

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 931**

51 Int. Cl.:

B01J 8/22 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

B01J 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2015 PCT/US2015/011951**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15119767**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2015 E 15745840 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020 EP 3110541**

54 Título: **Procedimientos de mezcla baja multifases mejorados**

30 Prioridad:

10.02.2014 US 201461937803 P

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

28.07.2021

73 Titular/es:

**ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY (100.0%)
4666 Faries Parkway
Decatur, IL 62526, US**

72 Inventor/es:

**DASSORI, CARLOS, GUSTAVO;
MA, CHI-CHENG y
WERPY, TODD**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 845 931 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

Procedimientos de mezcla baja multifases mejorados

Campo técnico

La presente descripción se refiere de forma general a procedimientos químicos que incluyen uno o más reactantes en fase gaseosa, uno o más reactantes en fase líquida y un catalizador sólido y, más particularmente, se refiere a los procedimientos multifases que se caracterizan por una mezcla baja, es decir, que exhiben un flujo pistón o casi pistón de los reactantes (y opcionalmente del catalizador, por ejemplo, un lecho transportado) en un modo de funcionamiento continuo o un modo de funcionamiento semicontinuo. La invención reivindicada se refiere específicamente a este procedimiento de reacción multifases continuo para la hidrogenación de uno o más azúcares hasta alcoholes de azúcares.

Antecedentes de la invención

Los procedimientos multifases que incluyen la reacción de reactantes en fase gaseosa y líquida sobre un catalizador sólido constituye la fase para la producción de una amplia diversidad de productos intermedios y finales, por ejemplo, en la fabricación de monómeros y productos farmacéuticos y en el tratamiento del crudo de petróleo. Desde la perspectiva de los gases utilizados en estos procedimientos, se puede considerar un cierto número de sistemas de reacciones gas-líquido comercialmente importantes, por ejemplo, que implican la reacción de hidrógeno con una sustancia líquida (hidrogenación, hidrogenólisis o hidrotratamiento), que implica la reacción de oxígeno o un reactante gaseoso basado en oxígeno similar (por ejemplo, ozono) con un sustrato líquido (oxidación, ozonólisis), que implica la reacción de un gas de halógeno con un sustrato líquido (fluoración o cloración o que implica el uso de una combinación de gases (hidroformilación).

Los catalizadores sólidos se usan deseablemente en sistemas de reacción tanto gas-líquido como líquido-líquido para facilitar la separación y recuperación de catalizador agotado y el tratamiento de productos de reacción en bruto, pero los sistemas de reacción gas-líquido plantean frecuentemente dificultades en cuanto a conseguir un reactante gaseoso en forma líquida y en cuanto a la superficie de un catalizador sólido heterogéneo. Como consecuencia, en ciertos tipos de procedimientos multifases, en particular (como se elabora más en detalle con posterioridad), las relaciones estequiométricas de reactantes gaseosos respecto a líquidos se pueden producir en presencia del catalizador, por lo que pueden ser catalizadas reacciones secundarias no deseables de los componentes en fase líquida en la superficie interfacial del catalizador sólido. También, la reposición del (o de los) reactante(s) gaseoso(s) es difícil ya que el (o los) reactante(s) gaseoso(s) se agota(n) en estas reacciones secundarias no deseables. Además, el tiempo de vida del catalizador se puede acortar por la interacción del (o de los) reactante(s) líquido(s) con el catalizador.

La sobreabundancia relativa de un reactante líquido en comparación con un reactante gaseoso (que puede ser una forma alternativa de considerar un estado de relación subestequiométrica de gas respecto al líquido) puede ser en particular un aspecto en los sistemas de reacción continua que se caracterizan por una mezcla axial limitada desde la entrada hasta la salida, es decir, hay un flujo de naturaleza pistón o flujo casi pistón, ya que intrínsecamente una concentración de sustrato líquido es elevada a la entrada y es inferior a la salida del reactor, así como en sistemas de reacciones semicontinuos, ya que nuevamente de forma intrínseca una concentración de sustrato líquido es mayor al comienzo de una tanda y es inferior al final.

Estas y otras complejidades y dificultades para llevar a cabo procedimientos multifases que implican un catalizador sólido y reactantes en fase gaseosa y líquida están bien documentadas en la bibliografía y son bien conocidas por los expertos en la técnica. En la publicación *Trickle Bed Reactors: Reactor Engineering & Applications*, V.V. Ranade, R. V. Chaudhari and P. R. Gunjal, Elsevier, Amsterdam (2011), por ejemplo, se exponen las ventajas y desventajas de diversos sistemas de reactores multifases en las páginas 9-12, que incluyen reactores de suspensiones (en los que la reacción se lleva a cabo entre partículas de catalizador y fases gaseosa y líquida) y reactores de lecho fijo (en los que la reacción entre los reactantes en fase gaseosa y líquida tiene lugar ensobre o en el catalizador estacionario).

Por el contrario, los reactores de suspensiones bien mezcladas (que funcionan de forma continua o, como es más frecuentemente, de una manera discontinua) facilitan un control eficaz de la temperatura en el reactor y se caracterizan por una transferencia de masa intensiva entre todas las fases. Sin embargo, como se expone en la referencia citada, estos reactores de suspensiones bien mezcladas plantean dificultades en términos de la

separación del producto respecto al catalizador debido al desgaste del catalizador en términos de abrasión de las superficies de la instalación por las partículas móviles de catalizador, en términos de una baja productividad específica por volumen unitario y en términos del uso de un modo continuo, teniendo en cuenta las necesidades de separación y regeneración del catalizador.

- 5 Consecuentemente, los reactores de lecho fijo han sido considerados como especialmente favorables para procedimientos continuos, sin embargo, estos reactores tienen sus propias limitaciones, complejidades y desventajas en el contexto de llevar a cabo procedimientos multifases que implican reactantes en las fases gaseosa y líquida y un catalizador sólido.

10 Los aspectos subestequiométricos anteriormente descritos están entre las limitaciones, complejidades y desventajas reconocidas y expuestas en un marco de referencia general en la publicación Datsevich et al., "Multiphase fixed-bed technologies: Comparative analysis of industrial processes (experience of development and industrial implementation)", Applied Catalysis A: General, vol. 261, pág. 143-161 (2004) (en lo que sigue "Datsevich"), en particular en la página 148 y siguientes en relación especialmente a la figura 4, en la que Datsevich observa que la parte inicial de un reactor de lecho fijo multifases en el que los reactantes en fase líquida se combinan en primer lugar, hay un exceso estequiométrico significativo del reactante líquido tanto en la masa líquida como en la superficie del catalizador, por lo que la reacción en su parte inicial está limitada por la resistencia al transporte de masa del gas en el líquido (especialmente para gases como hidrógeno y oxígeno que tienen "muy mala solubilidad en líquidos"). Al mismo tiempo, en la última parte del reactor, Datsevich observa que estos sistemas están limitados en la transferencia de masa por el compuesto líquido. Datsevich observa también que a lo largo del flujo axial de un sistema de reacción gas-líquido multifases de lecho fijo hay un punto en el que existe una correlación "ideal" de las concentraciones de los reactantes gaseosos y líquidos, en el que la concentración de un reactante en fase líquida corresponde a la concentración estequiométrica de un reactante gaseoso en la superficie del catalizador, de forma que para catalizadores activos las dos concentraciones son cero en la superficie del catalizador.

25 Las complejidades de llevar a cabo estos procedimientos multifases en un reactor de lecho fijo continuo han sido exploradas por vía experimental y a través de un modelo matemático en un contexto más específico de interés para la presente invención en una aplicación preferida, en la publicación de Kilpiö et al., "Experimental and Modeling Study of Catalytic Hydrogenation of Glucose to Sorbitol in a Continuously Operating Packed-Bed Reactor", Ind. Eng. Chem. Res. 2013, vol.52, pág. 7690-7703, en la que las cinéticas de reacción dependientes de la temperatura y la concentración, la desactivación del catalizador, la difusión interna y la conducción de calor en las partículas de catalizador sólido, la conducción de calor radial y la dispersión en masa en una sección de reacción seleccionada, mantenimiento del líquido, transferencia de masa gas-líquido caída de la presión y dispersión axial fueron evaluados y usados para un modelo matemático, un reactor de lecho relleno con flujo continuo a escala de laboratorio (1,15 cm de diámetro, 7 cm de longitud) que contiene 0,5 gramos de un rutenio comercial sobre un catalizador de carbono.

35 Al ser reconocidas las complejidades anteriormente mencionadas y las limitaciones relacionadas con las transferencias de masas de sistemas de reacción multifases de lecho fijo continuo, se han hecho esfuerzos continuados para mejorar el rendimiento de estos sistemas.

40 Datsevich propone un refinamiento para abordar y reducir las limitaciones de transferencia de masa desde el gas al líquido, usando como alternativa "un saturador" antes del reactor para realizar la transferencia de masa, con lo que solamente una fase líquida saturada con gas alimentada al reactor. En efecto, se evita conjuntamente el volumen del reactor en la parte inicial de un reactor de lecho fijo que alberga la fase gaseosa. Datsevich observa que como las solubilidades de gases como hidrógeno y oxígeno son bajas y la concentración del reactante líquido en la corriente de alimentación es comparativamente mayor que la concentración de gas en equilibrio en la fase líquida, es necesario un reciclado del producto final a través del saturador para suministrar la cantidad necesaria de gas a la zona de reacción. Datsevich tiene en cuenta efectivamente el criterio de diluir la concentración de entrada o de partida de un sustrato en la fase líquida (usando el producto o una parte del mismo como diluyente), con el fin de limitar la disponibilidad del sustrato líquido para el catalizador heterogéneo de una forma correspondiente a medida que es limitada la solubilidad del reactante gaseoso para el catalizador por consideraciones de solubilidad y resistencia del gas a la transferencia de masa.

50 Una serie de solicitudes y patentes publicadas de Michael D. Ackerson y otros, véase por ejemplo, US 2012/0184789 de Ackerson et al.; US 7.569.136; US 7.291.257; US 6.881.326; US 6.428.686 y US 6.123.835, son de una naturaleza muy similar, en las que se describen diversos métodos de hidrogenación de materias de alimentación de petróleo y no petrolíferos (documento US 2012/0184789) en que es alimentado un diluyente con hidrógeno y una materia de alimentación que necesita un hidrotratamiento, de forma que sustancialmente la totalidad de la materia de alimentación e hidrógeno están en una única fase líquida continua en forma de una

corriente de alimentación líquida exenta de gas hidrógeno al reactor. Como en el caso de Datsevich, el diluyente puede ser al menos una parte de un producto de reacción enfriado y/o separado que es reciclado.

En efecto, tanto la técnica de flujo líquido único presaturado (o POLF) como la técnica de procedimiento de Ackerson funcionan en la zona limitada a la transferencia de masa líquida en la figura 4 en el documento de Datsevich y usan la dilución de y el reciclado significativo de producto para compensar la caída de producción al mismo tiempo que se evitan consideraciones subestequiométricas en la parte inicial del reactor en un sistema de reacción multifases de lecho fijo convencional que se han mencionado con anterioridad. Sin embargo, estos tipos de propuestas implican de forma intrínseca alguna pérdida de productividad en el uso de la dilución, así como costes significativos para el reciclado sustancial que es necesario especialmente para gases de baja solubilidad como hidrógeno y oxígeno.

Debido a este aspecto de reciclado de las propuestas de Datsevich y Ackerson, estas propuestas han sido reconocidas, sin embargo, como poco adecuadas para procedimientos químicos que implican tasas elevadas de consumo de gas por cuanto sería necesarias tasas de reciclado de producto enormes (o una dilución equivalente, recuperación de diluyente y reciclado para diluyentes que no sean productos). Consecuentemente han sido propuestas modificaciones del concepto POLF en las que algo de gas entraría al reactor en la fase gaseosa de forma que a medida que el gas en la fase líquida es consumido por la reacción, se mantendría una concentración de gas constante en la fase líquida a través de la totalidad del lecho fijo, véanse, por ejemplo, los documentos DE 102006044579, RU 2083540 y WO 03091363.

Otra propuesta para los aspectos estequiométricos particulares anteriormente descritos sería mejorar la solubilidad y/o la disponibilidad de los reactantes en fase gaseosa en la fase líquida. Aunque no se refiere a un procedimiento que implica un catalizador sólido, el documento US 2013/0240781 A1 de Subramaniam et al., por ejemplo, expone un método para aumentar la concentración de ozono en un líquido y usar seguidamente el líquido de concentración de ozono aumentada para realizar (en ausencia de un catalizador) la ozonólisis de un sustrato. Como se expone por Subramaniam et al., la ozonólisis se ha realizado normalmente haciendo burbujear ozono a través de una fase acuosa o a través de una fase líquida orgánica que contiene un sustrato. Sin embargo, estos métodos tradicionales se ha descrito que tienen ciertos inconvenientes. Como el ozono es altamente reactivo, la temperatura de la reacción debe ser por debajo de la ambiental (próxima a 0° Celsius), pero el ozono tiene una solubilidad limitada en una fase líquida a estas temperaturas. Además, el ozono tiende a reaccionar con muchos disolventes orgánicos habituales que pueden ser usados, dando lugar a productos residuales y limitando adicionalmente la disponibilidad de ozono para realizar la reacción. La solución aportada por Subramaniam et al. es introducir ozono en un líquido inerte bajo circunstancias en las que la combinación de ozono/líquido tiene una temperatura entre aproximadamente 0,8 y 1,5 veces la temperatura crítica del ozono y aumentar isotérmicamente la presión del gas que contiene ozono por encima del líquido en aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 5 veces la presión crítica de ozono, de forma que aumente la solubilidad del ozono en el líquido. La presión es controlada para ajustar la solubilidad del ozono en el líquido.

El documento US 7.365.234 de Subramaniam et al. adopta una propuesta similar en el contexto de la hidroformilación catalítica de materias de alimentación olefinicas, en la que una olefina se hace reaccionar con CO y H₂ en presencia de un catalizador de hidroformilación en un líquido que ha sido volumétricamente expandido con un gas comprimido, normalmente dióxido de carbono supercrítico o subcrítico (casi crítico) añadido generalmente hasta los límites de la solubilidad de un catalizador basado en Rh homogéneo, para aumentar de forma ajustada la cantidad de CO y H₂ disponible para la reacción en la fase líquida. Sorprendentemente, la alteración de la cantidad del gas comprimido en la fase líquida altera la selectividad química de los productos, y la variación del contenido del gas comprimido en el líquido permite que se realicen relaciones mayores de los aldehídos lineales más deseados respecto a los aldehídos ramificados menos deseados.

En un hidrotratamiento, también se conocen procedimientos en los que un disolvente donante de hidrógeno u otro material es usado para mejorar la transferencia y la disponibilidad de hidrógeno en la fase líquida que reacciona, sin embargo, a costa de requerir una separación adicional y etapas de recuperación/reciclado, o en relación referencias de Subramaniam con el requisito de operar bajo ciertas gamas casi críticas de condiciones con los costes añadidos asociados con la consecución y mantenimiento de estas condiciones.

El documento US 2009/321319 A1 describe un método de hidrotratamiento de corrientes de hidrocarburos y, más particularmente, a un hidrotratamiento que usa fases múltiples de hidrotratamiento que incluyen proporcionar dos o más fases de hidrotratamiento dispuestas de forma secuencial, teniendo cada fase de hidrotratamiento una zona de reacción de hidrotratamiento con un requisito de hidrógeno y cada fase está en comunicación fluida con la fase precedente.

El documento US 3.144.404 A está relacionado con el hidrotratamiento catalítico de una fase líquida en aceite haciendo pasar el aceite a través de un lecho de catalizador fijo horizontal que tiene una longitud que es de varias veces su altura.

5 El documento US 2012/255885 A1 se refiere al hidrotratamiento de corrientes de hidrocarburos y, más particularmente, a un hidrotratamiento que usa múltiples fases de hidrotratamiento. Una corriente de inactivación líquida es introducida a contracorriente respecto al flujo para controlar la temperatura en los reactores.

10 El documento US 4.681.674 A se refiere a un reactor catalítico que hace funcionar técnicas en las que un reactor de fase líquida es conjuntamente tratado con un reactante en fase gaseosa. En particular, se refiere a una mejora para poner en contacto reactante de fases múltiples en un lecho de catalizador poroso fijo bajo condiciones de funcionamiento continuas, que incluyen métodos y aparatos para controlar el flujo de fluido en el reactor.

15 El documento GB 990.349 A se refiere a un procedimiento continuo para la hidrogenolisis de un azúcar reducible que comprende hacer reaccionar un residuo de un procedimiento de hidrogenolisis de hidratos de carbono agotado en glicerol y glicoles con hidrógeno a una temperatura elevada en presencia de un aditivo de craqueo y una catalizador de hidrogenación para formar un primer producto de hidrogenolisis, mezclar este producto con un materia de alimentación de azúcar reducible y hacer reaccionar la mezcla con hidrógeno a temperatura elevada en presencia de un aditivo de craqueo y un catalizador de hidrogenación para formar un segundo producto de hidrogenolisis y separar glicerina y glicoles de este último producto, dejando otro residuo poroso de hidrogenolisis.

20 El documento US 4.322.569 A se refiere a un procedimiento en el que monosacáridos como una solución de glucosa son hidrogenados catalíticamente en una reacción de lecho fijo usando un catalizador de níquel de actividad elevada para producir una conversión de aproximadamente 98% p en una solución de sorbitol. El pH de la corriente de alimentación es controlado entre 7 y 13 añadiendo una solución básica como hidróxido de sodio.

Compendio de la invención

25 La presente tecnología, en un aspecto se refiere a un procedimiento para mejorar sistemas de reacción de mezcla baja multifases, que incluye un catalizador sólido, uno o más reactantes en fase gaseosa y uno o más reactantes en fase líquida, acercándose estrechamente y preferentemente consiguiendo, pero sustancialmente sin sobrepasar, tanto inicialmente como en dirección descendente en un procedimiento continuo (o posteriormente n un procedimiento semicontinuo), una concentración específica de un reactante en fase líquida. La concentración específica en aspectos preferidos corresponderá a la concentración que proporcione un valor económico máximo en el contexto de un sistema de reacción de mezcla baja multifases y continuo particular sobre un marco de tiempo de referencia, considerando las velocidades de desactivación del catalizador, la formación de subproductos y los requisitos de purificación relacionados, productividad en términos de productos deseado y selectividad de esos productos, etc.

35 En efecto, la presente tecnología según este aspecto busca no solamente conseguir sino perpetuar a lo largo de al menos parte de la longitud (queriendo indicar la dirección de flujo axial hacia la salida de producto) de un sistema de reacción gas-líquido de mezcla baja y multifases, o durante un período de tiempo más prolongado en un procedimiento de mezcla baja multifases y semicontinuo, una concentración inicial de un reactante líquido al comienzo de un procedimiento de flujo pistón o flujo casi pistón continuo o al comienzo de un procedimiento semicontinuo que proporcione un rendimiento deseado del sistema de reacción global bajo condiciones de funcionamiento seleccionadas y preferentemente optimizadas.

40 Desde otra perspectiva, la presente tecnología busca evitar o al menos reducir la aparición de relaciones significativamente subestequiométricas de un reactante gaseoso en un sustrato líquido con el que el reactante gaseoso va a reaccionar sobre la longitud de un reactor continuo (desde la combinación inicial del reactante gaseoso y el sustrato líquido hasta la salida del producto) o a lo largo del período de duración de una reacción semicontinua a través del control de la concentración de sustrato líquido, sin requerir una dilución del sustrato líquido que entra en el reactor o al comienzo de una tanda.

45 En un aspecto de un procedimiento continuo de la presente tecnología esto se realiza introduciendo un reactante en fase líquida al reactor a la concentración específica del reactante en fase líquida en una pluralidad de ubicaciones en la dirección del flujo de fluido a través del reactor hacia la salida de producto. En una variación, se introduce una alimentación gaseosa en una o más ubicaciones en dirección descendente de la salida para mantener una relación deseada de gas/líquido en el reactor. Se espera que el procedimiento continuo multifases se llevará a cabo lo más habitualmente en un reactor de lecho fijo de la variedad de lecho de aspersión o columna de relleno con burbujeo o

en una serie de estos reactores que incluyen compartimentos de inactivación en los que se realizarán adiciones en dirección descendente del reactante en fase líquida, aunque están contemplados también reactores en suspensión de mezcla baja multifases y continuos (reactores de lechos transportados).

En otro aspecto de un procedimiento continuo de la presente tecnología, se introduce un reactante en fase líquida a la entrada a la concentración específica y en una o más ubicaciones en dirección descendente a una concentración o concentraciones mayores que la concentración específica, en la medida necesaria para acercarse estrechamente y, preferentemente, conseguir, pero sustancialmente sin sobrepasar, la concentración específica en el reactor desde el punto de adición. En una variación, se introduce una materia de alimentación gaseoso en una o más ubicaciones en dirección descendente de la entrada para mantener una relación gas/líquido deseada en el reactor. Nuevamente, se espera que lo más habitualmente estos procedimientos multifases continuos se llevarán a cabo en un reactor de lecho fijo de la variedad de lecho de aspersión o columna de relleno con burbujeo o en una serie de estos reactores, pero están contempladas otras realizaciones de mezcla baja continua.

En una variación adicional de cualquiera de estos aspectos, a saber, en la que la adición o adiciones en dirección descendente son a una concentración específica de un reactante en la fase líquida o a una concentración o concentraciones mayores que la concentración específica, el número de adiciones en dirección descendente y su ubicación relativa respecto al lugar en que los reactantes de gas y líquido se combinan en primer lugar en presencia del catalizador y se hacen reaccionar, se seleccionan con el fin de minimizar los requisitos de catalizador total para una cierta tasa de producción de un producto deseado, o al menos para hacer posible una reducción sustancial en los requisitos de catalizador total en comparación con una situación en la que no se hacen adiciones en dirección descendente. En ciertos aspectos, la configuración necesaria (en términos del número de adiciones y su ubicación) para minimizar o al menos realizar una reducción significativa en los requisitos de catalizador total, se realiza de forma repetida mediante experimentación. En otros aspectos, la configuración necesaria se determina mediante un procedimiento que incluye moderar el rendimiento del sistema como una función del número y la ubicación de adiciones en dirección descendente de un reactante en fase líquida a la concentración específica o a una concentración o concentraciones mayores.

En un aspecto de un procedimiento semicontinuo, se introduce un reactante en fase líquida a la concentración específica en el inicio de una tanda y posteriormente se hacen una o más adiciones del reactante en fase líquida a la concentración específica o una mayor que la primera concentración, en la medida necesaria para acercarse estrechamente y, preferentemente, conseguir, pero sustancialmente sin sobrepasar, la concentración específica en el reactor desde el momento de una adición. En una variación, se hacen una o más adiciones de una materia de alimentación gaseoso después del inicio de una tanda para mantener una relación gas/líquido deseada en la tanda.

En una variación adicional de estos aspectos semicontinuos, a saber, en la que la adición o adiciones posteriores son a una concentración específica de un reactante en la fase líquida o a una concentración o concentraciones mayores que la concentración específica, el número de adiciones y su duración con relación al inicio de una tanda se seleccionan con el fin de minimizar los requisitos de catalizador total para una cierta tasa de producción de un producto deseado o al menos para hacer posible una reducción sustancial en los requisitos de catalizador total en comparación con una situación en la que no se hacen adiciones posteriores. En ciertos aspectos, la configuración necesaria (en términos de número de adiciones y su duración) para minimizar o al menos realizar una reducción significativa en los requisitos de catalizador total se realiza de forma repetida mediante experimentación. En otros aspectos, la configuración necesaria se determina mediante un procedimiento que incluye moderar el rendimiento del sistema como una función del número y la duración de las adiciones posteriores de un reactante en fase líquida a la concentración específica o a una concentración o concentraciones mayores.

Aunque lo que antecede describe diversos aspectos de la presente tecnología en términos generales y, por tanto, sirve para proporcionar una comprensión amplia de esta tecnología, la invención específica como se reivindica se refiere a lo siguiente:

[1] Un procedimiento de reacción multifases continuo para la hidrogenación de uno o más azúcares a alcoholes de azúcares, incluyendo dicho procedimiento de reacción un catalizador sólido, uno o más reactantes en fase gaseosa y uno o más reactantes en fase líquida y que comprende la etapa de introducir un reactante en fase líquida en el reactor a una concentración específica a la entrada y en una o más ubicaciones en dirección descendente a lo largo del reactor en la dirección axial de flujo de fluido, en que dichos reactante en fase líquida y uno o más reactantes en fase gaseosa son alimentados en primer lugar al reactor en combinación;

dicho reactante en fase líquida es uno o más azúcares y está en una solución acuosa;

dichos uno o más reactantes en la fase gaseosa son hidrógeno;

dicho reactor contiene un catalizador de hidrogenación adecuado; y

en que dichas una o más adiciones en dirección descendente del reactante en fase líquida dan lugar a una concentración del reactante en fase líquida en el reactor que está en un treinta por ciento del valor de la concentración específica sobre al menos, aproximadamente, un diez por ciento de la longitud del reactor.

[2] El procedimiento según el apartado [1], en que el reactante en fase líquida se introduce en el reactor en una o más ubicaciones en dirección descendente en la dirección axial del flujo de fluido a una concentración o concentraciones mayores que la concentración específica, con la condición de que las una o más introducciones en dirección descendente no den lugar a una concentración del reactante líquido en el reactor que sobrepase la concentración específica.

[3] El procedimiento según cualquiera de los apartados [1] o [2], en el que el efecto de las una o más introducciones en dirección descendente es conseguir una concentración del reactante en fase líquida en el reactor que esté en un treinta por ciento del valor de la concentración específica sobre al menos aproximadamente un treinta por ciento de la longitud del reactor.

[4] El procedimiento según cualquiera de los apartados [1] a [3], que comprende adicionalmente introducir hidrógeno adicional en el reactor en una o más ubicaciones en dirección descendente.

[5] El procedimiento según cualquiera de los apartados [1] a [4], en que una solución de dextrosa acuosa es continuamente hidrogenada a sorbitol, en particular, en que se usa un catalizador metálico esponjoso de níquel-Raney® y la concentración de dextrosa específica se selecciona entre el intervalo de 20 a 30 por ciento en peso o de 20 a 25 por ciento en peso o 20 por ciento en peso.

[6] El procedimiento según el apartado [1], en el cual

(i) dicho uno o más azúcares es dextrosa;

(ii) dicho alcohol de azúcar es sorbitol;

(iii) dicho catalizador de hidrogenación es un catalizador metálico esponjoso de níquel; y

en que dicha introducción de dicho reactante en fase líquida en una o más ubicaciones en dirección descendente comprende

a) introducir continuamente suministros adicionales de la alimentación de dextrosa acuosa en el reactor en dos o más ubicaciones en dirección descendente desde la entrada, en que en cada caso al menos un 99,5 por ciento de la dextrosa previamente añadida ha reaccionado, o

b) introducir continuamente suministros adicionales de la alimentación de dextrosa acuosa al reactor en tres o más ubicaciones en dirección descendente desde la entrada, en que en cada caso al menos un 70 por ciento de la dextrosa previamente añadida ha reaccionado.

[7] El procedimiento según el apartado [6], en el que la concentración de la solución de dextrosa acuosa introducida en la entrada del reactor es entre 20 y 30 por ciento en peso entre 20 y 25 por ciento o 20 por ciento en peso.

Los principios implicados en el procedimiento de la presente tecnología e invención y la manera en que la presente tecnología e invención se pueden utilizar para proporcionar factores económicos del procedimiento mejorados en estos sistemas de reacción gas-líquido multifases se comprenderán más fácilmente al considerar los siguientes dibujos y descripción detallada de ciertas realizaciones de la invención, que deben entenderse no como una limitación del alcance de la presente invención y como proporcionados solo para fines de ilustración.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de una realización del procedimiento multifases continuo de la

presente invención.

La figura 2 es una representación esquemática de una realización alternativa de procedimiento multifases continuo de la presente invención.

- 5 La figura 3 muestra el perfil de concentración de dextrosa como una función del número de inyecciones laterales/adiciones en dirección descendente según un procedimiento de la presente invención, en un procedimiento en lecho fijo continuo modelado para producir sorbitol mediante la hidrogenación de un reactante acuoso en fase líquida de dextrosa en presencia de un catalizador metálico de esponja de níquel-Raney®.

Descripción de realizaciones ilustrativas de la invención

- 10 Aunque gran parte de la descripción que sigue describe la presente tecnología en términos amplios y, por tanto, sirve para proporcionar al experto en la técnica una información de fundamentos valiosa y el contexto se refiere a la invención como es reivindicada, debe apreciarse que la invención reivindicada se dirige hacia un procedimiento para la hidrogenación de uno o más alcoholes de azúcares como se define en las reivindicaciones.

- 15 Se ha mencionado anteriormente un cierto número de procedimientos, en los que puede ser empleada la presente tecnología. Los expertos en la técnica comprenderán que estos procedimientos pueden ser de utilidad generalmente para procedimientos de mezcla baja multifases que implican un catalizador sólido y reactantes en fases tanto gaseosa como líquida, en que la solubilidad del gas y las limitaciones de transferencia de masa gas-líquido pueden dar lugar a relaciones de reactantes gas-líquido subestequiométricas y a dificultades como limitaciones de producción, formación de subproductos y reacciones secundarias así como la desactivación del catalizador. La presente tecnología se espera también que sea de utilidad significativa generalmente en el contexto de estas fases
20 múltiples que se caracterizan además por tasas de consumo más elevadas de reactante gaseoso, por ejemplo, en aplicaciones en las que la propuesta de líquido único saturado de Datsevich o Ackerson et al. requeriría un reciclado largo no practicable.

- 25 Habiendo dicho esto, se considera que una aplicación deseable de la presente tecnología será para mejorar procedimientos en los que el gas hidrógeno reacciona con un sustrato en un líquido, por ejemplo, en hidrogenación, hidrogenólisis e hidrotratamiento y, especialmente, pero sin limitación para mejorar los procedimientos catalizados por sólidos en los que el gas hidrógeno reacciona con un sustrato en un líquido. La invención reivindicada se refiere a uno de estos procedimientos de hidrogenación como se define en las reivindicaciones.

- 30 Un ejemplo de una hidrogenación comercialmente significativa es la hidrogenación de azúcares a alcoholes de azúcares, por ejemplo, dextrosa a sorbitol. Convencionalmente, una solución acuosa de azúcares es hidrogenada y hay numerosos ejemplos publicados de diferentes catalizadores y condiciones del procedimiento asociadas para llevar a cabo esta transformación.

- 35 El documento GB 806.236 (1957) describe el uso conocido de catalizadores de platino, paladio y níquel pero indica que ninguno de estos exhibió conversiones altamente eficaces a temperaturas de reacción por debajo de 160 grados Celcius y presiones de hidrogenación por debajo de 10,34 MPa, mientras que el catalizador reivindicado de rutenio o basado en rutenio en un soporte fue prescrito para ser usado a presiones de hidrogenación que varían en el intervalo de 0,69 a 10,34 MPa y temperaturas preferentemente de 80 a 200 grados Celcius. Se proporcionan ejemplos de la hidrogenación de dextrosa, sacarosa, maltosa y lactosa.

- 40 El documento GB 1.025.813 (1966) se refiere a un procedimiento para producir manitol, sorbitol y mezclas de estos mediante la hidrogenación catalítica de una solución acuosa (20 a 80 por ciento en peso) de dextrosa y/o azúcar invertido en presencia de cal (CaO) y un catalizador de níquel en soporte a presiones de hidrogenación de 3,45 a 20,68 MPa y temperaturas de 60 a 100 ° Celcius.

- 45 El documento US 4.292.451 de Berardinis et al. (1981) describe la hidrogenación catalítica de una solución acuosa de dextrosa y manosa en presencia, preferentemente, de un catalizador de níquel en soporte, en que la mezcla de azúcares contiene una cantidad mejoradora del rendimiento de manitol de una sal de metal alcalino de un ácido débil, por ejemplo, carbonato de sodio. Preferentemente, la hidrogenación se hace en dos etapas, siendo realizada la primera a una temperatura de 80-95° Celcius y la segunda a 120-150° Celcius.

El documento EP 0.006.313 (1982) describe un cierto número de métodos de hidrogenación conocidos para reducir azúcares a alcoholes de azúcares, pero sugiere que la mayoría no son estereoselectivos. El avance reivindicado en

el documento EP 0.006.313 es un método para reducir un azúcar a un estereoisómero particular en un exceso significativo y preferentemente de forma exclusiva, usando un catalizador en soporte de cobre metálico finamente dividido y un material de soporte en forma de partículas. El azúcar se pone en contacto con el catalizador en presencia de un medio disolvente. Se mencionan disolventes orgánicos como posibilidades, pero son preferidos disolventes hidrófilos y el agua es el más preferido.

Una supervisión de la bibliografía produce un cierto número de catalizadores de un carácter similar para hidrogenar soluciones de dextrosa y producir sorbitol: rutenio sobre carbono; un catalizador de Ni en soporte que incluye Co, Mn, Cu, Cr, Mo, Ca, Zn, Fe o W; un catalizador de NiMoAl amorfo; un catalizador metálico esponjoso de níquel-Raney® modificado por molibdeno; catalizadores esponjosos dispuestos en placas de níquel y/o cobalto; catalizadores de metales esponjosos de níquel-Raney favorecidos por Mo, Cr y Fe, etc.

Aunque algunas de las referencias mencionar limitar la concentración de azúcares en la materia de alimentación para evitar dificultades de manejo desde que la alimentación es demasiado viscosa (documento US 4.292.451) o azúcares que cristalizan fuera de la solución (documento GB 1.025.813) o sugieren realizar la hidrogenación en etapas a diferentes condiciones de funcionamiento (documento US 4,292.4151) y aunque todos buscan obviamente mejoras en el rendimiento del (o los) producto(s) de alcohol de azúcar deseado(s) para adoptar un nuevo catalizador o una modificación de un catalizador existente, ninguno de estos procedimientos sugiere alimentar una parte de la solución de azúcares en contacto con el catalizador prescrito a una concentración de sustrato específica en una pluralidad de ubicaciones en la dirección del flujo de fluido a través del reactor en un procedimiento continuo o a la concentración específica a la entrada del reactor y a una concentración mayor en dirección descendente de la entrada para acercarse, pero sustancialmente sin sobrepasar, la concentración específica en dirección descendente de la entrada o en diferentes momentos en un procedimiento semicontinuo. No obstante, basándose en los resultados que se obtuvieron como se describe en los ejemplos posteriores, se considera que la totalidad de los diversos catalizadores, aditivos y métodos conocidos para hidrogenar azúcares a alcoholes de azúcares, por ejemplo, pueden ser ventajosamente adaptados según la presente invención.

Haciendo referencia ahora a la figura 1, se proporciona una ilustración esquemática de una realización de un procedimiento multifases continuo de la presente invención. En el contexto de un procedimiento para la hidrogenación de uno o más azúcares en una solución acuosa, una alimentación 12 de solución de azúcar(es) a una concentración (sustrato) de azúcar seleccionada es alimentada a un reactor 14 que contiene un catalizador de hidrogenación adecuado. La alimentación 12 de solución acuosa de azúcar(es) es introducida también en una o más ubicaciones adicionales en dirección descendente del lugar en que la solución 12 es alimentada en primer lugar al reactor 14, a caudales apropiados de forma que se acerque estrechamente y, preferentemente, se consiga, pero sustancialmente sin sobrepasar, una concentración de azúcar en la fase líquida en el reactor 14 igual al de la alimentación 12. En una variación que puede ser particularmente relevante para sistemas de consumo elevado de gas, puede ser aportado hidrógeno adicional (o un reactante gaseoso en una realización generalizada) al reactor 14 en una o más ubicaciones adicionales más allá de la entrada. Como consecuencia de las una o más adiciones en dirección descendente de solución 12, una concentración de azúcar que está en un treinta por ciento de la concentración seleccionada en la solución 12 se realiza para al menos aproximadamente un diez por ciento de la longitud del reactor 14 y, más preferentemente para al menos aproximadamente un treinta por ciento de la longitud del reactor 14.

Seguidamente se recupera una corriente 16 de producto del reactor 14 y se envía para un tratamiento y purificación adicionales (no mostrados) en la medida necesaria y como es convencionalmente conocido.

La concentración de sustrato en la alimentación 12 (y específica en el reactor 14 en dirección descendente de la entrada, a través de los puntos de adición adicionales) se diseñará en ciertas realizaciones preferidas para maximizar (o ciertamente al menos mejorar) el valor económico derivado en un valor de tiempo dado desde la producción (o de los) producto(s) deseado(s) a partir de un sistema de reacción gas/líquido dado.

Normalmente, a este respecto, habrá una relación de alimentación óptima de reactante gas/líquido (y, correspondientemente, una concentración óptima de sustrato en la alimentación líquida) para un procedimiento gas/líquido dado que equilibrará las reacciones secundarias esperadas en la fase líquida así como la desactivación/degradación de catalizador debida a las condiciones subestequiométricas de reactantes gas/líquido que predominan en el reactor (considerando la solubilidad anteriormente mencionada y las restricciones de transferencia de masa gas/líquido) frente a la producción de reactante líquido añadido y el procedimiento de la presente invención busca, por medio de adiciones posteriores de un reactante líquido o sustrato (y de reactante gaseoso en la medida necesaria), acercarse estrechamente o, preferentemente, realizar estas condiciones óptimas sobre al menos una parte mayor de la longitud de un reactor continuo que la que se produce en ausencia de las

adiciones posteriores. Utilizando un producto acumulado como codisolvente, se pueden evitar adicionalmente los costes adicionales de separación y recuperación de disolvente y las pérdidas de producción a partir de la dilución del sustrato que serían necesarios para una alimentación única para evitar condiciones significativamente subestequiométricas y considerando la formación de subproductos y las dificultades de degradación/desactivación del catalizador. Estas adiciones de sustratos se producen en uno o más puntos de inyección secundarios diferentes a lo largo del flujo axial desde la entrada hasta la salida del reactor.

Como se demostrará mediante los ejemplos siguientes y se expondrá más en detalle con posterioridad, operando de esta manera se pueden obtener un cierto número de ventajas. Una ventaja significativa es que el fabricante puede reducir sustancialmente el volumen de catalizador necesario en su procedimiento para producir una cantidad dada de un producto deseado. En los procedimientos de dextrosa a sorbitol que están específicamente abordados en los ejemplos, el catalizador metálico esponjoso de níquel-Raney® que se usó con un coste en el momento de la introducción de aproximadamente 30 \$/453,6 g, por lo que una reducción en el volumen total de catalizador necesario de al menos 10 por ciento, al menos 20 por ciento y al menos 30 por ciento representará ahorros sustanciales.

A modo de aclaración mediante "inyección lateral" o cualquier terminología análoga usada en la presente memoria descriptiva, no está previsto que se requiera una forma de adición particular, y estos términos se debe entender que abarcan cualquier manera mediante de la cual puede ser introducido un suministro adicional de un reactante líquido o gas) en un procedimiento multifases continuo en dirección descendente del punto en el cual se combinan los reactantes gaseoso y líquido en presencia de un catalizador sólido y se inicia la reacción.

Se apreciará inmediatamente, dada la diversidad de sistemas de reacción gas/líquido, generalmente (la invención reivindicada, sin embargo, se refiere a la hidrogenación de uno o más alcoholes de azúcares en una solución acuosa a alcoholes de azúcares) en una solución acuosa para alcoholes de azúcares y dados los numerosos sistemas de catalizadores, gamas de condiciones de funcionamiento y otros refinamientos del procedimiento sugeridos para llevar a cabo una reacción gas/líquido dada, como se ilustra con anterioridad, por ejemplo, en la hidrogenación de azúcares a alcoholes de azúcares (es decir, en la conversión de la presente invención), por no mencionar los cambios de las condiciones del mercado que afectan al valor de los productos y los diversos costes que afectan al valor de la propuesta para hacer funcionar un procedimiento de una cierta forma en un valor del tiempo, que no es posible de forma realista especificar que una concentración de sustrato seleccionada sería "la mejor" para cada sistema de reacción gas/líquido catalizado por sólidos a la que se puede aplicar ventajosamente la presente tecnología de la invención, pero los expertos en la técnica serán capaces, con una consideración de los principios en que se basa la presente tecnología y la invención y considerando los ejemplo ilustrativos que siguen (así como el trabajo previo con un sistema de reacción gas/líquido particular a diversas concentraciones de sustrato), determinar y seleccionar una concentración de sustrato para conseguir en la alimentación inicial a un reactor y para conseguir el objetivo de acercarse a la del reactor a través de posteriores adiciones de sustrato.

En ciertos aspectos según un modo de funcionamiento continuo (según la invención reivindicada) o semicontinuo (no de acuerdo con la invención reivindicada), como se mencionó anteriormente y como se demuestra por medio de los ejemplos que siguen, el número de adiciones de un reactante (gas y/o líquido) y la ubicación o duración de cada una de esas adiciones para conseguir una concentración específica del reactante en fase líquida (cualquiera que sea se pueden seleccionar para maximizar una reducción en los requisitos del catalizador para producir una cierta cantidad de un producto deseado en un tiempo dado en un procedimiento continuo (según la invención reivindicada) o por tanda en un procedimiento semicontinuo (no de acuerdo con la invención reivindicada). Por las mismas razones anteriormente dadas, no es posible de forma realista especificar por adelantado el modo en que se hacen muchas adiciones o donde o cuando se debe hacer cada adición, sin embargo, los expertos en la técnica deben ser capaces de determinar el número y la ubicación o duración de las adiciones de un reactante que debe ser usado para reducir los requisitos de catalizador total mediante una cantidad deseada o minimizar los requisitos de catalizador total para un sistema de reacción dado. En algunos casos, esta determinación se puede hacer, de la forma más conveniente, repetidamente mediante experimentación, por ejemplo, cuando está contemplada una única adición en dirección descendente o posterior en un procedimiento dado, aunque en otros casos la forma más razonable de proceder será construir o emplear un modelo de ordenador del rendimiento del sistema de reacción como una función del número y la ubicación o duración de las adiciones. El número y la ubicación o duración de las adiciones puede ser entonces validado en muchos casos, en la medida necesaria, en una unidad a escala piloto que modifique un reactor existente a escala comercial o una serie de reactores o antes de construir el aparato para realizar el número indicado de adiciones donde y/o cuando esté indicado.

Como la concentración específica de un reactante en fase líquida para una realización lo más ventajosa se puede esperar que varíe algo a lo largo del tiempo, se considera que una realización como se ilustra esquemáticamente en

la figura 2 será generalmente la preferida para poner en práctica la presente invención. Volviendo ahora a la Figura 2, en el contexto particular de hidrogenar una solución acuosa de un azúcar, como hidrogenar una solución acuosa de dextrosa para proporcionar sorbitol se muestra una realización 20 en la que una solución 22 de dextrosa acuosa concentrada se divide en una parte 24 de inyección en dirección descendente y una parte 26 de alimentación. La solución 22 de dextrosa acuosa concentrada tiene una concentración mayor que la concentración específica en el reactor 14. La parte 26 de alimentación se diluye con agua adicional 28 para conseguir una alimentación 30 de entrada acuosa a la concentración de dextrosa específica, mientras que la parte 24 de inyección en dirección descendente se usa para introducir una o más partes 32 en dirección descendente de la solución 22 de dextrosa acuosa más concentrada en el reactor 14. Usando una solución 22 más concentrada y diluyendo con disolvente adicional 26 para alcanzar una concentración de entrada específica de un reactante en fase líquida, los refinamientos en la concentración de entrada específica sensible para el uso de un catalizador diferente, por ejemplo, se puede hacer de forma rápida y sencilla.

Como se mencionó, la concentración que debe ser específica para cualquier sistema multifases dado dependerá de un cierto número de factores que incluyen, pero sin limitación, el catalizador que es usado y el modo en que el catalizador tiende a perder actividad a diversas concentraciones de entrada en ese sistema gas/líquido. En el contexto particular de un procedimiento para producir sorbitol mediante hidrogenación continua de una solución acuosa de dextrosa con un catalizador metálico esponjoso níquel Raney®, sin embargo, se encontró, como se demuestra mediante los ejemplos posteriores, que se pudieron realizar mejoras del material en la productividad y la longevidad del catalizador seleccionando una concentración de dextrosa en la alimentación acuosa de no más de aproximadamente 30 por ciento, preferentemente no más de aproximadamente 25 por ciento y más preferentemente de forma aproximada 20 por ciento o menos y llevando a cabo al menos una y, preferentemente más de una inyección lateral de una solución de dextrosa concentrada para realizar la concentración de alimentación específica en el reactor en dirección descendente de la entrada.

Otro ejemplo comercialmente importante de un procedimiento en el que se hace reaccionar hidrógeno con un sustrato en la fase líquida es la hidrogenólisis de enlaces C-O y C-C, especialmente de azúcares, alcoholes de azúcares, ácido láctico y glicerol, en soluciones del mismo para producir diversos productos químicos deseados como propilenglicol (no según la invención reivindicada).

El documento US 6.841.085 de Werpy et al., a este respecto, describe un cierto número de procedimientos conocidos de este carácter, en los que una solución acuosa de sacarosa se convirtió mediante hidrogenólisis sobre un catalizador de níquel sobre kieselguhr en un producto que contenía glicerol y propilenglicol (o 1,2-propanodiol) (véase el documento US 3.030.492 de Conradin et al.), el sorbitol se convirtió mediante hidrogenólisis en glicerol sobre el mismo catalizador, siendo añadido un promotor alcali a la corriente de alimentación para regular el pH y lixiviando níquel (documento US 4.338.872 de Sirkar), hidrogenólisis de sorbitol y xilitol sobre un catalizador de níquel sobre sílice/alúmina produjo etilenglicol, propilenglicol y glicerol (documento US 4.404.411 de Tanikella), y el sorbitol se convirtió nuevamente en propilenglicol sobre un catalizador de rutenio sobre carbono (documento US 5.600.028 de Gubitosa). En la patente de Werpy US 6.841.085 se proporcionan ejemplos de sorbitol, glicerol, xilitol y ácido láctico sobre un catalizador multimetalico que contiene Re en el que se producen etilenglicol, glicerol o propilenglicol o cualquier combinación de los mismos, con énfasis en particular en la producción de propilenglicol.

Todavía, otro ejemplo de un sistema de reacción gas-líquido en el que se puede aplicar el procedimiento de la presente tecnología es en el hidrotratamiento heterogéneamente catalizado de hidrocarburos en un contexto de refinado de petróleo (no es según la invención reivindicada). El hidrotratamiento o hidroprocesamiento se refiere a una variedad de procedimientos catalíticos de hidrogenación que saturan hidrocarburos insaturados para separar S, N, O y metales de diferentes corrientes de petróleo en una refinería. Estos contaminantes, si no son separados de las fracciones del petróleo a medida que se desplazan a través de los dispositivos de tratamiento de la refinería, pueden tener efectos perjudiciales sobre la instalación, los catalizadores y la calidad del producto acabado.

Normalmente, el hidrotratamiento se hace antes de procedimientos como el reformado catalítico de forma que el catalizador de reformado no se contamine por materia de alimentación sin reaccionar. El hidrotratamiento se usa también antes del craqueo catalítico para reducir azufre y mejorar rendimientos de productos y para mejorar las fracciones del petróleo de destilación media en forma de queroseno acabado, combustible diesel y combustibles de calefacción. Además, el hidrotratamiento convierte olefinas y productos aromáticos en compuestos saturados. Los procedimientos de hidrotratamiento representan algunos de los procedimientos catalíticos más importante y las ventas anuales de catalizadores de hidrotratamiento representan casi un 10% del mercado mundial de los catalizadores.

El hidrotratamiento para la supresión de azufre se denomina hidrodesulfuración. En un dispositivo de

hidrodesulfuración catalítica típico, la materia de alimentación es desairada y se mezcla con hidrógeno, precalentado en un calentador por combustión (315,6-426,7° C (600°-800° F)) y seguidamente es introducida bajo presión (hasta 6,89 MPa) a través de un reactor catalítico de lecho fijo. En el reactor, los compuestos de azufre y nitrógeno en la materia de alimentación se convierten en sulfuro de hidrógeno (H₂S) y amoníaco (NH₃). Los productos de reacción salen del reactor y, después de enfriarlos a baja temperatura entran en un separador líquido/gas. El gas con elevado contenido de hidrógeno de la separación a presión elevada es reciclado para combinarlo con la materia de alimentación y la corriente gaseosa a baja presión, con elevado contenido en H₂S, es enviada a un dispositivo de tratamiento de gases en el que se separa H₂S. El gas limpio seguidamente puede ser utilizado como combustible para hornos de refinería. La corriente líquida es el producto de hidrotratamiento y normalmente es enviada a una columna de separación para la supresión de H₂S y otros componentes no deseables. En los casos en los que se usa vapor de agua para la separación, el producto es enviado a un secador a vacío para la separación de agua. Los productos hidrodesulfurados son combinados o son usados como materia de alimentación de reformado catalítico.

Otras aplicaciones de hidrotratamiento (que no son según la invención reivindicada) en las que se puede usar el procedimiento de la presente tecnología incluyen usar el hidrotratamiento para mejorar las características de combustión de destilados como queroseno convirtiendo productos aromáticos en naftenos, que son compuestos de combustión más limpia. El hidrotratamiento de aceites lubricantes usa un tratamiento catalítico del aceite con hidrógeno para mejorar la calidad del producto. Los objetivos en un hidrotratamiento de lubricante suave incluyen la saturación de olefinas y mejoras en el color, olor y naturaleza ácida del aceite. El hidrotratamiento de lubricantes suaves puede ser usado también a continuación del tratamiento con disolventes. Las temperaturas de funcionamiento son habitualmente por debajo de 315,6° C (600° F) y las versiones de funcionamiento por debajo de 5,5 MPa. El hidrotratamiento de lubricantes energético, a temperaturas en el intervalo de 315,6-398,9° C (600-750° F) y presiones de hidrógeno de hasta 20,7 MPa, es capaz de saturar anillos aromáticos, junto con la separación de azufre y nitrógeno, para conferir propiedades específicas no conseguidas en condiciones suaves.

El procedimiento de la presente tecnología puede ser usado también en el hidrotratamiento de gasolina de pirolisis (pygas), un subproducto de la fabricación de etileno (no es según la invención reivindicada).

Habitualmente, la salida de pygas ha sido la combinación de gasolinas de motor, una vía adecuada considerando su elevado índice de octano. Sin embargo, solo pequeñas partes pueden ser combinadas sin tratar debido al olor inaceptable, color y tendencias a la formación de gomas de este material. La calidad del pygas, que tiene un elevado contenido de diolefinas, puede ser satisfactoriamente mejorada mediante hidrotratamiento, con lo que la conversión de diolefinas en monoolefinas proporciona un producto aceptable para la combinación de gases de motor.

Contra el panorama de estos diversos ejemplos de hidrotratamiento, los habituados al refinado del petróleo y técnicas de mejora apreciarán fácilmente, desde una perspectiva aún más amplia, dadas las diferentes formas en que es usado hidrógeno o se conoce que es útil en el refinado y mejora del petróleo, que se conoce un cierto número de sistemas de reacción gas-líquido heterogéneamente catalizados y operaciones que implican hidrógeno como un reactante, en el contexto del refinado y mejora del petróleo y que podrían hacer uso también del procedimiento de la presente tecnología.

La presente invención se demuestra adicionalmente mediante los ejemplos no limitativos que siguen:

Ejemplo 1

Se diluyó solución de monohidrato de dextrosa (50 por ciento de sólidos disueltos) con agua para proporcionar una materia de alimentación de dextrosa acuosa de 20% de concentración usada para el ejemplo 2 siguiente) y una materia de alimentación de dextrosa acuosa de 30% de concentración (usada para este ejemplo 1). Se añadió ceniza de sosa a cada materia de alimentación para ajustar el pH a 7,2.

En un reactor de acero inoxidable de lecho fijo de 30 centímetros cúbicos que tenía un diámetro interno (DI) de 0,24 cm se introdujo un catalizador de hidrogenación metálico esponjoso de níquel-Raney® comercial con tapones de lana de acero inoxidable en la parte superior y la parte inferior del reactor. Se dispuso un encamisado sobre el reactor y se calentó con aceite en circulación. La temperatura del reactor se verificó midiendo la temperatura del aceite por medio de un sensor interno de 0,05 cm con un termopar deslizable externo de 0,025 cm para verificar la temperatura pico. La temperatura del reactor se controló mediante ajustes en la temperatura del aceite. Se usó una bomba medidora de líquido a presión elevada ISCO para suministrar una materia de alimentación mixta de hidrógeno/líquido al reactor, siendo usado un controlador de flujo de masa para suministrar el hidrógeno. La salida del reactor se unió a un condensador mantenido a 5° Celcius por medio de un dispositivo enfriador. La presión en el reactor se controló usando un regulador de contrapresión cargado hasta la cúpula. El catalizador se regeneró

después de reducir los azúcares en el producto medido hasta más 3%, usando un lavado con agua. La pérdida de níquel por lixiviación se verificó adicionalmente en función del tiempo.

Para el ejemplo 1, se suministró hidrógeno a 12,4 MPa, la velocidad espacial horaria de líquido fue de 1,0 h⁻¹ y se usó una temperatura del reactor de 115 grados Celcius. La relación de masa de hidrógeno a dextrosa se ajustó a 20:1.

5

Taba 1. Hidrogenación de solución de dextrosa al 30% con el tiempo

Horas en corriente	LHSV	Reducción de azúcares, ppm	Reducción de azúcares, %	Ni, ppm	Conversión de dextrosa
16	1	300	0,030	8,25	99,90%
40	1	775	0,078	16,10	99,74%
616	1	25,535	2,554	38,1	91,49%
640	1	28,116	2,812	40,0	90,63%
Regeneración 1					
686	1	961	0,096	26,27	99,68%
710	1	2,365	0,237	21,11	99,21%
1838	1	12,888	1,289	7,94	95,70%
1862	1	13,323	1,332	6,16	95,56%
Regeneración 2					
1886	1	1,273	0,127	5,27	99,58%
2390	1	35,554	3,555	27,9	88,15%
2414	1	36,573	3,657	23,3	87,81%
Regeneración 3					
2462	1	4,046	0,405	10,3	98,65%
3230	1	25,088	2,509	12,5	91,64%
Regeneración 4					
3254	1	6,159	0,616	15,6	97,95%
3854	1	23,756	2,376	3,71	92,08%
3878	1	23,375	2,338	5,07	92,21%

Regeneración 5					
3902	1	3,389	0,339	8,49	98,87%
4238	1	20,361	2,036	7,97	93,21%

La tabla 1 muestra los resultados desde la primera realización de hidrogenación. La materia de alimentación al 30% fue procesada durante más de 600 horas y seguidamente experimentó una regeneración. Se recuperó una pérdida inicial de la actividad mediante un procedimiento de lavado con agua. El catalizador tuvo 5 regeneraciones y el lecho catalítico estaba sin cargar, después de más de 400 h de tiempo de realización. La productividad para la hidrogenación de la solución al 30% durante este tiempo fue de 8,5 gramos de sorbitol por hora.

Ejemplo 2

La tabla 2 muestra los resultados de la hidrogenación de la materia de alimentación de dextrosa al 20% en el mismo aparato, mediante el mismo procedimiento y bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La materia de alimentación al 20 fue tratada durante un tiempo de realización acumulado de más de 6.000 horas sin que se observara desactivación lixiviación del níquel.

La tasa de producción media de sorbitol sobre el tiempo de realización acumulado fue inferior con la dilución, sin embargo, a 5,9 g/h para la materia de alimentación al 20%.

Tabla 2. Hidrogenación de solución de dextrosa al 20% con el tiempo

Horas en corriente	Reducción de azúcares, ppm	Reducción de azúcares, %	Ni, ppm	Conversión de dextrosa
202	8	0,0008	0	99,99%
6200	10	0,001	0	99,99%

Ejemplo 3

La tabla 3 muestra los resultados de hidrogenar una solución acuosa mixta de dextrosa al 20% con sorbitol al 20% en el mismo aparato, mediante el mismo procedimiento y bajo las mismas condiciones usadas para los ejemplos 1 y 2. La alimentación mixta fue tratada durante más de 1800 horas, nuevamente sin desactivación ni lixiviación de níquel.

Tabla 3. Hidrogenación de solución mixta al 20% con el tiempo

Horas en corriente	Reducción de azúcares, ppm	Reducción de azúcares, %	Ni, ppm	Conversión de dextrosa
202	8	0,0008	0	99,99%
1800	200	0,02	0	99,99%

Ejemplo 4

La tabla 4 muestra los resultados de hidrogenar una materia de alimentación de dextrosa al 20% a una LHSV de 1 h⁻¹, con una adición única de una solución de dextrosa concentrada al 50% con 0,25 ml/minuto de hidrógeno adicional para obtener una concentración neta de dextrosa de 19% a la adición de la solución de dextrosa adicional e

hidrógeno al reactor. La hidrogenación se continuó durante más de 2200 horas, sin que se observara desactivación o lixiviación del níquel. La tasa de producción media de sorbitol sobre este valor de tiempo de realización fue de 9,0 g/h, sustancialmente mejor que para el ejemplo de alimentación única de 20% y mejor incluso que el ejemplo de alimentación única de 30%, pero con una desactivación reducida y rendimiento de lixiviación de níquel del ejemplo de 20%.

Tabla 4. Hidrogenación al 20% con inyección lateral

Horas en corriente	Alimentación al reactor 1, % dextrosa	Alimentación al reactor 2, % dextrosa	Sorbitol a la salida, % p
310	20	48	30,221
814	20	48	30,645
1174	20	48	30,453
1198	20	48	30,395
1700	20	48	30,505
2216	20	48	30,097
2240	20	48	30,493

Ejemplo 5 -10

A) Compleción de modelo por ordenador

- 10 Para modelar una hidrogenación de dextrosa en lecho fijo continuo a sorbitol empleando adiciones en dirección descendente según la presente invención, se dispuso un reactor de 180 centímetros cúbicos de 2,5 cm de diámetro interno y se introdujeron 288 gramos de catalizador metálico esponjoso de níquel- Raney® seguidamente se alimentó una solución de dextrosa al 20 por ciento en peso en agua, siendo suministrado hidrógeno a una relación de hidrógeno/dextrosa de 34:1 (LHSV de 1). El reactor se hizo funcionar isotérmicamente a 115° Celcius y a una presión de 12,4 MPa. La conversión de sorbitol a la salida fue de 99,5 por ciento. No se hizo adición en dirección descendente de dextrosa (o hidrógeno con dextrosa).

15 Los datos reunidos durante un período de tiempo a partir de esta realización experimental se utilizaron seguidamente con la energía de activación de 64,8 kJ/mol descrita por Verma et al., "Kinetics of hydrogenation of D-glucose to sorbitol", J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989, vol. 46, pág. 295-301, para determinar la constante de velocidad cinética K_r para ser usada en la ecuación de la velocidad de reacción,

$$\text{velocidad} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s} \times \text{kg catalizador}} \right] = k_r \left[\frac{L^2}{\text{s} \times \text{kg catalizador} \times \text{moles}} \right] \times \left(C_{\text{Glucosa}} \left[\frac{\text{moles}}{\text{l}} \right] \right) \times \left(C_{\text{H}_2} \left[\frac{\text{moles}}{\text{l}} \right] \right)$$

25 Posteriormente, se construyó un modelo en un programa de ordenador de moderación y optimización del procedimiento ASPEN PLUS® de la entidad Aspen Technology, Inc., Burlington, MA 01803, usando las mismas condiciones y una conversión de salida fija de 99,5%, para moderar los efectos de diferentes números de inyecciones laterales y posiciones de inyección diferentes. Con respecto a la última variable, se observó que se necesitaban cantidades progresivamente mayores del catalizador metálico esponjoso de níquel-Raney® para cada unidad adicional de sorbitol producido, a medida que disminuía la concentración de dextrosa en solución; se propuso entonces que disponiendo adiciones en dirección descendente según la concentración de dextrosa en solución, permaneciendo sin convertir en ubicaciones particulares en el reactor, se podrían realizar mejoras de productividad

significativas a partir del lecho de catalizador global, pero sin permitir que la concentración de dextrosa no convertida cayera hasta niveles a los que la velocidad de producción de sorbitos por unidad de catalizador podría comenzar a caer a velocidades más elevadas.

Consecuentemente, como se sustanció por la moderación que se hizo, los requisitos totales de catalizador para la producción de una cierta cantidad de sorbitol en un marco de tiempo dado a partir del procedimiento modelado se podrían minimizar o al menos reducir significativamente, o equivalente, para una cantidad dada de catalizador, la producción de sorbitol se podría aumentar significativamente o incluso maximizar para el proceso modelado aportando el número seleccionado de adiciones en dirección descendente en ciertas posiciones a lo largo del flujo axial del reactor.

10 B) resultados de modelar números diferentes de inyecciones de corrientes laterales:

Se modeló una serie de hidrogenaciones de dextrosa a sorbitol en las que no se utilizaron inyecciones de corrientes laterales (caso convencional, se usó una inyección de corriente lateral única, seguidamente dos y seguidamente tres inyecciones de corrientes laterales. Las variables fijadas incluían la tasa de producción global de sorbitol, la temperatura final de cada sección de lecho del reactor que precedía a una inyección de corriente lateral y la temperatura a la salida (12° Celcius), la presión a la entrada de 12,4 MPa, la conversión de dextrosa de cada sección de lecho de reactor (9,5%, el diámetro de todas las secciones del lecho de reactor (igual en todos los casos), la relación en moles de hidrógeno/dextrosa a la entrada de 34:1, una concentración de dextrosa específica de 20 por ciento y el uso de soluciones dextrosa al 50% más concentradas para cada adición modelada.

La Tabla 5 demuestra los resultados de usar una, dos o tres inyecciones de corrientes laterales de solución de dextrosa al 50%, en que el volumen total de catalizador y la tasa media de flujo de masa de las secciones del lecho del reactor se comparan con un valor normalizado de 1,0 para la circunstancia en que no se usan inyecciones de corrientes laterales en el modelo. En el caso de "no inyección de corriente lateras", la concentración de salida de sorbitol fue de 20,10 por ciento en peso. La concentración aumentada de sorbitol realizada a través del uso de inyecciones de corrientes secundarias, se puede apreciar, será ventajosa en términos de requisitos de energía para separar agua del producto de sorbitol. Los datos representados gráficamente en la Figura 3 derivan también de las condiciones y resultados del modelo para los capas 0,1,2,y 3"; a figura 3 demuestra el modo en que las adiciones en dirección descendente proporcionan concentraciones de dextrosa en el reactor que están dentro de un treinta por ciento de la concentración a la entrada, para una parte mayor de la longitud del reactor que en el caso de no inyección, así como que se requiere menos volumen de catalizador cuando se hacen estas adiciones en dirección descendente:

Tabla 5

Nº de inyecciones	1	2	3
Volumen total de catalizador	0,903	0,826	0,794
Tasa media de flujo de masa de los lechos	0,489	0,329	0,250
Concentración de sorbitol producida (% p)	32,62	39,73	43,86

C) resultados de modelar tres inyecciones de corrientes laterales aportadas según la concentración de dextrosa no convertida que permanece en solución:

Basándose en los resultados observados en la Tabla 5 y para determinar si se podrían reducir los requisitos de catalizador total aportando las inyecciones de corrientes laterales según la cantidad de dextrosa que se haya hidrogenado a sorbitol en la sección de lecho del reactor precedente, se hicieron una serie de simulaciones con el mismo sistema de reactor y las mismas variables fijas que las modeladas para la Tabla 5. Una primera simulación hizo tres adiciones de una solución de dextrosa al 50% cuando se había convertido un 99,5% de la dextrosa previamente añadida, mientras que una segunda simulación hizo sus adiciones cuando se había convertido un 95% de la dextrosa previamente añadida y la tercera simulación hizo estas adiciones cuando se había convertido un 70%. Estos resultados se muestran en la Tabla 6, con los resultados a los que una conversión del 99,5% de referencia fueron nuevamente normalizados a 1 por facilidad de comparación entre los tres casos:

Tabla 6

Conversión de dextrosa	99,5%	95%	70%
Volumen total de catalizador	1,0	0,805	0,701
Tasa media de flujo de masa de los lechos	1,0	1,039	1,351
Concentración de sorbitol producida (% p)	43,86	43,36	39,58

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reacción multifases continuo para la hidrogenación de uno o más azúcares a alcoholes de azúcares, incluyendo dicho procedimiento de reacción un catalizador sólido, uno o más reactantes en fase gaseosa y uno o más reactantes en fase líquida y que comprende la etapa de
- 5 introducir un reactante en fase líquida en un reactor a una concentración específica a la entrada y en una o más ubicaciones en dirección descendente a lo largo del reactor en la dirección axial de flujo de fluido, en que dichos reactante en fase líquida y uno o más reactantes en fase gaseosa son alimentados en primer lugar al reactor en combinación;

dicho reactante de fase líquida es uno o más azúcares y está en una solución acuosa;
- 10 dichos uno o más reactantes en la fase gaseosa son hidrógeno;

dicho reactor contiene un catalizador de hidrogenación adecuado; y

en que dichas una o más adiciones en dirección descendente del reactante en fase líquida dan lugar a una concentración del reactante en fase líquida en el reactor que está en un treinta por ciento del valor de la concentración específica sobre al menos, aproximadamente, un diez por ciento de la longitud del reactor.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en que el reactante en fase líquida se introduce en el reactor en una o más ubicaciones en dirección descendente en la dirección axial del flujo de fluido a concentración o concentraciones mayores que la concentración específica, con la condición de que las una o más introducciones en dirección descendente no den lugar a una concentración del reactante líquido en el reactor que sobrepase la concentración específica.
- 20 3. El procedimiento según cualquiera la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el efecto de las una o más introducciones en dirección descendente es conseguir una concentración del reactante en fase líquida en el reactor que esté en un treinta por ciento del valor de la concentración específica sobre al menos aproximadamente un treinta por ciento de la longitud del reactor.
- 25 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente introducir hidrógeno adicional en el reactor en una o más ubicaciones en dirección descendente.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que una solución de dextrosa acuosa es continuamente hidrogenada a sorbitol, en particular, en que se usa un catalizador metálico esponjoso de níquel-Raney® y la concentración de dextrosa específica se selecciona entre el intervalo de 20 a 30 por ciento en peso o de 20 a 25 por ciento en peso o 20 por ciento en peso.
- 30 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual

(i) dicho uno o más azúcares es dextrosa;

(ii) dicho alcohol de azúcar es sorbitol;

(iii) dicho catalizador de hidrogenación es un catalizador metálico esponjoso de níquel; y

en que dicha introducción de dicho reactante en fase líquida en una o más ubicaciones en dirección descendente
35 comprende

a) introducir continuamente suministros adicionales de la alimentación de dextrosa acuosa en el reactor en dos o más ubicaciones en dirección descendente desde la entrada, en que en cada caso al menos un 99,5 por ciento de la dextrosa previamente añadida ha reaccionado, o

b) introducir continuamente suministros adicionales de la alimentación de dextrosa acuosa al reactor en tres o más
40 ubicaciones en dirección descendente desde la entrada, en que en cada caso al menos un 70 por ciento de la

dextrosa previamente añadida ha reaccionado.

7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que la concentración de la solución de dextrosa acuosa introducida en la entrada del reactor es entre 20 y 30 por ciento en peso, entre 20 y 25 por ciento o 20 por ciento en peso.

5

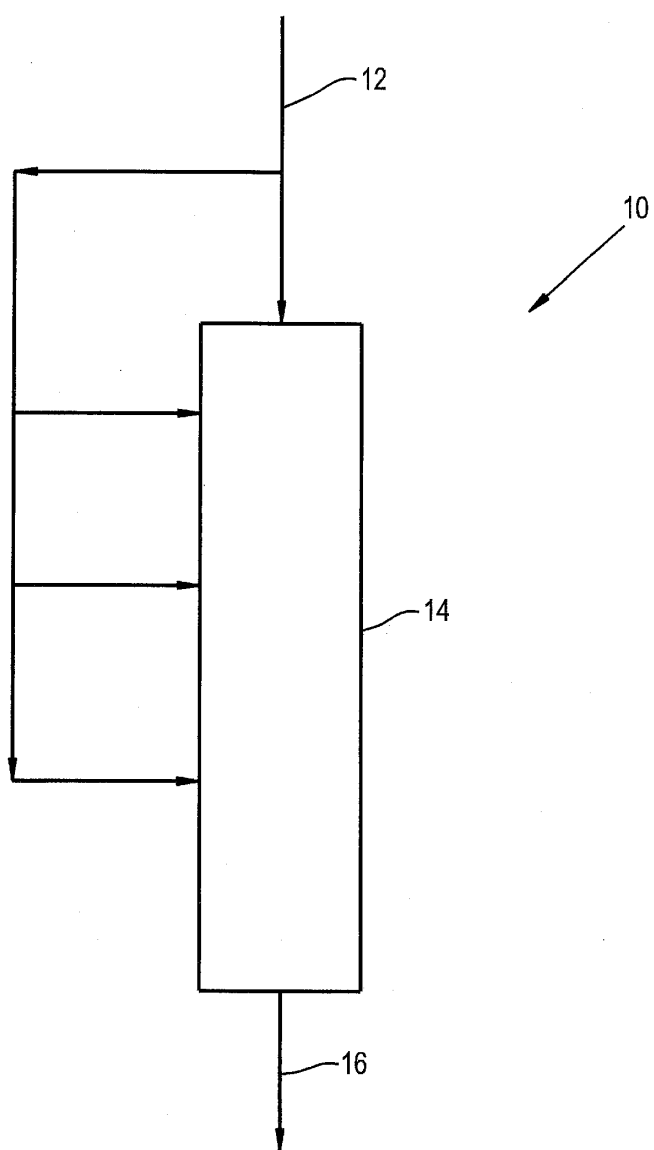


Fig. 1

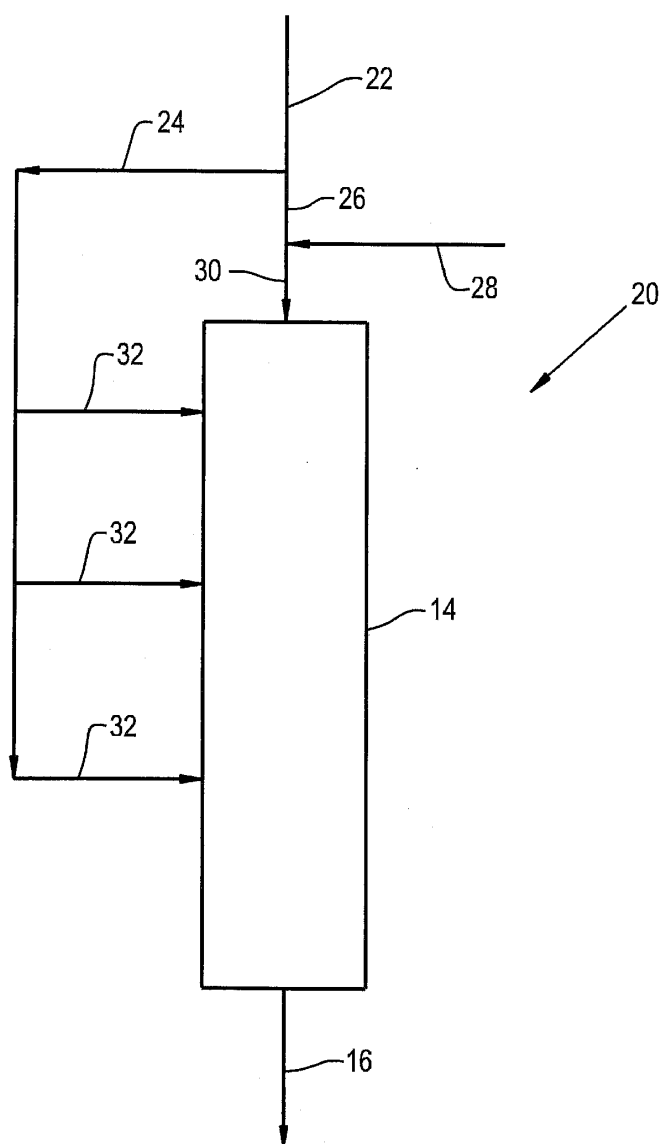


Fig. 2

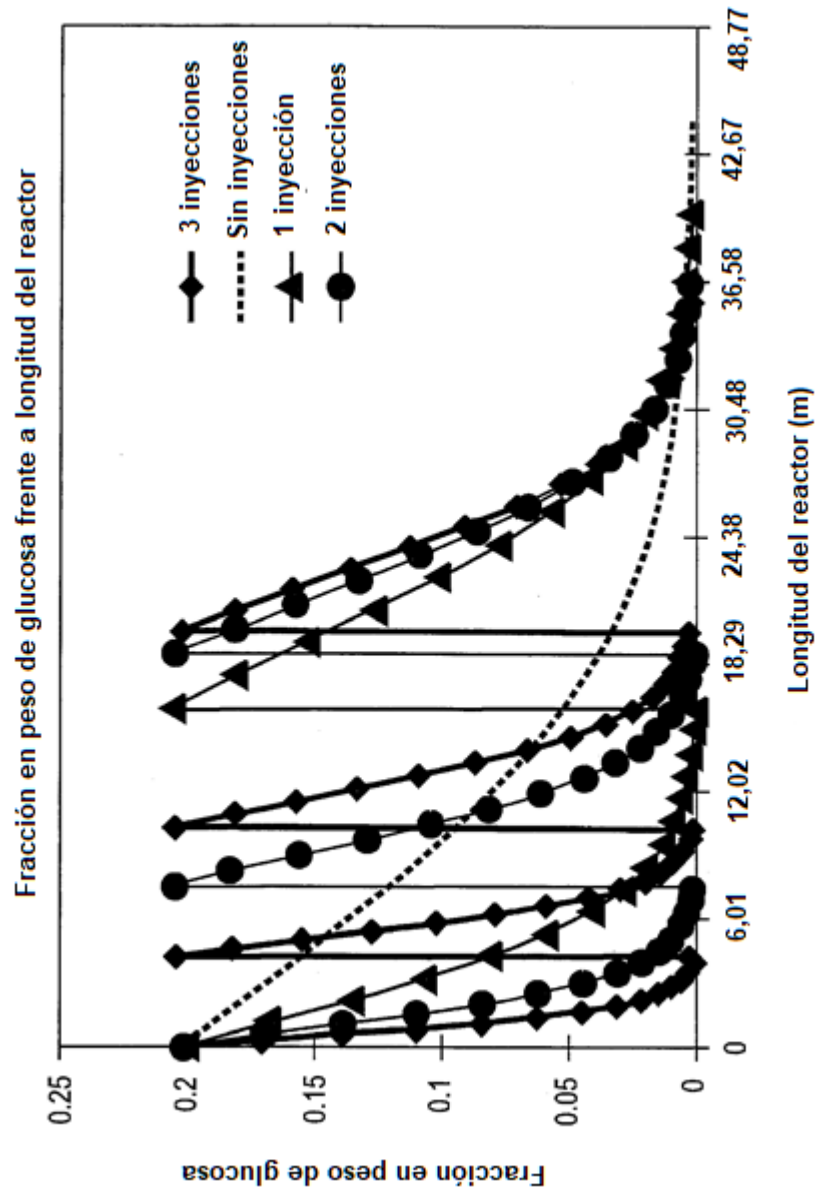


Fig. 3