

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 920 969**

51 Int. Cl.:

B01J 21/04 (2006.01)
B01J 25/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 19/30 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2020** **PCT/EP2020/076823**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2021** **WO21058703**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2020** **E 20775331 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2022** **EP 3817852**

54 Título: **Reactor catalítico**

30 Prioridad:

25.09.2019 EP 19199657

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.08.2022

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

ROOS, MEIKE;
POSS, RENÉ;
BERWEILER, MONIKA y
GÖTTLINGER, MARKUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 920 969 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reactor catalítico

5 Antecedentes y estado de la técnica

Es objeto de la invención un reactor catalítico para procesos de hidrogenación a gran escala técnica. El reactor catalítico contiene un lecho fijo catalítico, que comprende una estructura soporte y un catalizador y se distingue por características especiales.

Los procesos de hidrogenación catalíticos pertenecen a las operaciones más importantes en la industria química. Estos son un componente central de la generación orgánica de materias primas, así como la elaboración posterior de productos químicos básicos orgánicos para dar productos finales altamente especializados en parte para un gran número de aplicaciones cotidianas en todos los ámbitos de la vida diaria. En este caso, los respectivos procesos de hidrogenación en su explicación detallada son tan diferentes como los productos finales que se forman al final de la cadena de procesos, que nos acompañan en la vida diaria - de la margarina pasando por la chaqueta apta para todos los climas hasta los combustibles, espumas y plásticos, productos agroquímicos, fármacos, barnices, revestimientos y muchos más. A todos los procesos de hidrogenación a gran escala técnica es común que estos se realizan a temperaturas elevadas y bajo presión elevada en presencia de cantidades al menos estequiométricas de hidrógeno y bajo empleo de contactos catalíticos.

Las reacciones de hidrogenación son exotérmicas. La entalpía de reacción se sitúa generalmente en el intervalo de 105 - 125 kJ por mol de H₂. Según el principio de Le Chatelier, un aumento de la temperatura demasiado fuerte conduce a un desplazamiento del equilibrio químico al lado de los eductos - es decir, favorece la deshidrogenación - y contrarresta los rendimientos de productos objetivo resultantes de la hidrogenación. Por lo tanto, las medidas para la regulación de la temperatura de reacción son componente integral y esencial de procesos de hidrogenación industriales, como el empleo de catalizadores de hidrogenación apropiados, que reducen la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas controlado cinéticamente (y por lo tanto la energía a introducir a través de la temperatura, que es necesaria para poner en marcha la reacción). Una medida habitual es un diseño de reactor ajustado a la reacción objetivo, a menudo altamente especial. En la hidrogenación de eductos gaseosos se emplean, entre otros, reactores que están contruidos de modo que se puede influir sobre las temperaturas de todas las etapas de reacción mediante intercambio de calor o mediante la alimentación de gases calientes o fríos. En el caso de una fuerte generación de calor son habituales reactores accionados por vía isotérmica, en los que la temperatura se regula a través de un medio de intercambio de calor especial. A todos los reactores a gran escala técnica es común que se puedan accionar durante largos intervalos de tiempo de manera estacionaria, es decir, bajo condiciones de operación constantes (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: G. Eigenberger, W. Ruppel: "Catalytic Fixed-Bed Reactors", Wiley-VCH, Online-ISBN: 9783527306732 | DOI: 10.1002/14356007; 2012).

Un gran número de parámetros adicionales determinan conversión, rendimiento y selectividad de una reacción de hidrogenación. Se encuentra una visión general, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: D. Sanfilippo, P. N. Rylander: "Hydrogenation and Dehydrogenation", Wiley-VCH, Online-ISBN: 9783527306732 | DOI: 10.1002/14356007; 2012.

Las reacciones de hidrogenación a gran escala técnica se realizan frecuentemente en reactores de lecho fijo accionados de manera continua. Se entiende por un lecho fijo un soporte (montaje) con gran superficie fijado en el interior de un reactor, provisto de un catalizador (véase RÖMPP Online - *Hydroprocessing*). El reactor es atravesado por gases - en procesos de hidrogenación al menos hidrógeno - y/o líquidos (fluidos) a reaccionar. La totalidad de fluidos, que pueden comprender, en caso dado, también un disolvente adicional, se denominan medio de reacción en lo sucesivo.

La propia reacción tiene lugar en el catalizador (contacto). El catalizador está aplicado sobre el soporte. El soporte puede ser una capa (apilado, relleno) de una sustancia sólida finamente granulada (material soporte: granos, esferas, pellets, etc.; denominados "producto a granel" en lo sucesivo), un haz de tubos, una empaquetadura estructurada, etc (véase RÖMPP Online - *Festbett für die chemische Katalyse*).

Los reactores de lecho fijo a gran escala técnica para la hidrogenación de eductos líquidos se pueden realizar como reactores de lecho de aspersión, reactores de cola o como reactores de columnas de burbujas empaquetados. En reactores de lecho de aspersión se aplican al menos los componentes líquidos del medio de reacción sobre el lecho fijo desde arriba. La distribución espacial del medio de reacción líquido en el lecho fijo se codetermina mediante la construcción de introducción para los fluidos en la cabeza del reactor en este tipo de reactor. Muchos reactores de cola y reactores de columnas de burbujas empaquetados son atravesados por el medio de reacción de abajo a arriba, de modo que el medio de reacción se distribuye en cualquier caso a través de la sección transversal total del reactor. En reactores de columnas de burbujas se emplean generalmente lechos fijos a partir de productos a granel de grano más fino que en reactores de lecho de aspersión. Además, los reactores de lecho fijo circulados desde abajo se

accionan casi siempre a presiones más elevadas que reactores de lecho fijo convencionales para impedir la desgasificación de componentes muy volátiles del medio de reacción.

La potencia de reactor de los reactores de lecho fijo se determina, entre otras cosas y en medida esencial, por el área de contacto de catalizador (contacto) con el medio de reacción. Se entiende por "área de contacto" la superficie macroscópica, es decir, geométrica, proporcionada por el soporte, sobre la que se aplica el catalizador y que entra en contacto con el medio de reacción en la operación de reacción. Cuanto mayor es esta área de contacto, tanto mayores potencias de reactor se pueden esperar. En general se proporcionan áreas de contacto tanto mayores cuanto más finamente granulado sea el producto a granel empleado para la construcción del lecho fijo.

Al atravesar el lecho fijo catalítico, debido a la resistencia a la corriente se produce una pérdida de presión, que depende de la forma y el tamaño del soporte, así como de la velocidad de corriente y la fluidez del medio de reacción. Típicamente, esta pérdida de presión es tanto mayor cuanto más finamente granulado sea el producto a granel empleado para la construcción del lecho fijo.

Si las resistencias a la corriente en el lecho fijo son demasiado elevadas, las partículas del producto a granel pueden ponerse en movimiento. Según material empleado, el movimiento en el lecho fijo puede conducir a la abrasión mecánica, que conduce, a lo largo del tiempo, a una pérdida de catalizador aplicado sobre el soporte y, por lo tanto, a pérdidas de potencia del reactor. Además, este movimiento en el lecho fijo puede conducir a la formación de canales de corriente mayores dentro del lecho, a través de los cuales fluye el medio de reacción sin que todos los reactivos contenidos en el fluido toquen el área de contacto catalítica. En sistemas trifásicos, en los que se deben hacer reaccionar hidrógeno gaseoso y eductos líquidos en un catalizador heterogéneo, es decir, sólido, en tales canales de corriente se puede producir, a modo de ejemplo, una disgregación de la fase gaseosa (es decir, del hidrógeno) y de la fase líquida. Las consecuencias son limitaciones en el transporte de sustancias de hidrógeno y/o moléculas de educto a hidrogenar en la superficie del catalizador y, por consiguiente, reducciones de la conversión total y, por lo tanto, de la potencia del reactor.

Por lo tanto, en la selección de soporte apropiado para la construcción de un lecho fijo existe un conflicto de objetivos entre la provisión de un área de contacto lo mayor posible entre medio de reacción y soporte por una parte y la prevención de altas resistencias a la corriente, que son ocasionadas por material soporte de grano demasiado fino y conllevan los inconvenientes descritos anteriormente, por otra parte. Ya que la pérdida de presión aumenta en gran medida con diámetro de partícula descendente, industrialmente solo se emplean productos a granel con un diámetro de partícula > 2 mm (véase M. Baerns et al, Technische Chemie, Cap. 8.8.1.1, 2ª Edición 2013, ISBN 978-3-527-33072-0).

Los reactores de lecho fijo accionados continuamente empleados a gran escala técnica pueden presentar volúmenes de lecho fijo de hasta 100 m^3 . Por consiguiente, según densidad aparente del producto a granel empleado para la construcción del lecho fijo y altura del lecho fijo empleado, sobre las estructuras soporte del propio reactor, las estructuras soporte para el lecho fijo en el reactor, y en especial sobre las capas inferiores del lecho fijo catalítico, en caso dado se cargan varias toneladas métricas de peso. Si el soporte empleado para la construcción del lecho fijo no dispone de una estabilidad y una capacidad de carga suficientes para soportar estos pesos durante varios cientos de horas de funcionamiento, se puede producir la rotura de las estructuras soporte y, por lo tanto, la destrucción mecánica de las zonas catalíticamente activas (rotura de catalizador). El material de desecho puede descargarse del reactor con el fluido en partes de la instalación adyacentes y/o conducir a aglomeraciones en el lecho fijo. En ambos casos, la consecuencia son trastornos considerables del funcionamiento de la instalación.

En el estado de la técnica se conoce una variedad de las más diversas formas de realización de reactores de lecho fijo catalíticos que (también) se pueden emplear en procesos de hidrogenación a gran escala técnica. Proporcionan una extensa visión de conjunto, entre otros, G. Eigenberger y W. Ruppel en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: G. Eigenberger, W. Ruppel: "Catalytic Fixed-Bed Reactors", Wiley-VCH, Online-ISBN: 9783527306732 | DOI: 10.1002/14356007; 2012). La solicitud de patente US2003047505 describe tal forma de realización.

La presente invención

La tarea de la presente invención es poner a disposición un reactor catalítico mejorado para procesos de hidrogenación a gran escala técnica, que se pueda emplear en la mayor parte de procesos de hidrogenación posibles, ya que proporcione la mayor área de contacto posible entre medio de reacción y soporte, estando minimizadas simultáneamente las resistencias a la corriente del medio de reacción debidas al lecho fijo, y en el que se emplee además una estructura soporte que disponga de una estabilidad mecánica mejorada, de modo que se evite con seguridad la rotura del catalizador durante el tiempo de funcionamiento del reactor. La tarea se soluciona mediante un reactor catalítico como se describe en la reivindicación 1, que contiene un lecho fijo catalítico con un volumen V que comprende una estructura soporte y un catalizador, caracterizado por las siguientes características:

- el lecho fijo catalítico está relleno con medio de reacción al menos en 85 % en volumen en el funcionamiento de la reacción; y
- el área de contacto del catalizador con el medio de reacción asciende al menos a 2000 m² por m³ de volumen de lecho fijo catalítico.

El lecho fijo catalítico empleado en el reactor catalítico según la invención comprende una estructura soporte reticulada estrechamente en tres dimensiones y en todas las direcciones espaciales, construida a partir de barras de material. Sobre esta estructura soporte se aplica el catalizador.

Se descubrió que el conflicto de objetivos, descrito anteriormente, entre la provisión de un área de contacto lo mayor posible entre medio de reacción y catalizador por una parte y la prevención de altas resistencias a la corriente al atravesar el medio de reacción el lecho fijo catalítico por otra parte se puede solucionar si el grosor de la barra de material que forma la estructura soporte se sitúa en el intervalo de 5 a 25 μm . Además, la estructura soporte debe presentar una densidad de reticulación de al menos 3 mm⁻³, es decir, se deben presentar al menos 3 lugares de reticulación por mm³ de volumen de lecho fijo catalíticamente activo. Un lugar de reticulación es un punto en la estructura soporte en el que coinciden barras de material de al menos dos direcciones espaciales y estas forman allí una unión de materiales. Se denomina densidad de reticulación el número de lugares de reticulación por volumen. Se entiende por una barra de material la unión de materiales de dos lugares de reticulación. Las barras de material que forman la estructura soporte presentan un grosor de 5 a 15 μm . La densidad de reticulación asciende preferentemente a 3 hasta 100 mm⁻³ y de modo muy especialmente preferente de 10 a 65 mm⁻³.

La Figura 1 muestra, en un boceto de principio no fiel a escala, cortes de ejemplos de estructuras soporte según la invención y explica gráficamente los conceptos "barra de material" (1) y "lugar de reticulación" (2). La Figura 2 es una imagen de microscopio óptico de un corte de una estructura soporte según la invención.

Para garantizar una estabilidad suficiente del lecho fijo catalítico, en especial para reactores catalíticos mayores, la estructura soporte debe estar constituida por un material que disponga de una capacidad de carga mecánica y resistencia suficientes. Por lo demás, el material debe presentar suficiente estabilidad térmica y ser resistente a presión para resistir sin cambios las condiciones de reacción dominantes típicamente en reactores de hidrogenación. Otro requisito básico en el material soporte es su estabilidad química.

El concepto "resistencia" describe la mayor resistencia interna posible de un material frente a un esfuerzo externo. Esta es la tensión mecánica que conduce a la rotura del material con aumento uniforme de la carga. Tipos de esfuerzo típicos son, entre otros, cargas debidas a tracción, presión, pandeo o flexión del material. Las resistencias se pueden determinar experimentalmente, existiendo diferentes normas DIN para la determinación de las resistencias según el tipo de esfuerzo del material. De este modo, por ejemplo en la norma DIN 50106:2016-11 se encuentra una descripción de la determinación experimental de las resistencias a la presión de metales.

Para garantizar una estabilidad suficiente del lecho fijo catalítico, la estructura soporte según la invención debe presentar una resistencia a la presión suficiente, ya que especialmente en las capas inferiores del lecho fijo catalítico, en un reactor técnico a gran escala con varios metros cúbicos de volumen, en caso dado cargan varias toneladas de peso. Se debe considerar que la determinación de la resistencia a la presión de la estructura soporte según la invención se puede efectuar experimentalmente según el procedimiento descrito en la norma DIN 50106:2016-11, aunque la valoración y evaluación de datos obtenidos en este caso se debe efectuar de modo adaptado, ya que no se trata de una pieza de trabajo sólida, sino de una estructura de barras de material delgadas altamente reticulada en tres dimensiones. La construcción especial de las estructuras soporte según la invención tiene por consecuencia que se puede producir una deformación plástica de las barras de material en la muestra ya con la asignación de fuerzas relativamente reducidas. Por lo tanto, la curva de fuerza de tensión-compresión resultante de la medición de la resistencia a la presión muestra una discontinuidad y un máximo local en la fuerza de tensión ya con valores de compresión moderados, antes de efectuar un aumento continuo con compresión ascendente tras una caída de la fuerza de tensión, como se puede observar también en piezas de trabajo sólidas "clásicas" (véase la Figura 3). Este máximo local de la curva de fuerza de tensión-compresión se puede utilizar para la determinación de la resistencia a la presión de tales estructuras altamente reticuladas en tres dimensiones. La fuerza de tensión determinada en el máximo local de la curva de fuerza de tensión-compresión, referida al volumen de la muestra, se denomina resistencia a la presión del soporte. La estructura soporte según la invención presenta resistencias a la presión del soporte en el intervalo de 0,5 a 20 kPa/mm³, preferentemente 1 a 15 kPa/mm³ y de modo especialmente preferente 1,5 a 7,5 kPa/mm³.

Mediante la combinación de las características de la estructura soporte descritas anteriormente, tras aplicación de un catalizador apropiado resulta un lecho fijo catalítico que está relleno con medio de reacción al menos en 85 % en volumen en el funcionamiento de la reacción y presenta simultáneamente un área de contacto de catalizador con el medio de reacción de al menos 2000 m² por m³ de volumen de lecho fijo catalítico. En el funcionamiento de la reacción, el lecho fijo catalítico está relleno con medio de reacción al menos en 90 % en volumen, de modo especialmente preferente en 90 a 95 % en volumen. El área de contacto directa del catalizador con el medio de reacción asciende

preferentemente a 2000 hasta 12000 m² por m³ de volumen de lecho fijo catalítico, de modo especialmente preferente 2300 a 7500 m² por m³ de volumen de lecho fijo catalítico.

La estructura soporte está constituida por metales seleccionados a partir de los elementos del 8º, del 6º y del 1º grupo secundario del sistema periódico de los elementos y mezclas de los mismos. En especial son apropiados los metales que se seleccionan a partir del grupo constituido por hierro, cobalto, níquel, cobre, plata y/o mezclas de los mismos, ya que estos metales se distinguen por una buena elaborabilidad, alta capacidad de carga mecánica y - en el caso de elaboración apropiada - por buena estabilidad química bajo condiciones típicas de una reacción de hidrogenación, así como por costes de materias primas defendibles. Como componentes principales de la estructura soporte son especialmente preferentes cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos.

La producción de una estructura soporte con las características según la invención a partir de los metales citados anteriormente se efectúa en un procedimiento de producción asistido por plantilla, ya que, con un grosor de barra de material según la invención de 5 a 25 µm, los metales no se pueden unir de manera estable mediante unión de materiales a través de procedimientos habituales de elaboración de metales, de modo que se produce una densidad de reticulación de al menos 3 mm⁻³. Para la producción de la estructura soporte, en un primer paso se genera una plantilla orgánica a partir de un polímero orgánico apropiado. Esta plantilla debe presentar ya las características espaciales de la estructura soporte metálica a producir, pero no mostrar la resistencia mecánica requerida. La densidad de reticulación se debe situar en especial en el intervalo según la invención. El especialista en química de polímeros y elaboración de polímeros conoce técnicas para la producción de tales estructuras de plantilla a partir de polímeros orgánicos. En el estado de la técnica son conocidas y se encuentran disponibles comercialmente plantillas apropiadas de modo correspondiente, a modo de ejemplo de poliestireno, poliuretano, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno y otros polímeros modernos.

Sobre la plantilla orgánica se aplica una capa delgada de metal, a partir del cual se debe construir la estructura soporte, mediante revestimiento por pulverización catódica. Esta primera capa deberá estar cerrada en su superficie, pero presentar un grosor de pocos estratos atómicos. Típicamente, el grosor de tales revestimientos por pulverización catódica no sobrepasa 0,15 µm. También estos procedimientos de pulverización catódica son bastante conocidos en el estado de la técnica y práctica industrial establecida. El objetivo de este revestimiento por pulverización catódica es llevar la plantilla orgánica a un estado conductivo. Sobre la plantilla orgánica pretratada de este modo se deposita galvánicamente el metal, a partir del cual se debe construir la estructura soporte, según procedimientos conocidos y establecidos industrialmente, hasta que se ha alcanzado un grosor de capa de metal de no más de 30 µm. En un tratamiento térmico siguiente, la plantilla orgánica se elimina por vía termolítica sin residuos. Según polímero empleado se efectúa una descomposición pirolítica de la plantilla orgánica en presencia de oxígeno del aire y en un intervalo de temperaturas entre 300 y 750°C, preferentemente entre 400 y 600°C y de modo especialmente preferente entre 480 y 580°C. En un segundo paso de tratamiento térmico, la estructura soporte producida de este modo se temple posteriormente en un intervalo de temperaturas de 750 a 1100°C bajo atmósfera reductora. La temperatura de este segundo paso de temperado es dependiente del material empleado para la construcción de la estructura soporte y se debe seleccionar según la temperatura de fusión del metal empleado, o bien de los metales empleados. Esta temperatura no debe sobrepasar 0,75·T_m con T_m = temperatura de fusión de los metales empleados. Mediante el tratamiento térmico bajo atmósfera reductora, los óxidos metálicos que se pueden haber formado en caso dado en el primer paso de tratamiento térmico se reducen de nuevo a metal elemental y se forma un entramado metálico estable. Los defectos y las impurezas formados eventualmente en el primer paso de tratamiento térmico bajo oxígeno del aire desaparecen y se recupera una ductilidad y elasticidad necesaria para la estabilidad mecánica de la estructura soporte resultante.

La estructura soporte generada de este modo puede ser catalíticamente inerte bajo las condiciones de reacción dominantes en el reactor catalítico según la invención. No obstante, también existe la posibilidad de incluir metales eficaces catalíticamente ya en el proceso de producción de la estructura soporte metálica, a modo de ejemplo mediante aditivos de deposición correspondientes en el baño galvánico, que se emplea para la construcción de barras de material sobre la plantilla orgánica. En caso dado, estos elementos eficaces catalíticamente introducidos en las barras de material que constituyen la estructura soporte se deben "activar" en un paso adicional, a modo de ejemplo mediante un procedimiento de corrosión u otro tratamiento químico posterior.

De modo preferente, la estructura soporte según la invención es catalíticamente inerte y sirve como cuerpo soporte para un catalizador apropiado, que se puede adaptar de manera selectiva a la reacción que se debe realizar en el reactor catalítico según la invención.

El catalizador se puede aplicar sobre la estructura soporte en forma de un revestimiento catalíticamente activo. Análogamente a los sustratos monolíticos empleados en la catálisis de gases de escape de vehículos, la estructura soporte según la invención, además de la estabilidad dimensional necesaria a tal efecto, presenta cavidades continuas, a través de las cuales se puede succionar o bombear una suspensión de revestimiento. También es posible la aplicación de una suspensión de revestimiento en el procedimiento de inmersión (el denominado "revestimiento por inmersión") o en el procedimiento de pulverización (el denominado "revestimiento por pulverización"). Cual de los procedimientos de aplicación conocidos en principio en el estado de la técnica es preferente depende por un lado de

la composición y las propiedades de fluidez de la suspensión de revestimiento, y por otro lado de la estructura real de la estructura soporte empleada como cuerpo soporte. El revestimiento por inmersión presenta la máxima tolerancia posible frente a propiedades variables de la suspensión de revestimiento y, por lo tanto, es apropiado para el revestimiento de todas las estructuras soporte según la invención.

Un revestimiento de catalizador está constituido por componentes predominantemente oxidicos. El componente principal son óxidos soporte inorgánicos con superficies específicas muy elevadas, que se sitúan entre 50 y 200 m²/g de óxido soporte. Sobre esta superficie se distribuyen los componentes catalíticamente activos. Estos óxidos soporte inorgánicos tienen varias funciones en el catalizador acabado: Por una parte, estos sirven para aumentar en el plano microscópico la superficie macroscópica, es decir, geométrica, dispuesta mediante la estructura soporte según la invención, que se denomina área de contacto del catalizador con el medio de reacción en el contexto de esta invención. Por otro lado, estos pueden interaccionar por su parte en la interacción con las moléculas a hidrogenar e influir de este modo en el transcurso de reacción. La selección del óxido soporte influye en especial sobre la selectividad de reacciones de hidrogenación complejas, en las que varios grupos funcionales de moléculas de sustrato orgánicas pueden reaccionar con hidrógeno. Por lo demás, estos disponen la superficie microscópica sobre la que se distribuyen los componentes catalíticamente activos. Asimismo, estos forman una matriz en la que se pueden distribuir los demás componentes funcionales y aditivos, que sirven para el "ajuste" de funciones especiales del catalizador en su adaptación a una aplicación específica.

Preferentemente se emplean óxidos inorgánicos seleccionados a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de titanio y mezclas de los mismos como óxidos soporte.

Como componentes catalíticamente activos se emplean metales de transición que se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro y mezclas de los mismos. Como componentes catalíticamente activos especialmente preferentes para reacciones de hidrogenación se emplean metales de transición seleccionados preferentemente a partir del grupo constituido por hierro, rutenio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, oro y mezclas de los mismos.

Como componentes funcionales y aditivos adicionales, el revestimiento catalítico puede contener óxidos inorgánicos, preferentemente seleccionados a partir de los óxidos de metales alcalinotérreos, los óxidos de metales de transición, las tierras raras, los óxidos de aluminio y galio, los óxidos de silicio, germanio y de estaño y/o mezclas de los mismos.

La proporción de un catalizador aplicado mediante revestimiento sobre la estructura soporte según la invención, de modo preferente catalíticamente inerte, en el reactor catalítico según la invención se sitúa en 2 a 500 kg/m³, referido al volumen de lecho fijo catalítico, preferentemente en 2 a 100 kg/m³, referido al volumen de lecho fijo catalítico. Referido a la cantidad total de revestimiento catalítico que forma el catalizador, este contiene preferentemente 60 a 99,8 % en peso de óxidos soporte, 0,2 a 10 % en peso de componentes catalíticamente activos y, en caso dado, aditivos y componentes funcionales (resto).

Para aplicar el catalizador sobre la estructura soporte según la invención se produce una suspensión de revestimiento mediante introducción de los componentes en agua. La aplicación de los componentes catalíticos sobre los óxidos soporte se efectúa en este caso mediante impregnación previa de los óxidos soporte con correspondientes disoluciones de sales metálicas (disoluciones de precursor) o mediante adición de disoluciones de precursor directamente en la suspensión de revestimiento y, en caso dado, precipitación o deposición químicamente inducida o descomposición del compuesto precursor sobre el/los óxido/s soporte ya suspendido/s. También los componentes funcionales y los aditivos se pueden introducir o añadir directamente como sustancias sólidas oxidicas de este modo. Alternativamente, todos los componentes del catalizador resultantes de precursores solubles se pueden añadir sobre la estructura soporte según la invención mediante procedimientos de impregnación posterior tras aplicación de los óxidos soporte. La selección de los métodos de preparación se determina por la composición y las propiedades del catalizador resultante a ajustar.

Para garantizar una buena adherencia del catalizador sobre la estructura soporte según la invención puede ser necesaria la adición de sustancias adherentes o aglutinantes, que se deben aplicar sobre la estructura soporte según la invención antes del revestimiento con la suspensión de catalizador.

La estructura soporte revestida con suspensión de catalizador se calcina al aire para obtener una fijación del catalizador sobre la estructura soporte y generar de este modo el lecho fijo según la invención, que se introduce entonces en el reactor catalítico.

Si los componentes principales de la estructura soporte según la invención son cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos, o bien la estructura soporte está constituida por cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos, antes del revestimiento con la suspensión de catalizador, de modo preferente se genera una capa delgada de óxido de aluminio como capa adherente directamente sobre el soporte según la invención. A tal efecto, la estructura soporte según la invención está provista en primer lugar de un agente adhesivo, que posibilita la aplicación de una capa delgada de aluminio. Como agentes adhesivos son apropiados compuestos orgánicos que mejoran la adherencia

entre metales y materiales orgánicos y se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por polivinilpirrolidona (PVP), ceras, etilenglicol, polietilenimina y mezclas de estos compuestos. De modo especialmente preferente se emplea una disolución acuosa de polietilenimina. La aplicación del agente adhesivo sobre la estructura soporte según la invención se efectúa preferentemente mediante tratamiento de la estructura soporte según la invención con una disolución, que contiene 0,5 a 10 % en peso de agente adhesivo, a temperatura ambiente. La disolución tiene preferentemente un contenido de 1 a 8 % en peso de agente adhesivo, de modo especialmente preferente de 2 a 7 % en peso de agente adhesivo. La disolución de agente adhesivo se puede aplicar mediante bombeo o succión sobre la estructura soporte según la invención. De modo preferente, la disolución de agente adhesivo se pulveriza sobre la estructura soporte según la invención o la estructura soporte se sumerge en la disolución de agente adhesivo. Tras la aplicación del agente adhesivo sobre la estructura soporte según la invención se aplica polvo de aluminio sobre la estructura soporte. A tal efecto se aplica preferentemente un polvo de aluminio de grano fino con un tamaño de grano no superior a $d_{99} = 200 \mu\text{m}$ y una distribución limitada de tamaños de grano. De modo especialmente preferente, el valor dso de la distribución de tamaños de grano del polvo de aluminio se sitúa en el intervalo de 20 a 70 μm con un valor $_{99}$ no superior a 150 μm . También el polvo de aluminio a aplicar puede estar previsto de un agente adhesivo, siendo apropiadas asimismo las sustancias adherentes ya mencionadas anteriormente. El polvo de aluminio se aplica sobre la estructura soporte según la invención en distribución lo más uniforme posible. Esto se puede efectuar, por ejemplo, tras suspensión o fluidización del polvo en un medio apropiado mediante inmersión de la estructura soporte en la matriz de polvo resultante o mediante pulverización del polvo preparado correspondientemente, o bien de una suspensión de polvo sobre la estructura soporte según la invención.

También es posible aplicar capas de aluminio mediante técnicas de pulverización catódica o deposiciones a partir de la fase gaseosa según procedimientos de CVD (CVD = Chemical Vapor Deposition). Según extensión espacial de la estructura soporte, tales procedimientos pueden estar vinculados a un gran esfuerzo y costes correspondientemente elevados.

Tras la aplicación de aluminio, la estructura soporte según la invención se somete a un tratamiento térmico bajo aire (calcinación) para la oxidación de aluminio y la formación de una capa de óxido de aluminio. Las temperaturas de calcinación se sitúan preferentemente entre 200°C y 1200°C, de modo especialmente preferente entre 300°C y 1000°C y de modo muy especialmente preferente entre 350°C y 750°C.

Una estructura soporte según la invención tratada de este modo se puede revestir de modo especialmente conveniente con un catalizador. La "película de óxido de aluminio" generada sobre la superficie de la estructura soporte asegura una unión sumamente buena de los óxidos soporte del catalizador y ocasiona una larga durabilidad y vida útil, así como una estabilidad mecánica sumamente buena, en especial estabilidad a la abrasión del lecho catalítico en el reactor catalítico según la invención, también en el caso de empleo continuado durante varios cientos de horas de funcionamiento.

Si los componentes principales de la estructura soporte según la invención son cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos, o bien la estructura soporte está constituida por cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos, si el reactor catalítico según la invención se debe emplear como reactor de hidrogenación, preferentemente se aplica un catalizador metálico activado sobre la estructura soporte. A tal efecto se aplica en primer lugar un agente adhesivo sobre la estructura soporte según la invención. Como agentes adhesivos son apropiados compuestos orgánicos que mejoran la adherencia entre metales y materiales orgánicos y se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por polivinilpirrolidona (PVP), ceras, etilenglicol, polietilenimina y mezclas de estos compuestos. De modo especialmente preferente se emplea una disolución acuosa de polietilenimina. La aplicación del agente adhesivo sobre la estructura soporte según la invención se efectúa preferentemente mediante tratamiento de la estructura soporte según la invención con una disolución, que contiene 0,5 a 10 % en peso de agente adhesivo, a temperatura ambiente. La disolución tiene preferentemente un contenido de 1 a 8 % en peso de agente adhesivo, de modo especialmente preferente de 2 a 7 % en peso de agente adhesivo. La disolución de agente adhesivo se puede aplicar mediante bombeo o succión sobre la estructura soporte según la invención. De modo preferente, la disolución de agente adhesivo se pulveriza sobre la estructura soporte según la invención o la estructura soporte se sumerge en la disolución de agente adhesivo. Tras la aplicación del agente adhesivo sobre la estructura soporte según la invención se aplica polvo de aluminio sobre la estructura soporte. A tal efecto se aplica preferentemente un polvo de aluminio de grano fino con un tamaño de grano no superior a $d_{99} = 200 \mu\text{m}$ y una distribución limitada de tamaños de grano. De modo especialmente preferente, el valor dso de la distribución de tamaños de grano del polvo de aluminio se sitúa en el intervalo de 20 a 70 μm con un valor $_{99}$ no superior a 150 μm . También el polvo de aluminio a aplicar puede estar previsto de un agente adhesivo, siendo apropiadas asimismo las sustancias adherentes ya mencionadas anteriormente. De modo preferente se emplean ceras parcialmente sintéticas, que muestran un punto de goteo en el intervalo de temperaturas 120°C a 180°C y se añaden al polvo de aluminio con una proporción de 1 a 10 % en peso. El polvo de aluminio se aplica sobre la estructura soporte según la invención en distribución lo más uniforme posible. Esto se puede efectuar, por ejemplo, tras suspensión o fluidización del polvo en un medio apropiado mediante inmersión de la estructura soporte en la matriz de polvo resultante o pulverización del polvo preparado correspondientemente sobre la estructura soporte según la invención.

Tras el revestimiento con polvo de aluminio, la estructura soporte según la invención se somete a un tratamiento térmico para la aleación del aluminio en las barras de material. El tratamiento térmico se efectúa bajo exclusión de oxígeno del aire bajo atmósfera de gas inerte en un intervalo de temperaturas de 500 a 1000 °C, preferentemente de 600 a 800 °C. En este caso, en primer lugar se eliminan humedad y sustancias residuales orgánicas del proceso de revestimiento precedente. A continuación, el aluminio se licúa al menos parcialmente y se introduce mediante aleación en la estructura soporte según la invención. Mediante la exclusión de oxígeno del aire se evita la formación de capas oxídicas, que tendrían un efecto interferente en un proceso siguiente para la generación de catalizador metálico activado sobre la superficie del soporte según la invención.

Durante el tratamiento térmico, en la superficie de las barras de material del soporte según la invención se producen fases intermetálicas con aluminio. Si los componentes principales de la estructura soporte según la invención son cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos, o bien la estructura soporte está constituida por cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos, se forman fases intermetálicas de la composición MeAl_x , siendo Me cobalto, níquel o cobre y adoptando el valor estequiométrico x valores entre 0,33 y 3. De las fases intermetálicas producidas MeAl_x con $x \geq 1$ se puede liberar químicamente aluminio, de modo que sobre la superficie de las barras de material del soporte según la invención se produce una esponja metálica de poros abiertos, que presenta una actividad catalítica elevada en reacciones de hidrogenación. Esta esponja metálica soportada sobre las barras de material - en el caso de la invención - es decir, unida firmemente a las barras de material, es un catalizador metálico activado para reacciones de hidrogenación.

La generación de este catalizador metálico activado se efectúa mediante una denominada "activación" de la estructura soporte según la invención generada de este modo con revestimiento aplicado a partir de fases intermetálicas de tipo MeAl_x , $0,33 \leq x \leq 3$ y Me seleccionado a partir de cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos. A tal efecto, el material se trata con disoluciones acuosas básicas, preferentemente con disoluciones de hidróxido alcalino seleccionado a partir del grupo constituido por hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de litio. Es especialmente preferente la disolución acuosa de hidróxido sódico. La concentración de esta disolución acuosa de hidróxido alcalino empleada para la producción de catalizador se puede situar entre 0,1 y 60 % en peso. La liberación de aluminio - este paso se denomina preferentemente "lixiviación" - se efectúa preferentemente con una disolución acuosa de hidróxido sódico al 5 hasta al 40 % en peso, de modo especialmente preferente al 5 hasta al 25 % en peso, a una temperatura de 20 a 100°C, preferentemente a 40 hasta 85°C, de modo especialmente preferente a 50 hasta 80°C. Los tiempos de lixiviación a aplicar en este caso, es decir, los tiempos de reacción de la disolución de hidróxido alcalino con el soporte según la invención modificado con fases intermetálicas que contienen aluminio, dependen del contenido en aluminio a ajustar en el lecho fijo catalítico, aparte de las demás condiciones de reacción citadas anteriormente, y se pueden situar entre 2 y 240 minutos. El contenido en aluminio en el lecho fijo catalítico influye sobre el rendimiento catalítico y la vida útil del mismo, en especial sobre la actividad de hidrogenación y sobre la estabilidad química en el medio de reacción. Como primera regla empírica general se puede partir de que la actividad de hidrogenación del lecho fijo catalíticamente activo según la invención es tanto más elevada cuanto menor es el contenido en aluminio residual. Preferentemente se ajustan contenidos en aluminio residual del lecho fijo según la invención que se sitúan entre 2 y 20 % en peso, de modo especialmente preferente entre 5 y 15 % en peso, referido a la masa total del lecho fijo. Como segunda regla empírica general se puede partir de que la estabilidad química del lecho fijo según la invención es tanto más elevada cuanto menor es el contenido en aluminio residual, en especial en procesos que se realizan a valores de pH del medio de reacción por encima de 8 y temperaturas por encima de 120°C. Preferentemente se ajustan contenidos en aluminio residual del lecho fijo según la invención que se sitúan entre 2 y 17 % en peso, de modo especialmente preferente entre 3 y 12 % en peso, referido a la masa total del lecho fijo.

El catalizador metálico activo generado sobre la estructura soporte según la invención se puede modificar mediante un dopaje posterior con otros metales, seleccionándose los metales preferentemente a partir de los metales de transición. Para el dopaje posterior, a estructura soporte con la esponja metálica catalíticamente activa generada sobre la misma se trata con una disolución preferentemente acuosa del elemento de dopaje a aplicar o de los elementos de dopaje a aplicar. La disolución acuosa a emplear del elemento de dopaje a aplicar, o bien de los elementos de dopaje a aplicar, debe presentar un valor de pH que es mayor o igual a 7 para no dañar la esponja metálica. A la disolución del elemento de dopaje a aplicar o de los elementos de dopaje a emplear se puede añadir un componente de efecto reductor químicamente para depositar por reducción el elemento de dopaje disuelto, o bien los elementos de dopaje disueltos, sobre la esponja metálica. Los elementos de dopaje preferentes para la modificación del catalizador metálico activo generado sobre la estructura soporte según la invención se seleccionan a partir del grupo constituido por molibdeno, platino, paladio, rodio, rutenio, cobre y mezclas de los mismos.

El reactor catalítico según la invención contiene un lecho fijo catalítico que comprende un soporte y un catalizador, presentando el soporte una estructura espacial específica, que está constituida por barras de material cuyo grosor se sitúa en el intervalo de 5 a 25 μm , y que presenta una densidad de reticulación de al menos 3 mm^{-3} . Las barras de material que forman la estructura soporte presentan un grosor de 5 a 15 μm . La densidad de reticulación asciende preferentemente a 3 hasta 100 mm^{-3} y de modo muy especialmente preferente de 10 a 65 mm^{-3} .

En el lecho fijo catalítico según la invención, las zonas abiertas, que se pueden atravesar por el medio de reacción sin mayor resistencia a la corriente, y la gran área de contacto del catalizador aplicado interaccionan con el medio de reacción de manera sinérgica y ocasionan muchas ventajas técnicas del reactor según la invención.

Los procesos de hidrogenación técnicos a gran escala se realizan a presión elevada y temperatura elevada en presencia de cantidades de hidrógeno al menos estequiométricas. Ya que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, un aumento demasiado elevado de la temperatura en el lecho fijo catalítico según el principio de Le Chatelier conduce al desplazamiento de los equilibrios químicos de reacción al lado de los eductos y, por consiguiente, a reducciones de rendimiento en el proceso, las medidas para la regulación de la temperatura en el reactor son componente central de muchos procesos existentes y requieren a menudo un diseño de reactor ajustado a la reacción objetivo, con frecuencia altamente específico. El lecho fijo catalítico según la invención se distingue por que al menos el 85 % en volumen de su volumen está relleno con medio de reacción en el funcionamiento de la reacción y también se puede atravesar con velocidades de corriente más elevadas sin gran resistencia a la corriente. Simultáneamente se proporciona un área de contacto de catalizador sumamente elevada, de modo que se dan contactos suficientes de las moléculas a hidrogenar con el catalizador también a altas velocidades de corriente y en general no son necesarios tiempos de permanencia elevados. Por consiguiente, una parte esencial de la regulación de temperatura en el reactor se puede efectuar a través del medio de reacción, ya que, por una parte, se utiliza para el transporte de las cantidades de calor necesarias para la puesta en marcha de la reacción química en el catalizador y, por otra parte, para la evacuación de cantidades de calor excedentes que resultan de la exotermia de la reacción. Por consiguiente, la temperatura en el lecho fijo catalítico se puede ajustar esencialmente a través de la velocidad de corriente de manera muy robusta. En especial en medios de reacción líquidos que presentan una capacidad térmica suficiente, en la mayor parte de aplicaciones de hidrogenación se suprime la necesidad de elementos de inserción costosos para el intercambio de calor o para la regulación de calor en el reactor. Los "núcleos de calor" local habitual para material de lecho fijo según el estado de la técnica, que pueden conducir a pérdidas de rendimiento y selectividad debido a la presencia de los apilamientos de lecho fijo poco atravesadas según el estado de la técnica en el ámbito técnico a gran escala, no se producen debido a la estructura específica del lecho fijo catalítico según la invención. Por lo tanto, en el más sencillo de los casos, un reactor catalítico según la invención es un tubo atravesado, o bien un depósito de presión cilíndrico atravesado, en el que se encuentra el lecho fijo catalítico según la invención, que se almacena preferentemente sobre un fondo perforado o un soporte comparable. Ya que las citadas ventajas se hacen evidentes especialmente en procesos de hidrogenación a gran escala técnica, un reactor catalítico según la invención contiene preferentemente un lecho fijo catalítico según la invención con un volumen V entre 0,5 y 100 m³, de modo especialmente preferente entre 1 y 50 m³ y de modo muy especialmente preferente entre 2 y 25 m³.

La estructura espacial particular de la estructura soporte según la invención en el lecho fijo catalítico tiene además por consecuencia que el medio de reacción puede atravesar el lecho fijo en el reactor catalítico según la invención sin que se registre una elevada resistencia a la corriente. Por una parte, resistencias a la corriente elevadas conducen a pérdidas de presión elevadas del gas que atraviesa, que se deben superar mediante una presión previa correspondientemente elevada. Por consiguiente, el empleo del reactor catalítico según la invención posibilita disminuciones de la presión previa de hidrógeno y, por consiguiente, ahorros de costes y energía en la instalación de hidrogenación. Además, con resistencia a la corriente reducida se evitan movimientos en el lecho fijo catalítico durante el funcionamiento y, por consiguiente, el desprendimiento de material catalizador mediante abrasión mecánica. El material fino generado a partir del lecho fijo de catalizador mediante abrasión mecánica se acumula en el fondo del reactor y puede conducir a contaminaciones de partes de la instalación situadas más abajo, en especial en reactores accionados en régimen de lecho de aspersión según el estado de la técnica. La consecuencia pueden ser impurificaciones de tuberías y bloqueos de válvula que pueden poner en peligro también la seguridad en el funcionamiento de la instalación de la instalación. Mediante el empleo del reactor según la invención se prolongan los intervalos de limpieza y mantenimiento, tiempos de parada de funcionamiento y se aumenta la seguridad en el funcionamiento de las instalaciones totales.

La estructura espacial particular de la estructura soporte según la invención en el lecho fijo catalítico ocasiona además mejoras del transporte de sustancias en el reactor catalítico según la invención si se trata de un reactor catalítico según la invención que está realizado según el principio de reactor de cola conforme a la Figura 4 (B). La estructura microscópica especial del soporte altamente reticulado y, a pesar de ello, abierto, influye sobre la dinámica de fluidos macroscópica en el reactor, provoca en principio un aumento del contenido en gas integral en comparación con conceptos de columnas de burbujas según el estado de la técnica y mejora la distribución radial de hidrógeno en el reactor. Por consiguiente, se mejora el transporte de hidrógeno en el catalizador. De este modo, en el caso de empleo del reactor catalítico según la invención se pueden obtener rendimientos elevados con entrada de energía constante o rendimientos comparables con entrada de energía reducida. La magnitud del efecto técnico alcanzable es dependiente del sistema de sustancias a hidrogenar y, en el caso de "disoluciones de goteo", adicionalmente de la geometría total del reactor y de la infraestructura de la instalación de hidrogenación total.

El reactor catalítico según la invención contiene un lecho fijo catalítico que comprende un soporte y un catalizador, presentando el soporte una estructura espacial específica, que está constituida por barras de material cuyo grosor se sitúa en el intervalo de 5 a 25 μm , y que presenta una densidad de reticulación de al menos 3 mm⁻³. Las barras de material que forman la estructura soporte presentan un grosor de 5 a 15 μm . La densidad de reticulación asciende

preferentemente a 3 hasta 100 mm³ y de modo muy especialmente preferente de 10 a 65 mm³. La estructura soporte según la invención está constituida por un material que dispone de una elevada capacidad de carga mecánica y resistencia, es bastante estable térmicamente y resistente a presión y presenta una elevada estabilidad química. La estructura soporte según la invención presenta resistencias a la presión del soporte en el intervalo de 0,5 a 20 kPa/mm³, preferentemente 1 a 15 kPa/mm³ y de modo especialmente preferente 1,5 a 7,5 kPa/mm³. La estructura soporte está constituida por metales que se seleccionan a partir de los elementos del 8º, del 6º y del 1º grupo secundario del sistema periódico de los elementos y mezclas de los mismos, y de modo especialmente preferente a partir de metales que se seleccionan a partir del grupo constituido por hierro, cobalto, níquel, cobre, plata y/o mezclas de los mismos. Como componentes principales de la estructura soporte son muy especialmente preferentes cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos.

Debido al elevado grado de reticulación y al grosor reducido de las barras de material de la estructura soporte en el intervalo de 5 a 25 µm, el lecho fijo catalítico que se encuentra en el reactor catalítico según la invención se distingue por un peso de llenado muy reducido. Se entiende por peso de llenado el peso del lecho fijo catalítico, referido a su volumen. El peso de llenado del lecho fijo que se encuentra en el reactor catalítico según la invención se sitúa típicamente entre 0,1 y 1 kg/m³, preferentemente 0,2 a 0,8 kg/m³ y de modo muy especialmente preferente 0,3 a 0,7 kg/m³. Por consiguiente, el peso total del reactor catalítico según la invención en comparación con reactores habituales conocidos es considerablemente menor también con grandes volúmenes de reactor de hasta 100 m³. Esto posibilita ahorros de material y, por consiguiente, de costes en la construcción de construcciones de soporte de reactor y ganchos de reactor.

Ejemplos

Para identificar que los reactores según la invención desencadenan el típico conflicto de objetivos en el funcionamiento de reactores con productos a granel clásicos, es decir, que con los reactores según la invención se puede obtener un área de contacto lo mayor posible entre medio de reacción y soporte, con minimización simultánea de resistencias a la corriente elevadas (minimización de la pérdida de presión a través del lecho fijo catalítico), se presentan los resultados de mediciones de pérdida de presión en un reactor catalítico según la invención.

Provisión de un reactor catalítico según la invención:

Para la construcción de una estructura soporte según la invención se aglutinaron ocho cuerpos de espuma de níquel cilíndricos, disponibles comercialmente, con un diámetro de 80 milímetros y una longitud de 250 milímetros, que presentaban una porosidad de 95 %, un tamaño de grano de 580 µm y una densidad de 742 kg/m³, mediante inmersión en una disolución acuosa de aglutinante que contenía 2,5 % en peso de homopolímero de polietilenimina de peso molecular elevado, y a continuación se revistieron con un polvo de aluminio ceráceo (que contenía 3 % en peso de cera Ceratan7080), cuya distribución de tamaños de partícula presentaba un valor d₉₉ de 63 µm. La proporción ponderal resultante de polvo de aluminio aplicado respecto a cuerpo de espuma básico de níquel se situaba en 0,27. Los cuerpos obtenidos de este modo se calentaron a 680°C en atmósfera de nitrógeno exenta de oxígeno durante un intervalo de tiempo de 10 minutos, la temperatura se mantuvo durante aproximadamente un minuto. Después se "enfriaron bruscamente" los cuerpos de espuma a aproximadamente 200°C y a continuación se enfriaron a temperatura ambiente. Con este tratamiento térmico se introdujo aluminio por aleación en el cuerpo de espuma de níquel bajo formación de fases de níquel-aluminio intermetálicas. La evaluación óptica de imágenes REM en muestras insertadas en la microsección transversal mostraba que en el interior del cuerpo de espuma de níquel quedaban barras de níquel puro con un grosor de 10 µm. La estructura soporte según la invención producida de este modo presentaba una densidad de reticulación de 30 mm⁻³.

A partir de las fases de níquel-aluminio intermetálicas aplicadas superficialmente se generó un catalizador metálico activado en el siguiente paso. A tal efecto, las proporciones de aluminio contenidas en las fases intermetálicas se liberaron a partir de las fases intermetálicas mediante tratamiento con un hidróxido sódico al 10 % en peso. A tal efecto, las estructuras soporte generadas anteriormente se calentaron a 55°C en hidróxido sódico al 10 % en peso en el transcurso de 30 minutos y se trataron 30 minutos con hidróxido sódico a esta temperatura. A continuación se eliminó la disolución alcalina y se lavaron las estructuras soporte con agua durante aproximadamente una hora.

Para la construcción del reactor catalítico según la invención se introdujeron los ocho lechos fijos catalíticos generados de este modo en un tubo de vidrio con un diámetro interno de 80 milímetros y una longitud de 2000 milímetros y se fijaron por abajo por medio de una placa de sujeción y por arriba por medio de rejilla de tamizado. La introducción se efectuó de modo que los ocho cuerpos de lecho fijo estaban apilados sin juntas y fijados, estaban en contacto firme con la pared de vidrio interna y no se podían desplazar entre sí, de modo que se excluyó una formación de huecos entre los cuerpos individuales. En el tubo de vidrio se colocó una boquilla de alimentación en la cola y una boquilla de descarga en la cabeza por medio del sistema de esmerilado.

El lecho fijo catalítico generado de este modo presentaba un volumen atravesable por el medio de reacción de 92,1 % en volumen y un área de contacto de catalizador con el medio de reacción de 4997 m² por m³ de volumen de lecho fijo catalítico.

Mediciones de pérdida de presión:

En el reactor catalítico según la invención generado de este modo se determinó la pérdida de presión sobre el lecho fijo catalítico con medios de dos viscosidades diferentes a diferentes velocidades de flujo. A tal efecto se empleó por un lado agua (densidad: 1,015 g/ml; viscosidad: 20 mPas) como medio de ensayo, por otro lado etilenglicol (densidad: 1,1018 g/ml; viscosidad: 69 mPas). Para la medición de la pérdida de presión se alimentó el medio de ensayo al reactor según la invención a través de la alimentación en la cola con diferentes velocidades de flujo. La diferencia de presión sobre el lecho fijo catalítico se determinó por medio de transductores de presión en la entrada y en la salida del reactor.

Los resultados se representan en la Figura 5.

Comparación con el estado de la técnica:

Por cálculo de simulación se obtuvieron datos comparativos con lechos catalíticos según el estado de la técnica. Se realizó una simulación teórica de la pérdida de presión sobre el lecho fijo empaquetado a partir de partículas de producto a granel no porosas con una geometría rectangular de dimensiones 4 x 4 x 2 milímetros, teniendo el lecho fijo construido a partir de producto a granel un diámetro de 80 milímetros y una longitud de 2000 milímetros. Se tomaron como base partículas de producto a granel no porosas como material comparativo con el estado de la técnica, ya que los cuerpos de catalizador comerciales según el estado de la técnica, que se introdujeron en reactores como lechos de catalizador "apilados", solo reciben circulación externa a su alrededor. La porosidad interna de las partículas de producto a granel influye ciertamente sobre limitaciones de transporte de sustancias en la realización de la invención, pero generalmente no tiene una influencia significativa sobre la pérdida de presión que se puede observar sobre el lecho de catalizador.

El cálculo de la pérdida de presión sobre el apilamiento se efectuó con ayuda de la ecuación de Ergun (fuente: Fluid flow through packed columns. Ergun, Sabri. 1952, Chem. Eng. Prog. , página 48.):

$$\Delta p = \frac{150 \mu L (1 - \epsilon)^2}{D_p^2 \epsilon^3} v_s + \frac{1,75 L \rho (1 - \epsilon)}{D_p \epsilon^3} v_s |v_s|$$

En esta es:

ϵ	Porosidad
μ	Viscosidad de fluido
ρ	Densidad de fluido
v_s	Velocidad de fluido
D_p	Diámetro equivalente
L	Longitud de tubo
Δp	Pérdida de presión

Esta ecuación está constituida por proporción de término laminar y turbulenta, que se ponderaron de diferente manera según régimen de corriente a través de los respectivos parámetros de flujo. Para la descripción de partículas no porosas, por las que el líquido, o bien gas, solo circula externamente, la ecuación de Ergun es apropiada para la previsión de la pérdida de presión, calculándose el diámetro equivalente en partículas rectangulares de la siguiente manera:

$$D_p = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot a \cdot b \cdot c}{\pi}}$$

D_p	Diámetro equivalente para ecuación de Ergun
a	Anchura de partícula rectangular
b	Longitud de partícula rectangular
c	Profundidad de partícula rectangular

En el presente caso se calculó la pérdida de presión como función del flujo másico, considerándose un intervalo de flujo másico que correspondía al reactor catalítico según la invención en las mediciones mostradas anteriormente.

La comparación de datos obtenidos a partir de la simulación con los datos medidos en el reactor catalítico según la invención para el medio de corriente agua (densidad: 1,015 g/ml; viscosidad: 20 mPas) muestra que la pérdida de presión se reduce aproximadamente en 35 a 40 % frente al sistema de producto a granel no poroso a través del sistema según la invención (véase Figura 6).

Investigaciones de estabilidad mecánica:

Para demostrar la elevada estabilidad mecánica del lecho fijo de catalizador, que permite una prevención de la rotura de catalizador durante el tiempo de funcionamiento, se presentan los resultados de investigaciones de la resistencia a la rotura de muestras de una estructura soporte según la invención en comparación con mediciones en partículas de productos a granel según el estado de la técnica.

La Figura 7 muestra de manera ejemplar el resultado de una medición de la resistencia a la presión en una muestra de una estructura soporte según la invención con una dimensión de 4 mm × 4 mm × 2 mm, realizada en un aparato de medición Instron comercial para la determinación de la resistencia a la presión.

La Figura 8 muestra adicionalmente la deformación de muestras analizadas tras la realización de la medición de resistencia a la presión.

Una medición en un total de 20 muestras no mostraba ningún tipo de rotura de catalizador. Incluso con fuerzas hasta 80 N se pudo observar únicamente una deformación por presión (véase la Figura 9).

En comparación se investigó la resistencia a la presión en 20 muestras de productos de extrusión de catalizador de níquel comerciales (producto a granel según el estado de la técnica) de la serie Octolyst®. Se sometieron a correspondientes mediciones de resistencia a la presión cuerpos de moldeo con un dimensionado de 2 - 5 milímetros, una densidad aparente de 0,7 - 1,3 kg/l y un contenido en níquel de 15 - 50 % en peso. La Figura 10 muestra las curvas de medición obtenidas. En todos los casos, el examen concluía con la rotura del cuerpo de catalizador en el caso de fuerzas ejercidas entre 20 y 110 Newton.

La Figura 11 muestra el producto a granel analizado según el estado de la técnica antes de la medición y el producto roto obtenido mediante la medición.

La estructura soporte según la invención y lechos fijos catalíticos resultantes de esta muestran una estabilidad mecánica claramente mejorada frente a lechos fijos de catalizador según el estado de la técnica, la rotura de catalizador durante el tiempo de funcionamiento del reactor catalítico según la invención se evita selectivamente.

Sigue la descripción de las figuras:

- **Figura 1:** representación no fiel a escala de cortes de cuatro diferentes estructuras soporte según la invención (A | B | C | D), en las que se muestran

(1) barras de material; y

(2) lugares de reticulación.

- **Figura 2:** imagen microscópica de una estructura soporte metálica según la invención con (1) barras de material y (2) lugares de reticulación.

- **Figura 3:** ejemplos de curvas de fuerza de tensión-compresión para la determinación de la resistencia a la presión de soporte de estructuras soporte según la invención con los máximos locales a evaluar de la curva de fuerza de tensión-compresión.

- **Figura 4:** representación de principio no fiel a escala de reactores catalíticos según la invención (A) como realización en lecho de aspersión y (B) en la realización como reactor de cola con

(1) alimentación del medio de reacción;

(2) descarga del medio de reacción;

(3) alimentación de gas hidrógeno;

(4) descarga de gas hidrógeno;

(5) fondo perforado; y

(6) lecho fijo catalítico según la invención.

- **Figura 5:** resultado de la medición de pérdida de presión (agua, etilenglicol) en el reactor según la invención.
- 5 • **Figura 6:** comparación de la pérdida de presión sobre el lecho fijo entre reactor según la invención y sistema de producto a granel convencional.
- **Figura 7:** representación ejemplar del resultado de una medición de la resistencia a la presión en una muestra de una estructura soporte según la invención con una dimensión de 4 mm × 4 mm × 2 mm.
- 10 • **Figura 8:** deformación de muestras de estructuras soporte según la invención tras realización de la medición de la resistencia a la presión.
- **Figura 9:** resultado de la medición de la resistencia a la presión de un total de 20 muestras de estructuras soporte según la invención.
- 15 • **Figura 10:** resultado de la medición de la resistencia a la presión de un total de 20 muestras de productos de extrusión de catalizador níquel comerciales de la serie Octolyst®. Se investigaron cuerpos de moldeo con un dimensionado de 2 - 5 milímetros, una densidad aparente de 0,7 - 1,3 kg/l y un contenido en níquel de 15 - 50 % en peso.
- 20 • **Figura 11:** productos de extrusión de catalizador de níquel (estado de la técnica) antes y después de las mediciones de la resistencia a la presión.

REIVINDICACIONES

1. Reactor catalítico,
que contiene un lecho fijo catalítico con un volumen V, que comprende una estructura soporte y un catalizador,
5 **caracterizado por** las siguientes características:
 - el lecho fijo catalítico está relleno con medio de reacción al menos en 85 % en volumen en el funcionamiento de la reacción; y
 - el área de contacto del catalizador con el medio de reacción asciende al menos a 2000 m² por m³ de volumen de lecho fijo catalítico;10 formándose la estructura soporte a partir de barras de material que presentan un grosor de 5 a 25 µm, presentándose una densidad de reticulación de al menos 3 mm⁻³; y estando constituida la estructura soporte por metales que se seleccionan a partir de los elementos del 8º, del 6º y del 1º grupo secundario del sistema periódico de los elementos y mezclas de los mismos; y
- 15 (a) sirviendo la estructura soporte como cuerpo soporte para un catalizador, que se aplica en forma de un revestimiento catalíticamente activo sobre la estructura soporte; o
(b) siendo cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos el componente principal de la estructura soporte y siendo el catalizador aplicado sobre la estructura soporte un catalizador metálico activado.
- 20 2. Reactor catalítico según la reivindicación 1,
caracterizado
por que la proporción de catalizador aplicado mediante revestimiento sobre la estructura soporte asciende a 2 hasta 500 kg por m³ de volumen de lecho fijo catalítico.
- 25 3. Reactor catalítico según la reivindicación 2,
caracterizado
por que el catalizador contiene 60 a 99,8 % en peso de óxidos soporte, 0,2 a 10 % en peso de componentes catalíticamente activos y en caso dado aditivos y componentes funcionales, referido respectivamente a la cantidad total de revestimiento catalítico que forma el catalizador.
- 30 4. Reactor catalítico según la reivindicación 3,
caracterizado
por que los óxidos soporte se seleccionan a partir del grupo constituido por óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de titanio y mezclas de los mismos.
- 35 5. Reactor catalítico según una de las reivindicaciones 3 o 4,
caracterizado
por que los componentes catalíticamente activos se seleccionan a partir del grupo constituido por hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro y mezclas de los mismos.
- 40 6. Reactor catalítico según una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizado
por que cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos son componente principal de la estructura soporte.
- 45 7. Reactor catalítico según la reivindicación 1,
caracterizado por que cobalto, níquel, cobre y/o mezclas de los mismos son componente principal de la estructura soporte y el catalizador aplicado sobre la estructura soporte es un catalizador metálico activado, y por que el lecho fijo catalítico contiene 2 a 17 % en peso de aluminio, referido a la masa total de lecho fijo catalítico.
- 50 8. Reactor catalítico según la reivindicación 7,
caracterizado
por que el catalizador metálico activado está modificado con un elemento de dopaje seleccionado a partir del grupo constituido por molibdeno, platino, paladio, rodio, rutenio, cobre y mezclas de los mismos.
- 55 9. Reactor catalítico según una de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizado
por que el lecho fijo catalítico presenta un volumen de 0,5 a 100 m³.
- 60 10. Reactor catalítico según una de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizado
por que el lecho fijo catalítico presenta un peso de llenado entre 0,1 y 1 kg/m³.

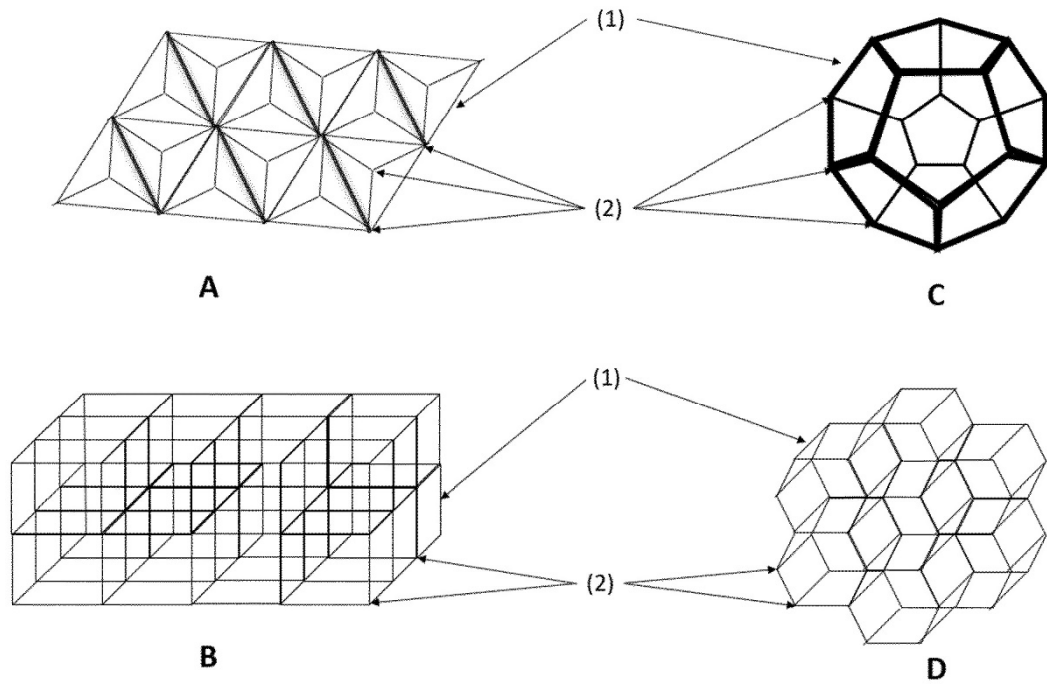


Figura 1

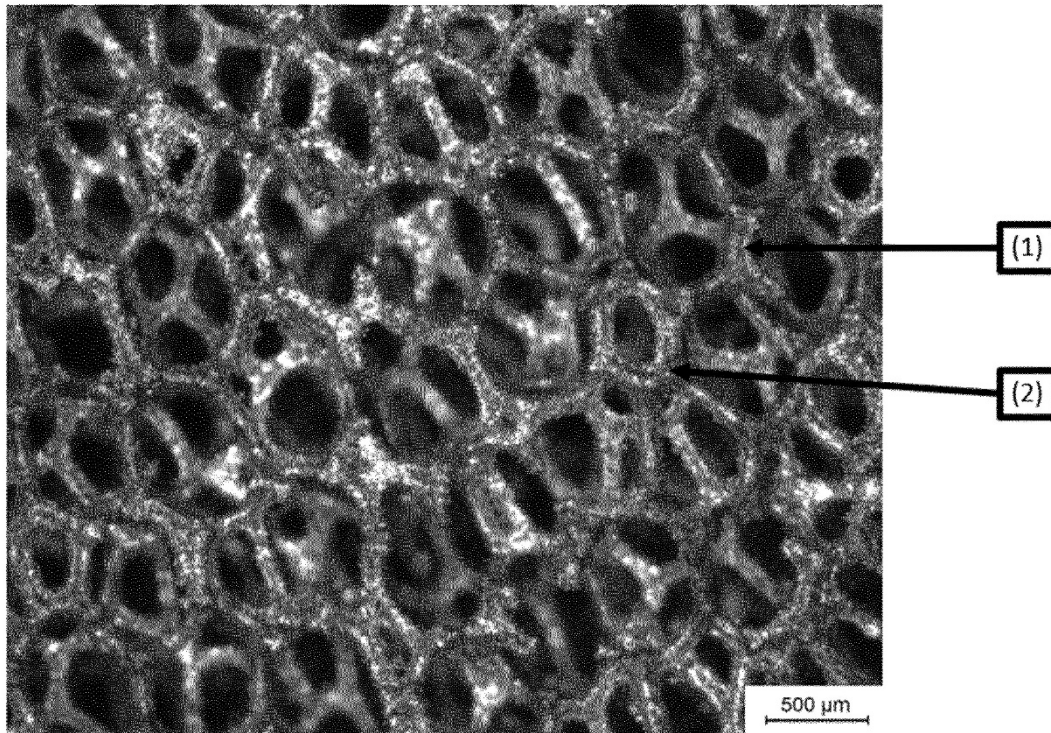


Figura 2

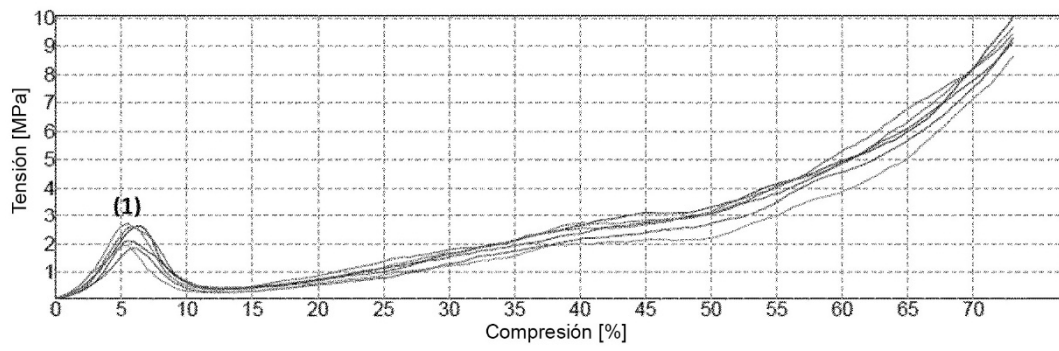


Figura 3

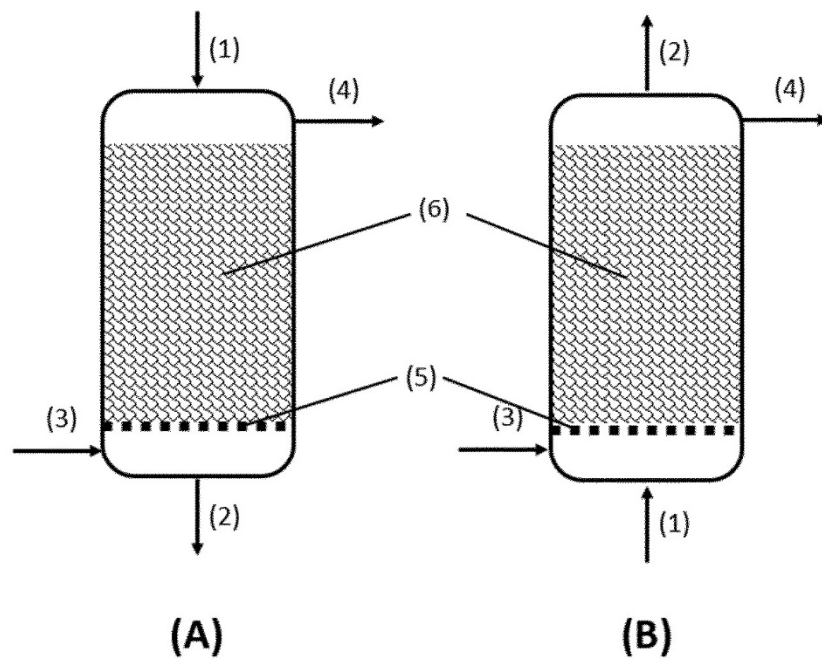


Figura 4

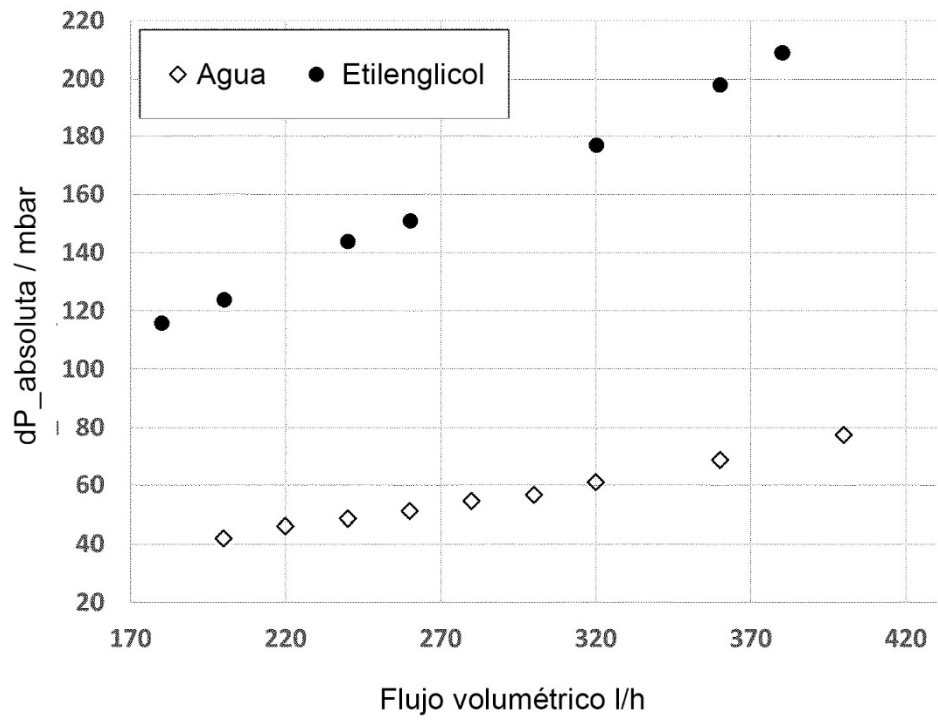


Figura 5

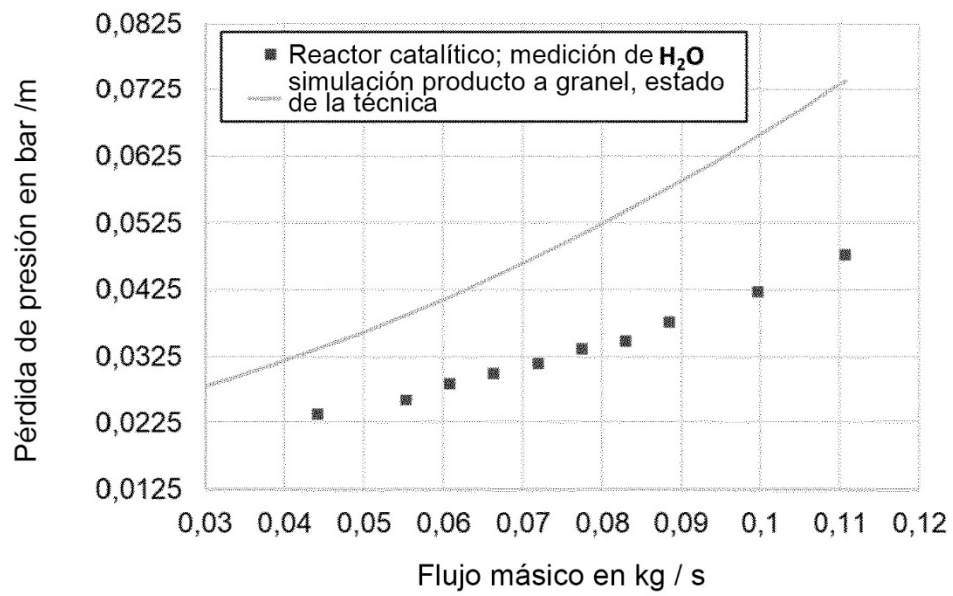


Figura 6

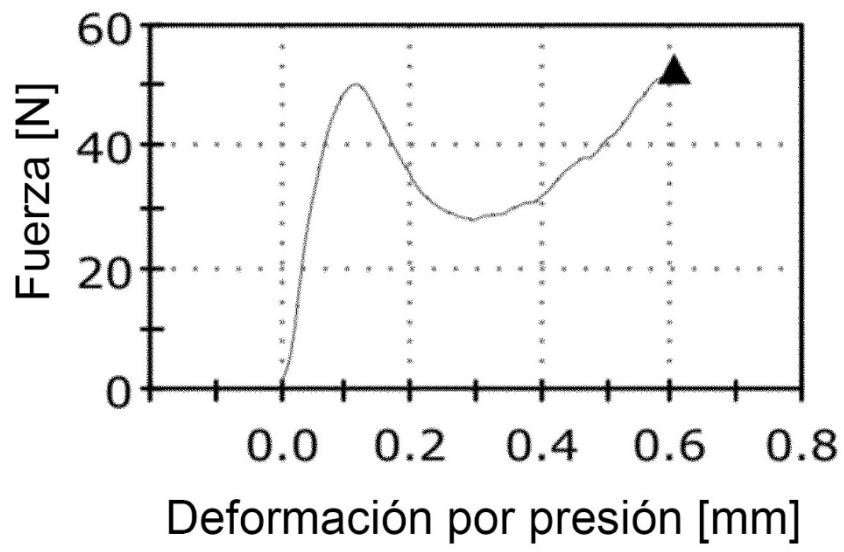


Figura 7

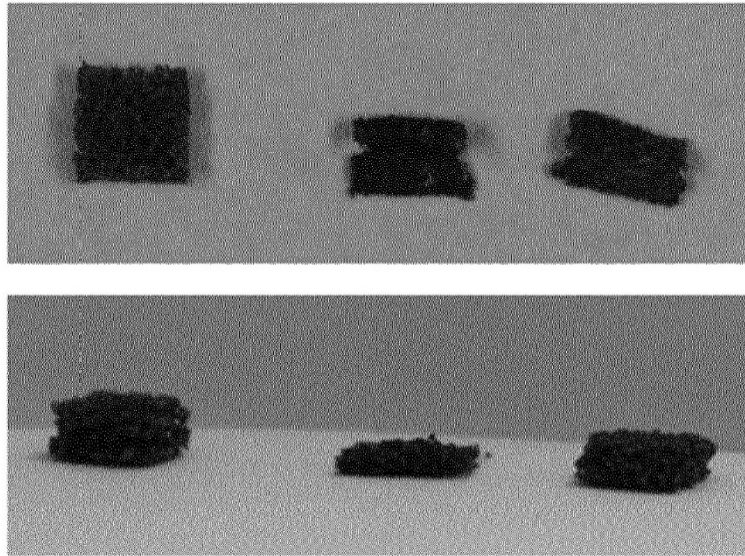


Figura 8

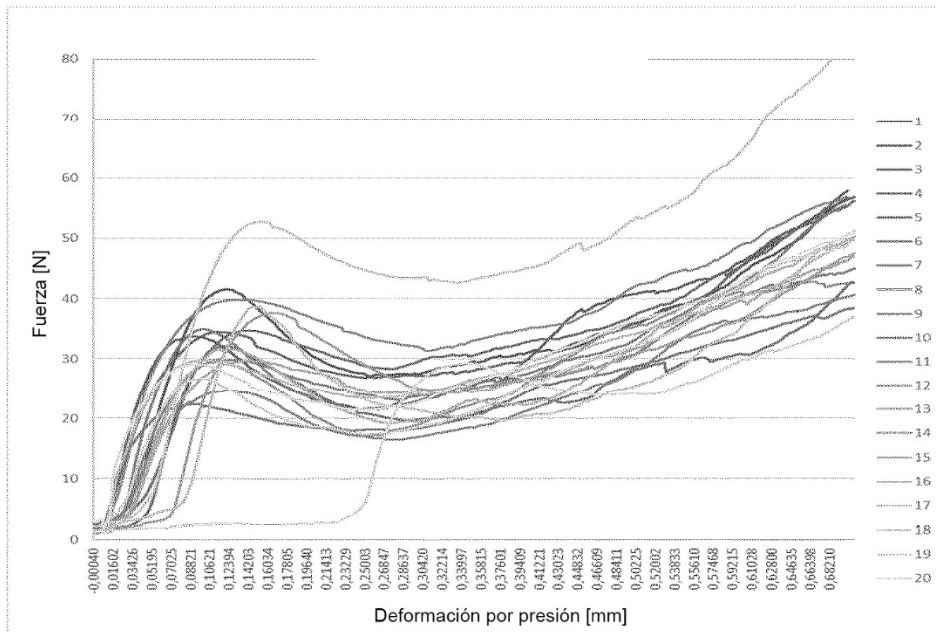


Figura 9

Transcurso de rotura

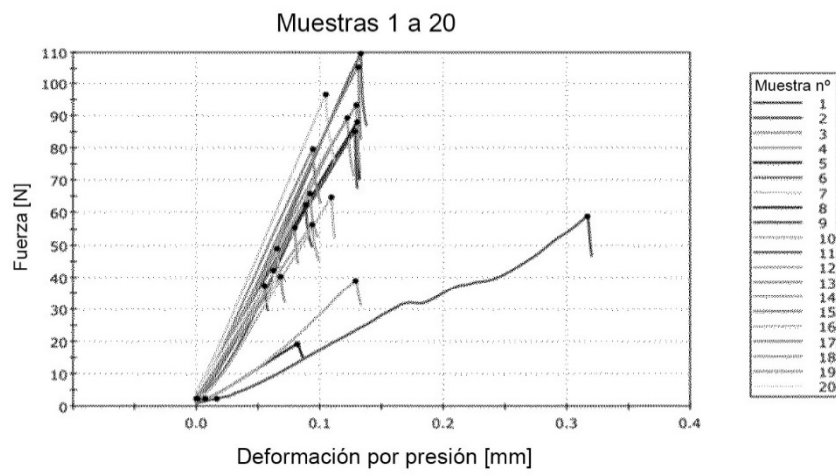


Figura 10

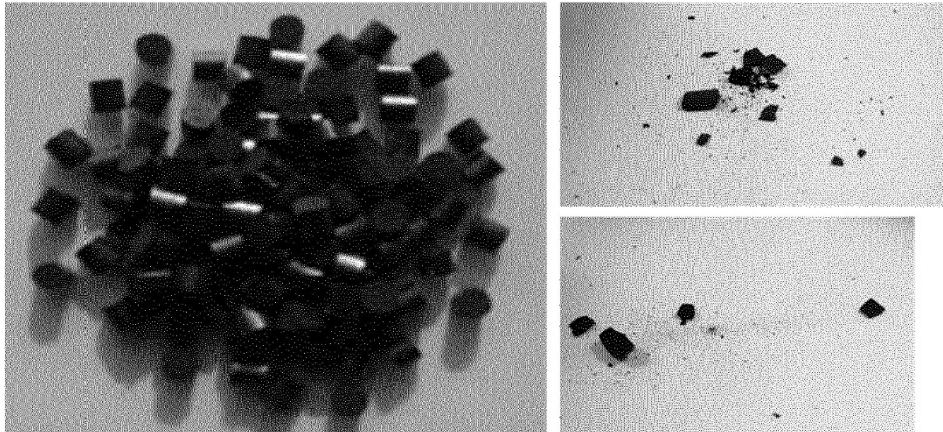


Figura 11