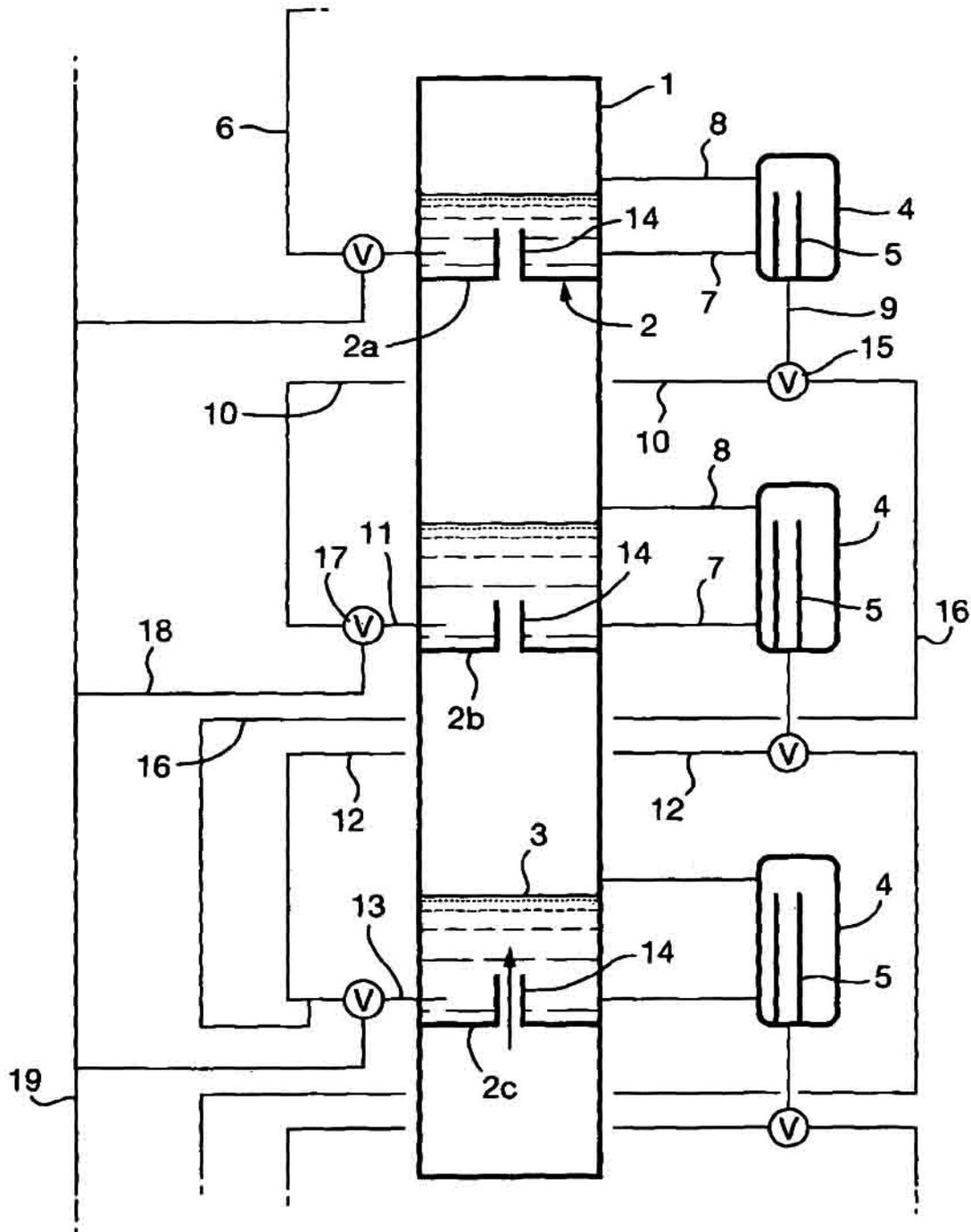


Fig. 2

