

AÑO 1958

Expediente núm.



246031

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** Invención

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** invención por veinte años, en España

*a favor de*

Institut Français du Pétrole des Carburants et, de nacionalidad  
Lubrifiants.

francesa domiciliado en Paris XVIe

calle de 2 rue de Lubeck núm.

*por:*

« PROCEDIMIENTO DE REALIZACION DE LAS REACCIONES CATALITICAS HE  
TEROGENEAS EXOTERMICAS EN FASE LIQUIDA »

Nº 120007

Agente Sr. Ungria



246031

2 46031

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud

de una PATENTE DE INVENCION por VEINTE años en  
ESPAÑA, a favor de Institut Français du Pétrole  
des Carburants et Lubrifiants, Entidad francesa,  
con domicilio en 2 rue de Lubeck, Paris XVIIe, Fran  
cia, p o r

«PROCEDIMIENTO DE REALIZACION DE LAS REACCIONES CA  
TALITICAS HETEROGENEAS EXOTERMICAS EN FASE LIQUIDA»

Inventor: Marcel Alexandre.

Jean-Claude Balaceanu

Alain Guillemin

Prioridad: De la solicitud francesa PV.754,175 del 19  
de Diciembre de 1957



246031

Los procedimientos de realización de reacciones heterogéneas conocidos hasta el presente ofrecen a menudo inconvenientes derivados especialmente del hecho de que no permiten, en la mayoría de los casos, obtener más que velocidades relativamente pequeñas con relación a las velocidades teóricas de las reacciones correspondientes, debiendo compensarse en general la insuficiencia de esas velocidades efectivas, en el caso de las reacciones catalíticas, con la utilización de cantidades más importantes de catalizador, lo que en un procedimiento continuo se traduce por la obligación de recurrir a un conjunto relativamente voluminoso de aparatos, si se desea obtener un rendimiento horario suficiente.

La insuficiencia de las velocidades efectivas con relación a las velocidades teóricas es particularmente evidente en el caso de las reacciones fuertemente exotérmicas, tales como, por ejemplo, las hidrogenaciones orgánicas.

En efecto, la insuficiencia del enfriamiento, teniendo en cuenta el carácter fuertemente exotérmico de estas reacciones, puede dar lugar a una rápida desactivación del catalizador. En los procedimientos anteriores, que utilizan, por ejemplo, un sistema de circulación externa de fluido refrigerante alrededor de un reactor tubular que contiene el catalizador dispuesto en capa fija, la eliminación de las calorías desprendidas por la reacción no se efectúa más que por la conducción de las mismas a nivel de la pared exterior refrigerada, difundándose el calor del catalizador hacia esta pared. Esta difusión conduce a elevaciones locales de temperatura mucho más elevadas, a las que se halla sometido el catalizador, el cual se desactiva rápidamente como consecuencia de ello. A fin de evitar esta desactivación conviene mantener en el reactor un equi



2 46 03 1

librio térmico entre el calor suministrado por la reacción y el calor eliminado por la conducción limitando, a menudo en gran medida, la velocidad de reacción.

5 La presente invención tiene precisamente por objeto un procedimiento que permita realizar en fase líquida, con una velocidad de reacción netamente incrementada con relación a la obtenida en los procedimientos anteriores, cualquier tipo de reacción exotérmica entre una fase gaseosa y una fase líquida en presencia de un catalizador en suspensión en esta -  
10 última.

Está basada en la observación de que el empleo de un catalizador en suspensión permitía obtener, para una misma cantidad de catalizador y en condiciones bien determinadas, una mayor velocidad de reacción. Parece, sin embargo, que hasta  
15 ahora este tipo de catalizador no ha sido muy utilizado, probablemente por la dificultad de separar el catalizador del producto de la reacción. Los autores de la presente invención han descubierto precisamente la posibilidad de utilizar la -  
20 evaporación del líquido de la reacción para separar el producto de la misma.

En el caso de reacciones exotérmicas la toma en fase del vapor del producto de la reacción presenta además la ventaja de eliminar del medio de la reacción una parte del calor producido por la misma.

25 En el caso de reacciones muy intensamente exotérmicas el calor latente de vaporización de los productos de la reacción es muy inferior al calor desprendido por la reacción que los ha originado. A fin de efectuar la eliminación de las calorías conviene devolver entonces al reactor cierta fracción  
30 de los productos condensados, lo cual permitirá mantener el



246031

medio de la reacción a la temperatura elegida.

Puede igualmente resultar ventajoso en este caso acce -  
rar la vaporización de la parte líquida del medio de la reac -  
ción utilizando una circulación del gas reactivo, cuyo gas reaa  
5 tivo desempeña especialmente el cometido de agente vaporiza -  
dor. Se ve, pues, que en todo momento será posible mantener el  
equilibrio térmico del medio de la reacción dosificando conve -  
nientemente el consumo de gas en la instalación y el grado de  
sometimiento a un nuevo ciclo de los productos condensados.

10 Es conocida la eliminación del calor de un líquido por va  
porización del mismo utilizando un refrigerante de reflujo, pa  
ro el producto de la reacción es entonces trasegado de la mez  
cla de la reacción en fase líquida, lo que impone la obliga -  
ción de recurrir bien sea a una disposición en capa fija del  
15 catalizador o bien, en el caso de utilización de un cataliza  
dor en suspensión, a un dispositivo especial de separación de  
líquido y catalizador, como por ejemplo la filtración.

El procedimiento de la invención permite, mediante la to  
ma continua del producto de la reacción en fase vapor, junto  
20 con la utilización de un catalizador en suspensión, beneficiar  
se de los grados de transformación muy elevados resultantes -  
de un buen contacto de las tres fases (catalizador sólido, lí  
quido y gases reactivos) obtenido principalmente por la pue -  
ta en suspensión del catalizador sólido en estado finamente  
25 dividido en el líquido y mediante la circulación por el inte  
rior de éste del gas reactivo con una buena agitación, sin  
experimentar los inconvenientes de una separación sólido-lí  
quido, que se evita mediante la toma en fase vapor del pro -  
ducto de la reacción. A la ventaja de una gran velocidad de  
reacción se une la de una eliminación del calor producido por  
30 la reacción obtenida mediante una vaporización controlada de

18 DIC.



240031

la fase líquida.

5 La obtención de un excelente contacto entre los reactivos, que permita a la velocidad de reacción alcanzar el valor lí - mite correspondiente al valor propio de la reacción química, es el resultado de una intensa agitación que, según una for - ma preferente de la invención, se obtiene con la introducción de un sistema apropiado, turbina o batidor, que permita obte - ner una verdadera emulsión del gas en el líquido y una disper - sión regular del catalizador.

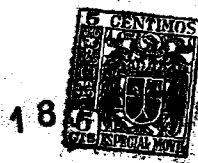
10 La velocidad de vaporización del líquido que regula el - equilibrio térmico del sistema se determina por la cantidad de gas reactivo puesto en circulación

15 Mejorando la dispersión del reactivo gaseoso por medio de un sistema de agitación especial, el procedimiento de la inven - ción permite, a igualdad de producción, realizar una notable economía de energía (limitación del consumo de gas en circula - ción) o, a igualdad de energía suministrada al sistema, aumen - tar considerablemente la capacidad de producción.

20 Por el hecho de la agitación mecánica de las fases en con - tacto, se puede alcanzar la velocidad propia de la reacción química. Por otra parte, la eficacia del arrastre de los va - pores por el gas en circulación queda aumentada en proporcio - nes importantes.

25 Por el contrario, sin agitación mecánica, en un reactor de catalizador fijo e incluso dispersado, el consumo de gas está limitado por la necesidad de mantener a una temperatura suficiente el medio de la reacción, dando lugar a un consumo demasiado elevado a un exceso de vaporización. En estas condi - ciones la turbulencia permanece en grado mediano, resultando de ello una débil velocidad de reacción, a pesar del empleo

30



246031

de una importante cantidad de catalizador.

Así, el procedimiento de la invención presenta la ventaja, con relación a los procedimientos anteriormente conocidos, de permitir una mayor producción con un conjunto de aparatos más sencillo y menos embarazoso y con un consumo menor de energía y de catalizador.

La vaporización del líquido, según la invención, se obtiene realizando una circulación forzada y continua del gas reactivo entre la fase líquida y la fase gaseosa; el gas reactivo es aspirado, por ejemplo mediante una bomba, a la superficie del líquido, al mismo tiempo que los vapores emanados de ese líquido, hacia un condensador donde se reconstituye una fase líquida del producto de la reacción coronada por gas reactivo que seguidamente es rechazado al centro de la fase líquida en el reactor. Esta circulación forzada de gas, al crear una turbulencia en la fase líquida, favorece la vaporización de esta última. Por otra parte, es posible controlar a voluntad el grado de vaporización del líquido actuando sobre el grado de circulación del gas.

Este sistema de circulación forzada va asociado, preferentemente, a un sistema de agitación energética de la fase líquida, que tiene especialmente por efecto la dispersión del calor de la reacción en toda la masa del líquido. Esta agitación puede efectuarse, por ejemplo, por medio de una turbina girando a gran velocidad en la fase líquida.

El procedimiento de vaporización forzada de la invención realiza así la completa eliminación continua de las calorías desprendidas por la reacción. De ello resulta un enfriamiento de la fase líquida mucho más eficaz y homogéneo que el que se obtiene por algunos de los procedimientos anteriores. Además,



2 46 03 1

este método de enfriamiento no requiere más que un sistema de aparatos muy simplificado con relación al que es preciso poner en práctica para realizar un enfriamiento por circulación externa de fluido. Permite además regular a voluntad la intensidad de refrigeración gracias a la posibilidad de actuar en todo momento sobre la velocidad de circulación del gas reactivo. Se puede así realizar el equilibrio térmico de la fase líquida, a la temperatura de la reacción, cualquiera que sea el carácter exotérmico de la misma, lo que permite proceder a la velocidad propia de esta última y no a una velocidad muy inferior a la que estaban limitados los procedimientos anteriores.

El procedimiento de esta invención, además de permitir una libre evolución de la reacción, con su velocidad teórica, presenta además otras ventajas técnicas, a saber:

-El catalizador, al no estar ya sometido a temperaturas localmente tan elevadas, no se desactiva prácticamente.

-El contacto entre las tres fases sólido-líquido-gas se realiza íntimamente, siendo finamente dispersados el gas y el catalizador en el seno del líquido gracias a la eficacia de la agitación.

-La separación de las tres fases es perfecta y continua, permitiendo realizar, por vaporización de la fase líquida de una parte, la separación sólido-líquido, y por condensación de los vapores emanados del líquido de otra parte, la separación líquido-gas. Conviene destacar que hasta ahora no se podía separar el catalizador de la fase líquida más que de una forma discontinua, utilizando filtros o decantadores de un empleo delicado, llevando consigo inevitablemente pérdidas de catalizador. El procedimiento de esta invención permite evitar estos inconvenientes y permite igualmente la utilización de ca-



246031

talizadores de granulometría muy fina que presentan el máximo eficacia.

5 -Una buena eliminación de las calorías durante la reacción permite efectuar un control continuo de las condiciones de temperatura, una homogeneización y regulación de ésta, merced a lo cual se puede evitar con mayor facilidad la formación de reacciones secundarias parásitas.

10 -El procedimiento de vaporización forzada según la invención presenta un interés particular cuando la temperatura de la reacción es inferior a la temperatura de ebullición del producto de la reacción, puesto que hace posible, en este último caso, el trasiego en fase vapor de este producto.

15 Las cantidades de catalizador que conviene poner en práctica se determinan en función de la velocidad horaria de la reacción que se desee mantener. Por razones de economía, se ha procedido frecuentemente a limitar la cantidad de catalizador en 1/10 del peso de líquido, pues una cantidad superior lleva consigo, para un mismo consumo de líquido reactivo, una velocidad de reacción demasiado elevada, necesitando una cantidad  
20 excesiva de gas en el nuevo sometimiento a ciclo de éste, teniendo en cuenta el importante desprendimiento de calorías.

25 Uno de los dispositivos que pueden convenir al procedimiento acorde con esta invención, aparece representado, a modo de ejemplo, en la figura 1. Corresponde al caso de una reacción heterogénea en fase líquida cuya velocidad de reacción es de orden 0 con relación al avance de esta reacción.

30 El reactivo líquido es introducido por la bomba dosificadora P en un reactor constituido por el autoclave A y es agitado por la turbina T puesta en funcionamiento por el motor M. Queda saturado de gas reactivo disuelto, utilizado en exceso,



18 DIC

246031

y tiene en suspensión al catalizador pulverulento.

5 Cuando en las condiciones operatorias (temperatura y presión a las que se efectúa la reacción) el medio de la reacción no se halla naturalmente en estado líquido, conviene utilizar, para conservarle este estado, un disolvente del referido medio de reacción que permanezca líquido en esas condiciones operatorias.

10 La presión y la temperatura son reguladas en función de las características de la reacción. Al no poderse garantizar la hermeticidad del prensa-estopa G a presiones elevadas (superiores, por ejemplo, a 100 Kg/cm<sup>2</sup>), conviene disponer el motor previsto de un sistema de refrigeración en el mismo recinto que el reactor cuando se deban efectuar reacciones heterogéneas bajo una presión superior a 100 kg/cm<sup>2</sup>.

15 La corriente de vapores emanados de la fase líquida es arrastrada con el gas reactivo por la bomba de circulación C, a través del conducto L hasta el condensador E ligado al separador S, los cuales están sometidos a una presión igual a la existente en el autoclave. Una parte del condensado vuelve al autoclave a fin de mantener allí un nivel constante de líquido, cuyo nivel está sujeto, por ejemplo, a la compuerta N por la que se efectúa el trasiego del resto del condensado.

20

25 El gas reactivo, separado de los vapores, es rechazado al autoclave, al centro de la turbina, por la misma bomba de circulación C cuyo paso se regula en función del número de calorías que conviene eliminar de la fase líquida, sometiendo, por ejemplo, ese paso a un termostato encargado de mantener una temperatura estacionaria en el interior de la fase líquida; si, por ejemplo, la entalpía de la reacción es tres veces superior al calor latente de vaporización del producto de la reacción,

30



5 conviene que el paso de circulación de gas sea regulado de ma-  
nera que se arrastre una vaporización de 3 Q Mol./hora de pro-  
ducto, representando Q la cantidad de alimentación de reactiv-  
vo líquido: Q Mol./hora de producto serán entonces trasegados  
por la compuerta N, y 2 Q Mol./hora sometidos de nuevo a ci-  
clo en el reactor. El gas reactivo consumido es sustituido por  
un sobrante de gas fresco, lo que se efectúa por la compuerta  
R a fin de mantener una presión constante en el reactor.

10 El producto de la reacción es directamente trasegado del  
condensado. Pero si la concentración estacionaria en produc-  
to transformado es sensiblemente diferente del 100 % (o, en la  
práctica, inferior al 95 %), o si la reacción es de orden di-  
ferente de 0, conviene separar el producto de la reacción del  
15 producto líquido que no haya reaccionado (y eventualmente del  
disolvente). Esta separación puede efectuarse, por ejemplo, por  
destilación del condensado mediante una columna de destilación  
tal como la que, por ejemplo, aparece representada en la figu-  
ra 2. Esta columna puede funcionar ya sea bajo la presión exis-  
tente en el autoclave, ya sea bajo la presión atmosférica, en  
20 cuyo caso convendrá volver a llevar a la presión atmosférica  
el condensado trasegado en F y volver a llevar a la presión -  
del autoclave el reactivo recuperado, ya sea en la cima (compuer-  
ta V<sub>1</sub>) o en la base (compuerta V<sub>2</sub>) de la columna, según que sea  
más o menos volátil que el producto de la reacción. Según uno  
25 u otro caso, el producto de la reacción será trasegado por las  
compuertas N<sub>1</sub> o N<sub>2</sub>. Pueden utilizarse igualmente presiones más  
debiles o más elevadas.

30 Si se desea evitar el estado de fraccionamiento de los  
productos condensados y, en particular, si los puntos de ebu-



18 DIC

240031

5 llición del producto reactivo y del producto de la reacción  
son muy cercanos, es posible aumentar progresivamente el gra  
do de avance de la reacción haciendo circular el líquido de  
la peacción sucesivamente por reactores provistos de disposi  
tivos de vaporización acordes con la invención, conteniendo  
cantidades crecientes de catalizador, estando asociados es -  
tos reactores, por ejemplo, conforme al esquema de la figura  
3.

10 El procedimiento de esta invención se aplica a cualquier  
tipo de peacción heterogénea en fase líquida, adaptando en  
cada caso particular los valores de las variables operatorias,  
tales como, por ejemplo, la temperatura, la presión, la natu-  
raleza y cantidad de catalizador, la velocidad de agitación  
de la fase líquida, el paso de la bomba de nuevo sometimien-  
to a ciclo, la capacidad y el número de reactores, etc.

15 El procedimiento de esta invención ha permitido, en par-  
ticular, realizar ciertas hidrogenaciones que hasta ahora no  
se habían podido efectuar en fase líquida a su velocidad teó-  
rica en razón de su elevado carácter exotérmico.

20 Los siguientes ejemplos, destinados a ilustrar el proce-  
dimiento de realización de las reacciones heterogéneas exo-  
térmicas en fases líquidas tal como queda descrito, se refie-  
ren a algunas de esas hidrogenaciones, pero no deben conside-  
rarse como limitativos.

25 EJEMPLO I

Se procede a la hidrogenación continua en fase líquida  
del octano 2, según la presente invención, en presencia de  
10 grs. de níquel utilizado como catalizador, manteniendo una  
presión de 13 kgs/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 180°C. en un auto-  
clave de 30 litros de capacidad, con un contenido de 14 li -



246031

5 tros de líquido provisto de una turbina que gira en la fase líquida a razón de 1500 revoluciones por minute y de una bomba de circulación de los vapores y de hidrógeno que asegure una cantidad de nuevo sometimiento a ciclo de este último de 8000 litros por hora. La cantidad de alimentación de hidrógeno en 1090 litros por hora.

El régimen estacionario que se establece en el autoclave corresponde a una concentración molecular de octano en fase líquida cercana al 95 %.

10 La velocidad de la reacción es igual a 540 kilogramos de octano por kilogramo de catalizador y por hora, lo que corresponde a la velocidad propia de la reacción química.

El octano, trasegado directamente del condensado, se obtiene con un grado de pureza del 95 %.

15 EJEMPLO II

Utilizando el mismo dispositivo operatorio del ejemplo I, se procede a la hidrogenación continua en fase líquida de un dímero comercial de isobutileno, manteniendo una presión de 13 kgm/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 180°C., en presencia de níquel - utilizado como catalizador en cantidad igual a 200 grs.

20 La cantidad de alimentación de dímero de isobutileno se fija en 4,2 Kgs/hora y la cantidad de alimentación de hidrógeno en 800 litros/hora, siendo sometido a nuevo ciclo este último como en el ejemplo precedente, a razón de 8000 litros por hora. El régimen estacionario que se establece en el autoclave corresponde a una concentración molecular del producto transformado en la fase líquida cercana al 95 %.

25 La velocidad de reacción es igual a 20 kgs. de producto transformado por kilogramos de catalizador y por hora, lo que

30



1801

246051 246031

corresponde a la velocidad propia de la reacción química. El dímero de isobutano, trasegado directamente a partir del condensado, se obtiene con un grado de pureza del 95 %.

EJEMPLO III

5 Utilizando el mismo dispositivo operatorio que en el ejemplo I, se procede a la hidrogenación continua en fase líquida de la metil-etil-cetona, manteniendo una presión de 18Kgs/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 150°C., en presencia de 100 grs. de catalizador, constituido por níquel metálico depositado sobre kieselguhr.

10

La cantidad de alimentación de metil-etil-cetona se fija en 4 kgs. por hora; la de alimentación de hidrógeno en 1100 litros por hora, siendo sometido este último a nuevo ciclo a razón de 2000 litros por hora. El régimen estacionario que se establece en el autoclave corresponde a una concentración molecular de butanol secundario en la fase líquida cercana al 87%.

15

Después de la vaporización y condensación, la concentración molecular de butanol secundario en el condensado no es ya sino del 82%. Fraccionando este último, se obtiene butanol secundario con un grado de pureza cercano al 100%.

20

N O T A

En resumen: La Patente que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

25

1. Procedimiento de realización de las reacciones catalíticas heterogéneas exotérmicas en fase líquida, caracterizado por el hecho de que la fase líquida, constantemente saturada de gas reactivo y conteniendo el catalizador en suspensión, es sometida a una vaporización acelerada y controlada por medio de un sistema de circulación forzada del gas reactivo que aras

30



24603246031

tra vapores de la mezcla de reacción de donde el producto de la reacción es trasegado continuamente.

5 2. Procedimiento acorde con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el medio de la reacción es sometido a una agitación eficaz durante todo el tiempo de la reacción.

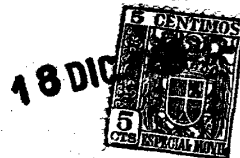
10 3. Procedimiento acorde con las reivindicaciones 1 y 2, aplicado a las reacciones que se efectúan a temperaturas inferiores a la temperatura de ebullición del producto de la reacción bajo la presión utilizada.

15 4. Procedimiento acorde con las reivindicaciones 1, 2 y 3, aplicado a las reacciones que se efectúan a temperaturas superiores a la temperatura de ebullición del producto de la reacción a la presión operatoria y caracterizado por la utilización de un disolvente que, añadido al líquido de la reacción, constituye con éste una mezcla que permanece en estado líquido en las condiciones operatorias.

20 5. Procedimiento acorde con las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, aplicado a las reacciones que conducen a la formación de un producto de reacción que, por su presencia en el medio de la reacción, tiende a reducir el grado de avance de ésta, caracterizándose este procedimiento por el hecho de procederse en varias etapas utilizando varios reactores sucesivos provistos de dispositivos de vaporización acordes con la reivindicación 1, por utilizarse el condensado obtenido al termino de cada etapa para alimentar el reactor siguiente hasta que se obtiene en el último reactor un medio de reacción cuya concentración en producto de la reacción es juzgada satisfactoria, y porque se trasiega continuamente el producto de la reacción de los vapores emanados del último reactor.

25

30



2 46 03 1

6. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente que se solicita:

«PROCEDIMIENTO DE REALIZACION DE LAS REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS EXOTERMICAS EN FASE LIQUIDA».

Todo conforme se reivindica en la presente memoria que consta de 15 páginas.

Madrid, 18 diciembre 1958

ALONSO UNGRIA

*P.P.*

246031



fig 1

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 18 DE diciemb. DE 1958  
ALFONSO UNGRÍA

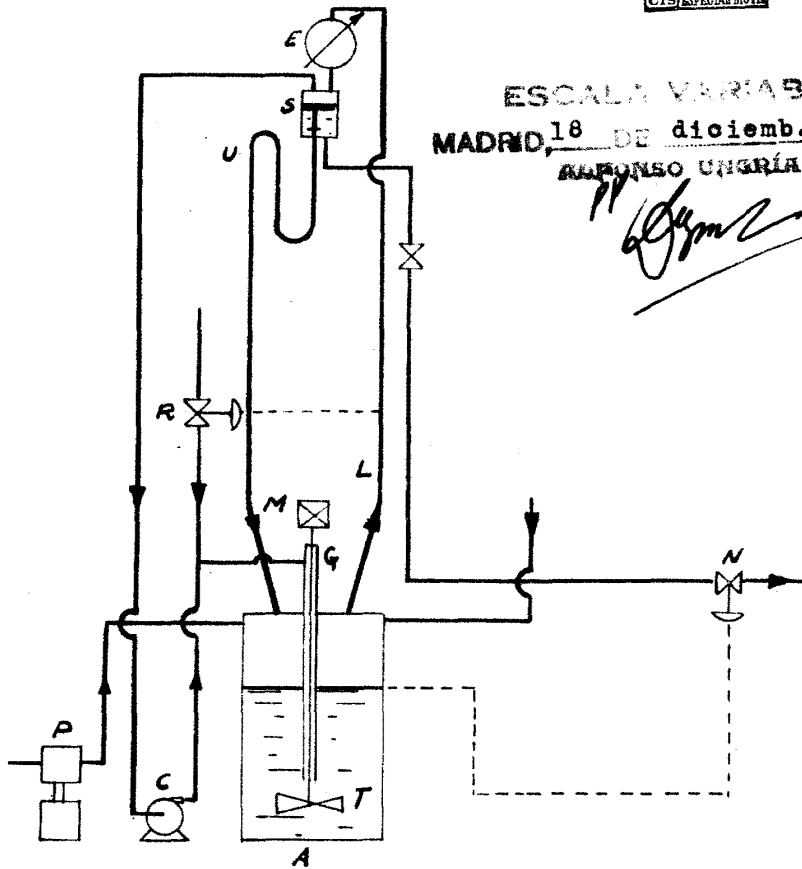
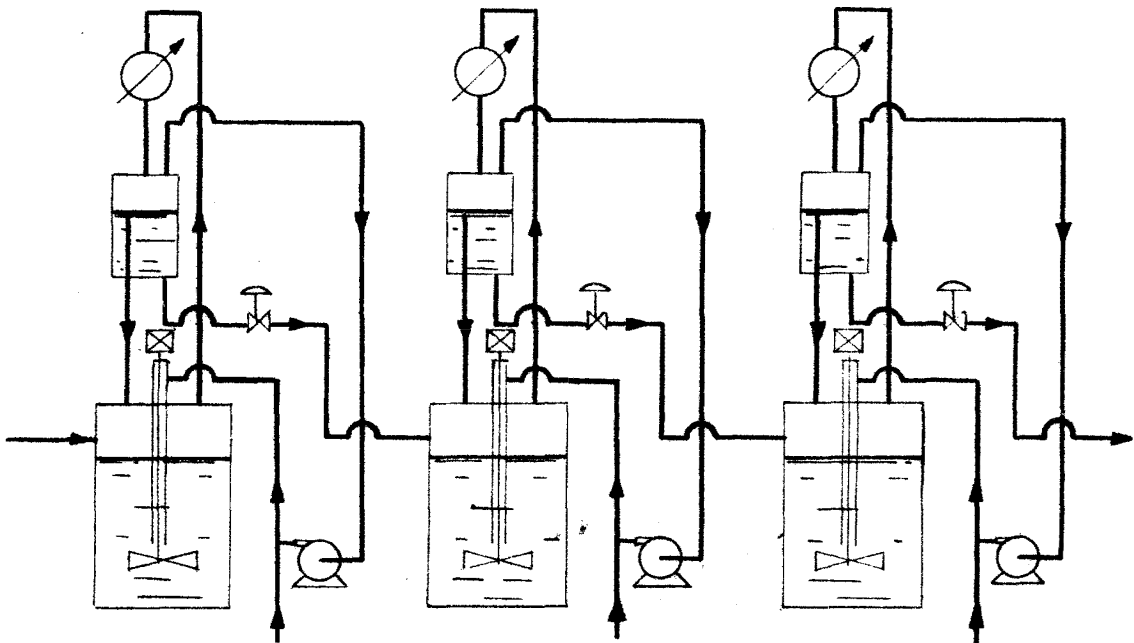


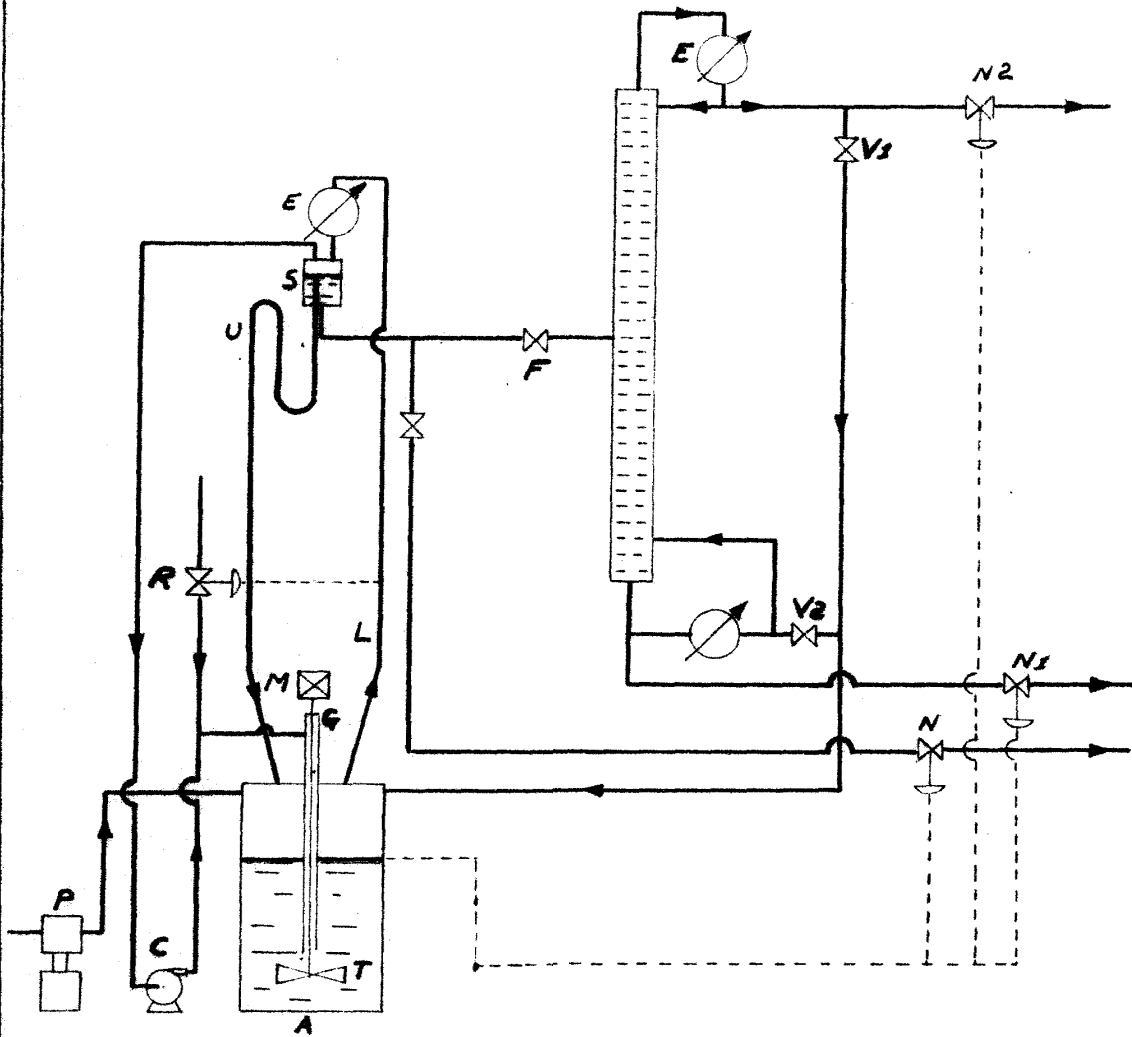
fig 3



246031



fig 2



ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 18 DE diciembre DE 1958  
 ALFONSO UNGRÍA