(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 038779 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.10.19

(21) Номер заявки
201990439

(22) Дата подачи заявки
2017.09.11

(51) Int. Cl. ***B01J 8/02*** (2006.01)
C07B 35/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

(31) **1615385.0**
(32) **2016.09.09**
(33) **GB**
(43) **2019.12.30**
(86) **PCT/GB2017/052646**
(87) **WO 2018/046951 2018.03.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ИНТЕНСИЧЕМ ГРУП ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
Теймс Оливер Александер Альберт (GB)

(74) Представитель:
Соболев М.М. (RU)

(56) WO-A1-2016040661
WO-A1-2005107936
WO-A1-0009647
WO-A1-2013076747

(57) Изобретение относится к области гидрогенизации и касается установки гидрогенизации проточного типа, содержащей теплообменник, смесительный сосуд, реактор гидрогенизации, регулятор обратного давления, источник водорода и регулятор массового расхода, в которой смесительный сосуд имеет один или более впускных патрубков, каждый из которых предназначен для подачи жидкости и/или водорода от источника водорода, и выпускной патрубок, сообщающийся с одним или более реакторами гидрогенизации; регулятор массового расхода расположен ниже по потоку от источника водорода и выше по потоку от смесительного сосуда; каждый реактор гидрогенизации имеет впускной патрубок, сообщающийся со смесительным сосудом, и выпускной патрубок; каждый реактор гидрогенизации представляет собой реактор с насадкой; при этом теплообменник расположен ниже по потоку от одного или более реакторов гидрогенизации и выше по потоку от регулятора обратного давления. Также раскрыт способ гидрогенизации. Установка и способ пригодны для использования в промышленном масштабе, с более точным управлением, в частности с регулированием температуры, содержания водорода и массопереноса.

038779 B1

038779 B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к процессу непрерывной гидрогенизации и к установке для его осуществления.

Предшествующий уровень техники

Гидрогенизация представляет собой химическую реакцию между молекулярным водородом (H_2) и другим соединением или элементом, как правило, в присутствии катализатора. Этот процесс обычно используют для восстановления или насыщения органических соединений. Процессы гидрогенизации (в дальнейшем просто гидрогенизацию) широко используют в химической промышленности, например, в фармацевтической промышленности.

Известны лабораторные установки для непрерывной гидрогенизации.

В международной патентной заявке № PCT/GB97/01014, опубликованной под номером WO 97/38955, и в международной патентной заявке № PCT/GB03/02157, опубликованной под номером WO 03/099743, содержание которых полностью включено в данный документ для всех целей, описана проточная лабораторная гидрогенизационная установка и процесс гидрогенизации, проводимый с использованием такой установки. Подобные установки содержат сосуд, в котором находится подвергаемое гидрогенизации вещество или его раствор, насос для его подачи из сосуда, смеситель, к одному из впускных патрубков которого подсоединен насос, источник водорода, подсоединенный к другому впускному патрубку смесителя через компрессор, реактор гидрогенизации, подсоединенный к выпускному патрубку смесителя, нагревательное/охлаждающее устройство и редуктор давления, подсоединенный к выпускному патрубку реактора. В реакторе находится катализатор реакции гидрогенизации. Редуктор давления содержит клапан и имеет по меньшей мере два выпускных патрубка. Этот клапан регулирует скорость потока, измеряемую в реакторе, а значит, и давление в проточном канале установки. Гидрогенизацию проводят в среде носителя, инертного по отношению к гидрогенизации, при такой температуре и таком давлении, чтобы носитель находился в сверхкритическом состоянии. Гидрогенизация в сверхкритическом состоянии выгодно отличается от гидрогенизации в докритическом состоянии тем, что водород плохо растворяется в органических растворителях в докритическом состоянии, но почти полностью смешивается со сверхкритическими текучими средами, а следовательно, при использовании таких текучих сред возрастает количество водорода, доставляемое к месту протекания реакции. Соответственно, подобные установки содержат также устройство для подачи текучей среды, необходимой для сверхкритической гидрогенизации; это устройство подсоединено своим выпускным патрубком к третьему впускному патрубку смесителя. Во время проведения гидрогенизация в подобных установках раствор образца, текучую среду и водород, необходимые для гидрогенизации, одновременно подают в смеситель, а образовавшуюся в нем смесь направляют в реактор.

Внутри реактора поддерживают такое давление и такую температуру, чтобы смесь находилась в сверхкритическом состоянии. Гидрогенизацию проводят в реакторе в сверхкритическом состоянии, а отводимую из него смесь, содержащую продукт реакции, подают в устройство для снижения давления, в котором продукт реакции выделяется из текучей среды за счет снижения давления, и его выводят через один из выпускных патрубков. Текучую среду и водород, не израсходованные при проведении реакции, отводят в окружающую среду или подвергают рециркуляции.

Указанные выше устройства и процессы, предназначенные для гидрогенизации в сверхкритических условиях и описанные в международной патентной заявке PCT/GB97/01014, опубликованной под номером WO 97/38955, и в международной патентной заявке PCT/GB03/02157, опубликованной под номером WO 03/099743, обладают тем недостатком, что они нуждаются в устройствах для создания чрезвычайно высоких давлений и температур и для управления сверхкритической текучей средой. Этот недостаток является серьезным препятствием для их использования в промышленности. Он значительно увеличивает эксплуатационный риск оборудования, усложняет его конструкцию и затрудняет эксплуатацию, усложняет процессы гидрогенизации и значительно увеличивает производственные затраты. Кроме того, сверхкритические условия могут коренным образом менять свойства растворителя, например его способность растворять подвергаемое гидрогенизации соединение.

В международной патентной заявке № PCT/HU2005/000046, опубликованной под номером WO 2005/107936, содержание которой полностью включено в данный документ для всех целей, описана проточная лабораторная гидрогенизационная установка и процесс гидрогенизации с использованием такой установки. Эта проточная лабораторная гидрогенизационная установка, предназначенная для гидрогенизации определенных образцов, содержит емкость, подающий насос, коллекторный элемент с двумя впускными патрубками и одним выпускным патрубком, реактор гидрогенизации и регулятор давления, последовательно соединенные в технологический контур, а также источник водорода и клапан, пропускающий поток газа только в одном направлении, подсоединенный между источником водорода и вторым впускным патрубком коллекторного элемента. Подающий насос обеспечивает постоянную объемную скорость подачи, а емкость содержит, по меньшей мере, растворитель в качестве основного раствора для образца, подвергаемого гидрогенизации. Реактор гидрогенизации включен в технологический контур через разъемные соединения и выполнен в виде сменного картриджа, который содержит внутри насадку, повышающую сопротивление потоку и облегчающую смешивание жидких и газообразных компонентов.

Регулятор давления включен в технологический контур после реактора гидрогенизации и обеспечивает электроуправляемое регулирование в диапазоне значений не менее 1:6. Реактор гидрогенизации содержит необходимый катализатор. Описана установка гидрогенизации, содержащая множество реакторов гидрогенизации, которые подключаются к технологическому контуру переключающим клапаном, имеющим многоходовую конструкцию, по меньшей мере, на его впускной стороне. Тем не менее, размеры установки таковы, что она непригодна для коммерческого использования в промышленности.

Кроме того, целый ряд препятствий не позволяет перейти от этой установки лабораторного масштаба к установке промышленного масштаба.

Каталитическую гидрогенизацию органического соединения в жидкой фазе можно проводить в виде непрерывного процесса в реакторе промышленного размера с орошаемым слоем (TBR, Trickle-Bed Reactor).

В данном контексте реактор TBR представляет собой химический реактор, в котором реакцию проводят, используя движение жидкости сверху вниз сквозь неподвижный слой частиц (катализатора) и движение газа сверху вниз (прямотоком) или снизу вверх (противотоком).

Реакторы с неподвижным слоем насадки, такие как реактор TBR, давно используются в перерабатывающих отраслях промышленности. Как правило, они содержат катализатор в виде гранул, уложенных неподвижным слоем.

Реакторы TBR широко используются в нефтехимической промышленности, например, в процессах гидрогенизации на нефтеперерабатывающих заводах. Тем не менее, реакторы TBR не позволяют достаточно точно управлять процессом, чтобы обеспечить промышленное производство термочувствительных и сложных химических полуфабрикатов и конечных продуктов, например, в фармацевтической промышленности.

Гидрогенизация является экзотермическим процессом. В установке, описанной в документе WO 2005/107936, не обеспечивается регулирование температуры, без которого не обойтись в установке промышленного масштаба. Возможность регулирования температуры в установке, описанной в документе WO 2005/107936, определяется фиксированной площадью поверхности сменного реактора гидрогенизации картриджного типа. По мере увеличения размера картриджа отношение площади поверхности к объему быстро уменьшается, что затрудняет регулирование температуры при масштабировании.

Несмотря на то, что реакторы с орошаемым слоем обычно охлаждаются снаружи, основная часть поверхности катализатора не контактирует со стенками реактора. Регулирование температуры обеспечивается за счет теплопередачи от катализатора к жидкой фазе, позволяющей удалять избыточное тепло из слоя катализатора, в котором протекает реакция.

Сущность изобретения

Целью изобретения является создание процесса непрерывной гидрогенизации, пригодного для гомогенной и гетерогенной каталитической гидрогенизации в промышленном масштабе, с более точным управлением процессом, в частности, с регулированием температуры, регулированием содержания водорода и регулированием массопереноса.

В данном контексте термин "водород" означает любой изотоп или смесь изотопов, в частности, встречающиеся в природе изотопы ^{1}H (протий), ^{2}H (дейтерий) и ^{3}H (тритий). Предполагается, что термин "гидрогенизация" означает химическую реакцию вещества с молекулярным водородом, в котором водород присутствует в виде любого изотопа или сочетания изотопов.

Процесс гидрогенизации в соответствии с изобретением можно использовать для получения изотопно-меченых соединений. Изотопно-меченые соединения имеют структуры, в которых один или более атомов заменены на атомы, имеющие определенную атомную массу или массовое число. Примерами изотопов водорода, которые могут быть включены в соединения с использованием способа гидрогенизации согласно изобретению, являются изотопы ^{2}H и ^{3}H. Такие изотопно-меченые соединения пригодны для использования, например, при визуализации метаболических исследований и исследований кинетики реакций. Кроме того, замена на более тяжелые изотопы, в частности, на дейтерий (т.е. ^{2}H или D), может дать определенные терапевтические преимущества, обусловленные большей метаболической стабильностью, например, увеличить период полувыведения in vivo, или уменьшить требуемую дозировку, или улучшить терапевтический индекс. Концентрацию такого более тяжелого изотопа, в частности, дейтерия, можно характеризовать коэффициентом изотопного обогащения. Используемый здесь термин "коэффициент изотопного обогащения" означает соотношение между концентрацией изотопа в соединении и естественной распространенностью этого изотопа.

Предполагается, что термин "гидрогенизация" обозначает химическую реакцию соединения или элемента с молекулярным водородом, причем водород присоединяется к молекуле без разрыва связи (например, при восстановлении ненасыщенной связи) или с разрывом одинарной связи углерод-углерод или углерод-гетероатом (при гидрогенолизе).

В изобретении реализован процесс непрерывной гидрогенизации, включающий в себя:

(i) обеспечение жидкой композиции;

(ii) обеспечение газообразного водорода;

(iii) смешивание жидкой композиции с газообразным водородом в смесительном сосуде;

(iv) подачу смеси жидкой композиции и водорода в реактор гидрогенизации с насадкой для проведения гидрогенизации;

(v) подачу прореагировавшей жидкой композиции в теплообменник для охлаждения до заранее заданной температуры.

В данном контексте непрерывный процесс представляет собой способ, в котором непрерывно вводятся новые материалы и выводятся продукты с такой скоростью, чтобы обеспечить определенный реакционный объем. Другими словами, реакторы непрерывного действия представляют собой такие реакторы, которые можно использовать для работы в установившемся режиме.

Существенным преимуществом непрерывного процесса согласно изобретению является то, что в отличие от периодических процессов образовавшиеся продукты гидрогенизации и весь непрореагировавший газообразный водород удаляют непрерывно, чтобы не допустить накопления в технологическом аппарате критических объемов потенциально взрывоопасного водорода или промежуточных продуктов реакции. Кроме того, сводятся к минимуму риски, связанные с использованием легковоспламеняющихся растворителей. В частности, при проведении непрерывного процесса можно обеспечить удаление воздуха и/или кислорода, которые могут присутствовать при проведении периодического процесса.

Как было указано выше, гидрогенизация является экзотермической реакцией. В изобретении гидрогенизированная жидкая композиция поступает из реактора гидрогенизации с насадкой в теплообменник для быстрого охлаждения. Соответственно реактор гидрогенизации с насадкой функционирует как адиабатический реактор, а процесс гидрогенизации в этом реакторе близок к адиабатическому процессу.

В данном контексте адиабатический процесс представляет собой такой процесс, при протекании которого отсутствует теплообмен между системой и окружающей ее средой.

Адиабатический процесс обеспечивает строгую концептуальную основу для теории, используемой для объяснения первого закона термодинамики, и сам по себе является ключевым понятием в термодинамике. Некоторые химические и физические процессы протекают настолько быстро, что их вполне можно описать с использованием "адиабатического приближения", что означает, что для передачи энергии в виде тепла в систему из окружающей среды или из системы в окружающую среду не хватает времени.

Специалисту должно быть ясно, что адиабатический процесс представляет собой теоретическое понятие, используемое для приближенного описания процессов.

В данном контексте под адиабатическим реактором подразумевается реактор, который преднамеренно не охлаждают или не нагревают.

Соответственно адиабатический реактор представляет собой реактор, в котором по существу отсутствуют потери тепла из реактора в окружающую среду или поступление тепла в реактор из окружающей среды.

В одном из вариантов осуществления реактор гидрогенизации с насадкой изолирован для предотвращения потери тепла в окружающую среду.

В другом варианте осуществления в реактор гидрогенизации с насадкой подводят тепло, чтобы компенсировать утечку тепла из реактора в окружающую среду. Соответственно тепло подводится в реактор гидрогенизации с насадкой посредством теплопередачи от текучей среды с низким коэффициентом теплопередачи, в частности, от газа, чтобы компенсировать утечку тепла из реактора в окружающую среду.

Специалисту в данной области должно быть ясно, что как только процесс будет запущен и выйдет на установившийся режим работы, непрерывный процесс согласно изобретению может продолжаться без остановки месяцами.

В одном из вариантов осуществления во время запуска процесса в реактор с насадкой можно подводить тепло до тех пор, пока не будет достигнута определенная температура реакции гидрогенизации. Предварительный нагрев реактора гидрогенизации с насадкой дает преимущество - он уменьшает продолжительность выхода на установившийся режим работы после запуска процесса согласно изобретению.

Преимуществом процесса согласно изобретению является то, что непрерывная гидрогенизация в реакторе гидрогенизации с насадкой, которая приближается к адиабатическому процессу, с последующим быстрым охлаждением обеспечивает достаточно точное регулирование температуры, позволяющее осуществлять промышленное производство термочувствительных химических полуфабрикатов и конечных продуктов, например, для фармацевтической промышленности.

Еще одним преимуществом процесса согласно изобретению является то, что смешивание жидкой композиции и газообразного водорода перед подачей в реакторы гидрогенизации позволяет управлять их соотношением. Жидкая композиция и газообразный водород поступают в виде отдельных потоков, при этом скорость каждого из потоков может варьироваться и даже небольшие ее колебания способны приводить к изменению соотношения компонентов, оказывающему значительное влияние на реакцию гидрогенизации с точки зрения образования побочных продуктов и/или продуктов разложения. Смешивание жидкой композиции и газообразного водорода в смесительном сосуде перед подачей их в реактор усредняет эти изменения, обеспечивая более эффективный контроль соотношения компонентов.

Соответственно, гидрогенизацию проводят в присутствии катализатора.

В одном из вариантов осуществления процесс непрерывной гидрогенизации согласно изобретению представляет собой гетерогенную каталитическую гидрогенизацию.

В данном контексте гетерогенная каталитическая гидрогенизация представляет собой процесс гидрогенизации, в котором катализатор находится в иной фазе, чем реагенты. Большинство гетерогенных катализаторов представляют собой твердые вещества, воздействующие на субстраты в жидкой или газообразной реакционной смеси. Общая площадь поверхности твердого вещества оказывает существенное влияние на скорость реакции. Чем меньше размер частиц катализатора, тем больше площадь твердой поверхности при той же массе частиц катализатора. Кроме того, меньший размер частиц катализатора приводит к тому, что пузырьки газообразного водорода, проникающего сквозь слой катализатора, также оказываются меньшего размера, что увеличивает площадь поверхности контакта газа с жидкостью при том же объеме газообразного водорода, а также оказывает существенное влияние на скорость реакции.

Гетерогенные катализаторы, как правило, "закреплены на носителе", что означает, что катализатор диспергирован на другом материале - носителе катализатора (в дальнейшем просто "носителе"), который повышает эффективность действия катализатора или снижает его стоимость. Носители предотвращают или ослабляют агломерацию и спекание мелких частиц катализатора, увеличивают площадь контактной поверхности, поэтому катализаторы на носителе имеют более высокую удельную активность (в пересчете на массу катализатора). Иногда носитель лишь обеспечивает поверхность, на которую наносят катализатор, чтобы увеличить площадь контактной поверхности. В другом случае носитель и катализатор могут взаимодействовать, влияя на каталитическую реакцию.

Носители представляют собой подходящие пористые материалы с большой площадью поверхности, такие как глинозем, цеолиты, диатомовая земля или различные виды активированного угля. Специализированными носителями являются кремнезем, диоксид титана, карбонат кальция, сульфат бария, а также металлические губки и пены.

Альтернативным вариантом осуществления процесса непрерывной гидрогенизации согласно изобретению является гомогенная каталитическая гидрогенизация.

В данном контексте гомогенная каталитическая гидрогенизация представляет собой процесс гидрогенизации, в котором катализатор находится в той же фазе, что и реагенты. Обычно гомогенные катализаторы растворяют в растворителе с субстратами.

Растворимость газообразного водорода в жидкой композиции можно увеличить путем повышения температуры и/или давления.

В одном из вариантов осуществления стадия (iii) представляет собой смешивание жидкой композиции с газообразным водородом в смесительном сосуде, содержащем инертный наполняющий материал.

В данном контексте "инертный" означает, что наполняющий материал не взаимодействует с исходным соединением, гомогенным катализатором или газообразным водородом и не является катализатором гидрогенизации.

Инертный наполняющий материал способствует смешиванию жидкой композиции с газообразным водородом, облегчая регулирование соотношения компонентов. Наполняющий материал с малым размером частиц приводит к образованию мелких, хорошо диспергированных пузырьков газообразного водорода и, следовательно, повышает однородность смеси жидкой композиции с газообразным водородом. Кроме того, малый размер пузырьков газа увеличивает площадь поверхности контакта газа и жидкости, что ускоряет массоперенос газа через межфазную границу.

Специалисту должно быть ясно, что распределение частиц по размеру (PSD, Particle Size Distribution) порошка, гранулированного материала или частиц, диспергированных в текучей среде, представляет собой перечень значений или математическую функцию, определяя относительное содержание частиц разного размера.

Распределение частиц по размеру D50, известное также как медианный диаметр или средний диаметр распределения частиц по размерам, представляет собой диаметр частиц, составляющих 50% в кумулятивном распределении. Например, если D50=50 мкм, то 50% частиц в образце имеют размер более 50 мкм, а 50% - менее 50 мкм.

D10 представляет собой диаметр частиц, составляющих 10% в кумулятивном распределении. Например, если D10=35 мкм, то 90% частиц в образце имеют размер более 35 мкм, а 10% - менее 35 мкм.

D90 представляет собой диаметр частиц, составляющих 90% в кумулятивном распределении. Например, если D90=65 мкм, то 10% частиц в образце имеют размер более 65 мкм, а 90% - менее 65 мкм.

Специалисту должно быть ясно, что 80% частиц имеют диаметр, находящийся между значениями D10 и D90 или равный этим значениям.

Отношение значения D90 к значению D10 (D90/D10) является показателем однородности частиц по размеру.

Ширина распределения, называемая также размахом распределения, имеет следующее выражение:

$$\text{размах} = (D90 - D10) / D50$$

Распределение по размеру обычно определяется в контексте метода, которым его определяют.

Для целей настоящего изобретения размер частиц определяют с использованием методов лазерной

дифракции в соответствии с ISO 13320: 2009, в котором содержатся рекомендации по аттестации измерительного прибора и измерению распределения частиц по размеру путем анализа их светорассеивающих свойств.

Методы лазерной дифракции основаны на анализе "гало" дифрагированного света, возникающего, когда лазерный луч проходит сквозь дисперсию частиц в воздухе или в жидкости. Угол дифракции увеличивается по мере уменьшения размера частиц, поэтому этот метод особенно хорош для измерения размеров от 0,1 до 3000 мкм. Успехи, достигнутые в области технически сложной обработки данных и автоматизации, позволили этому методу стать доминирующим при использовании в промышленности для определения распределения по размеру. Этот метод является относительно быстрым и может выполняться с использованием образцов весьма малого объема. Его особое преимущество заключается в том, что этот метод позволяет проводить непрерывное измерение для анализа технологических потоков. Лазерная дифракция определяет распределение частиц по размеру, измеряя угловое изменение интенсивности света, рассеянного при прохождении лазерного луча сквозь образец диспергированных частиц. Крупные частицы рассеивают свет под небольшим углом относительно лазерного луча, а мелкие частицы рассеивают свет под большим углом. Затем данные об интенсивности углового рассеяния анализируют для расчета размера частиц, вызвавших создание картины рассеяния, с использованием теории рассеяния света Ми (Mie). Размер частиц указывают в виде объемно-эквивалентного сферического диаметра.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц инертного наполняющего материала в смесительном сосуде составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В данном контексте объемный средний диаметр частиц является синонимом объемного среднего диаметра, среднего диаметра де Брукера (de Broukere) и D[4,3].

В одном из вариантов осуществления значение D50 для инертного наполняющего материала в смесительном сосуде составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее, 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения частиц инертного наполняющего материала в смесительном сосуде составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5, более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9, более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку инертного наполняющего материала.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц инертного наполняющего материала по размеру внутри смесительного сосуда приближается к унимодальному распределению.

В другом варианте осуществления это распределение частиц по размеру приближается к логарифмически нормальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления мелочь была удалена путем просеивания.

Мелочь может представлять собой материал, мигрирующий внутри инертного наполняющего материала, что может привести к нестабильности и нежелательному росту обратного давления внутри смесительного сосуда.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределении частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы являются, по существу, сферическими.

В одном из вариантов осуществления процесс включает в себя также стадию подачи жидкой композиции в нагреватель для ее нагревания до заранее заданной температуры смешивания после стадии (ii) до стадии (iii).

В другом варианте осуществления стадия (iii) включает в себя нагревание и смешивание жидкой композиции с газообразным водородом в смесительном сосуде при заранее заданной температуре смешивания.

В одном из вариантов осуществления во время запуска процесса можно подводить тепло в смесительный сосуд до тех пор, пока не будет достигнута заранее заданная температура смешивания. Предварительное нагревание смесительного сосуда имеет преимущество - оно уменьшает продолжительность выхода на установившийся режим работы после запуска процесса согласно изобретению.

В другом варианте осуществления процесс включает в себя также стадию подачи жидкой композиции и газообразного водорода в нагреватель для их нагревания до заранее заданной температуры смешивания после стадии (ii) до стадии (iii).

Опционально заранее заданная температура смешивания имеет такое значение, что жидкая композиция при нагревании превращается в сверхкритическую текучую среду.

В данном контексте сверхкритическая текучая среда представляет собой какое-либо вещество, температура и давление которого находится выше его критических точек, когда исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Преимущество сверхкритической гидрогенизации по сравнению с докритической гидрогенизацией заключается в том, что водород плохо растворяется в органических растворителях в докритическом состоянии, но почти полностью смешивается со сверхкритическими текучими средами, следовательно, при использовании таких текучих сред возрастает количество водорода, доставляемое к месту протекания реакции.

В другом варианте осуществления процесс включает в себя также подачу смеси жидкой композиции и водорода при заранее заданной температуре смешивания после стадии (iii) в предреакторный теплообменник для ее охлаждения до заранее заданной температуры реакции перед тем, как подавать смесь жидкой композиции и водорода в реактор гидрогенизации с насадкой для осуществления гидрогенизации на стадии (iv).

Соответственно температура и давление внутри реактора гидрогенизации с насадкой для осуществления гидрогенизации на стадии (iv) таковы, что жидкая композиция остается в жидкой фазе.

В еще одном варианте осуществления смесь жидкой композиции и водорода подают из предреакторного теплообменника в реактор гидрогенизации с насадкой по трубе, заполненной инертным материалом. Как было указано выше, растворимость газообразного водорода в жидкости обычно увеличивается по мере повышения температуры. Охлаждение смеси жидкой композиции и водорода в предреакторном теплообменнике может привести к образованию пузырьков газообразного водорода. Инертный наполняющий материал с малым размером частиц способствует образованию мелко диспергированных пузырьков газообразного водорода и, следовательно, поддерживает однородность смеси жидкой композиции и газообразного водорода, сохраняя соотношение компонентов.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц инертного наполняющего материала внутри трубы составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В одном из вариантов осуществления значение D50 инертного наполняющего материала внутри трубы составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения частиц инертного наполняющего материала внутри трубы составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5, более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9, более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку инертного наполняющего материала.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц инертного наполняющего материала по размеру внутри трубы приближается к унимодальному распределению.

В другом варианте осуществления это распределение частиц по размеру приближается к логарифмически нормальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления мелочь была удалена путем просеивания.

Мелочь может представлять собой материал, мигрирующий внутри инертного наполняющего материала, что может привести к нестабильности и нежелательному росту обратного давления внутри трубы.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы являются, по существу, сферическими.

В одном из вариантов осуществления жидкая композиция содержит исходное соединение, подвергаемое гидрогенизации.

В другом варианте осуществления жидкая композиция содержит исходное соединение, растворенное в растворителе.

В одном из вариантов осуществления, в котором процесс согласно изобретению представляет собой гомогенную каталитическую гидрогенизацию, жидкая композиция содержит исходное соединение и гомогенный катализатор, растворенные в растворителе.

Опционально жидкая композиция на стадии (i) не содержит подвергаемого гидрогенизации исходного соединения. Жидкая композиция на стадии (i) может являться растворителем. Когда процесс согласно изобретению представляет собой гомогенную каталитическую гидрогенизацию, жидкая композиция на стадии (i) может быть растворителем, опционально содержащим гомогенный катализатор. В том случае, когда жидкая композиция на стадии (i) не содержит подвергаемого гидрогенизации исходного соединения, исходное соединение, подвергаемое гидрогенизации, может содержаться во второй жидкой композиции, которую добавляют к смеси жидкой композиции и водорода после стадии (iii).

Таким образом, в альтернативном варианте осуществления процесс включает в себя также следующие стадии:

(a) подача второй жидкой композиции, содержащей исходное соединение, подвергаемое гидрогенизации;

(б) добавление второй жидкой композиции к смеси жидкой композиции и водорода после стадии (iii) до стадии (iv).

В другом варианте осуществления вторая жидкая композиция содержит исходное соединение, растворенное в растворителе.

В еще одном варианте осуществления, в котором процесс согласно изобретению представляет собой гомогенную каталитическую гидрогенизацию, вторая жидкая композиция содержит исходное соединение и гомогенный катализатор, растворенные в растворителе.

В одном из вариантов осуществления исходное соединение представляет собой ненасыщенное органическое соединение.

Ненасыщенные органические соединения представляют собой углеродсодержащие молекулы, имеющие одну или более двойных или тройных ковалентных связей между соседними атомами углерода.

В другом варианте осуществления ненасыщенное органическое соединение выбрано из группы, в состав которой входят алкены, алкины и ароматические соединения.

В еще одном варианте осуществления исходное соединение выбрано из группы, в состав которой входят альдегиды, имины и нитрилы.

В альтернативном варианте осуществления исходное соединение представляет собой соединение, подвергающееся гидрогенолизу, при котором одинарная связь углерод-углерод или углерод-гетероатом расщепляется под действием водорода. В частности, исходное соединение содержит гетероатом, выбранный из группы, состоящей из S, O, N и галогена.

Специалисту должно быть ясно, что выбор исходного материала не имеет существенного значения. Напротив, дополнительным преимуществом процесса является его применимость к самым разным субстратам.

В одном из вариантов осуществления жидкая композиция, содержащая подвергаемое гидрогенизации исходное соединение, которую подают на стадию (iv), соответственно содержит это соединение в количестве, составляющем от 1 до 99%, более предпочтительно от 2 до 50%, более предпочтительно от 4 до 25%, наиболее предпочтительно от 7,5 до 10% от общей массы смеси жидкой композиции и растворенного водорода, подаваемых на стадию (iv).

В еще одном варианте осуществления жидкая композиция представляет собой исходное соединение, т.е. исходное соединение является жидким в отсутствие растворителя.

Для реакций гидрогенизации целесообразно использовать устойчивые к гидрогенизации ароматические или неароматические растворители. Растворитель должен быть пригодным для использования при гидрогенизации. Подходящими растворителями являются толуол, метанол, этанол, ацетон, метилэтилкетон, бензол, этилацетат, циклогексан, метилциклогексан, петролейный эфир, пиридин и вода, не ограничиваясь ими.

Газообразный водород потенциально является чрезвычайно опасным материалом. Обращение с газообразным водородом и его хранение обычно требует использования специального оборудования и соблюдения необходимых мер безопасности.

Опционально, водород можно генерировать in situ, чтобы минимизировать подобные проблемы, например, водород можно получать путем электролиза воды, в частности, с использованием твердооксидных топливных элементов (SOEC, solid oxide electrolysis cell), твердополимерного электролизера (PEM, polymer electrolyte membrane cell) или щелочного электролизера (AEC, alkaline electrolysis cell).

В одном из вариантов осуществления газообразный водород получают с использованием генератора водорода.

В еще одном варианте осуществления генератор водорода представляет собой электролизер. Количество выделяемого водорода регулируют, изменяя силу постоянного тока в электролизере.

В одном из вариантов осуществления давление генерируемого водорода перед его подачей в смесительный сосуд составляет от 1 до 1000 бар, предпочтительно от 100 до 1000 бар.

В другом варианте осуществления газообразный водород подают из водородного баллона, снаб-

женного вентилем.

В одном из вариантов осуществления газообразный водород сжимают перед тем, как подавать его в смесительный сосуд. В еще одном варианте осуществления газообразный водород сжимают надлежащим образом до требуемого диапазона давления с использованием соответствующего компрессора. В другом варианте осуществления абсолютное давление сжатого водорода находится в диапазоне от 1 до 1000 бар, предпочтительно от 100 до 1000 бар.

В одном из вариантов осуществления газообразный водород сжимают до давления, превышающего 100 бар.

Сжатый газообразный водород добавляют к жидкой композиции на стадии (iii).

Реактор с насадкой представляет собой полую трубу, трубку или иной сосуд, заполненный наполняющим материалом. Насадка может быть заполнена произвольно насыпанными мелкими элементами, такими как кольца Рашига, или же упорядоченно уложенными элементами. Слои насадки могут также содержать частицы катализатора и/или адсорбенты, такие как цеолит, гранулированный активированный уголь и т.п.

В одном из вариантов осуществления, в котором процесс согласно изобретению представляет собой гетерогенную каталитическую гидрогенизацию, наполняющий материал представляет собой катализатор.

Общая площадь поверхности твердого катализатора оказывает сильное влияние на скорость реакции. Чем меньше размер частиц катализатора, тем больше площадь поверхности при той же массе частиц катализатора. Кроме того, чем меньше размер частиц катализатора, тем меньше размер пузырьков газообразного водорода, проходящих сквозь слой катализатора, и тем больше площадь поверхности контакта газа и жидкости при том же объеме газообразного водорода и, следовательно, выше скорость реакции.

В случае гетерогенной каталитической гидрогенизации фактором, определяющим скорость реакции, становится массоперенос водорода.

В обычных реакторах с орошаемым слоем (TBR) применяется значительный избыток газообразного водорода и крупные гранулы катализатора. Массоперенос водорода в основном происходит на поверхности гранул катализатора. Газообразный водород, проникающий внутрь катализатора, быстро расходуется и восполняется с меньшей скоростью, чем на поверхности катализатора. Следовательно, в слое катализатора существуют два разных участка: участок с низкой концентрацией водорода внутри катализатора и участок с высокой концентрацией водорода на поверхности катализатора. Кроме того, продолжительность реакции на том и другом участке сильно зависит от конкретного пути реакционной массы сквозь слой катализатора. Реакционный раствор, проникший внутрь крупной частицы, остается в ней значительно дольше, чем реакционный раствор, проходящий снаружи частицы. Сквозь слой насадки, содержащий крупнозернистые частицы, реакционный раствор может пройти множеством различных путей, что может привести к широкому распределению значений времени реакции. Эта изменчивость условий реакции приводит к недостаточно точному регулированию условий протекания реакции в производстве термочувствительных и сложных химических полуфабрикатов и конечных продуктов, например, в фармацевтической промышленности.

Преимуществом процесса согласно изобретению является то, что катализаторы с меньшим размером частиц приводят к увеличению соотношения площади поверхности и объема - как у катализатора, так и у пузырьков газообразного водорода, проходящих сквозь слой катализатора, что значительно увеличивает возможности регулирования массопереноса водорода.

Еще одним преимуществом реактора с насадкой, содержащей частицы меньшего размера, является предотвращение образования аэрозоля.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц катализатора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В одном из вариантов осуществления значение D50 частиц катализатора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения частиц катализатора составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5, более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9, более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку слоя катализатора.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц катализатора по размеру приближается к унимодальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления мелочь была удалена путем

просеивания.

Мелочь может представлять собой материал, мигрирующий внутри слоя насадки, что может привести к нестабильности и нежелательному росту обратного давления внутри реактора.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы катализатора являются, по существу, сферическими.

В другом варианте осуществления катализатор нанесен на носитель.

Что касается размера частиц катализатора, нанесенного на носитель, то частица катализатора в этом случае представляет собой частицу, содержащую материал носителя катализатора и сам катализатор.

Специалисту должно быть ясно, что материал носителя катализатора важен для гетерогенной каталитической гидрогенизации. Как было указано выше, катализатор может быть диспергирован на подходящем носителе, чтобы сделать каталитические наночастицы стабильными и придать им оптимальные характеристики, уменьшить количество используемого дорогостоящего металла и тем самым снизить общие затраты на катализатор. Кроме того, пористые материалы носителя могут обеспечить высокую дисперсность наночастиц катализатора, облегчить перенос электронов и тем самым способствовать повышению его каталитической активности.

Важную роль в скорости реакции, степени конверсии и образования продукта играют ограничения массопереноса, в том числе, в каталитических системах. В гомогенной каталитической реакции, в которой все вещества (реагенты, продукты и катализатор) находятся в одной фазе, эффект массопереноса между фазами пренебрежимо мал. В гетерогенной каталитической реакции катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Обычно катализатор находится в твердой фазе, а реагенты находятся в жидкой или газообразной фазе. Следовательно, скорость реакции в основном зависит от массопереноса или диффузии между этими фазами.

Безотносительно к какой-либо теории, реакция протекает, когда молекулы реагента контактируют с активными участками твердого катализатора, которые обычно расположены внутри пор катализатора. Каталитическая реакция протекает после того, как молекулы реагента продиффундируют сквозь слой жидкости, окружающий частицы катализатора (внешняя диффузия или пленочная диффузия), а затем сквозь поры проникнут внутрь частицы (внутренняя диффузия). Внутренняя диффузия молекул конкурирует с реакцией; в то же время внешний массоперенос зависит от толщины пленки жидкости и активности на внешнем слое. Следовательно, диффузии молекул препятствуют не только другие молекулы, но и физические преграды. Каталитическую реакцию можно представить в виде семи стадий, а именно: (1) диффузия реагентов из объемной фазы (пограничного слоя) к внешней поверхности частицы катализатора (пленочная диффузия или межфазная диффузия), (2) диффузия реагента из устьев пор внутрь пор катализатора непосредственно к внутренней каталитической поверхности, где происходит химическое превращение (внутрипоровая диффузия или диффузия внутри частицы), (3) адсорбция реагентов на внутренней каталитической поверхности, (4) протекание реакции на особых активных участках на поверхности катализатора, (5) десорбция продуктов с внутренней поверхности, (6) диффузия продуктов из внутренней части частицы катализатора в устье поры на внешней поверхности и (7) диффузия продуктов с внешней поверхности катализатора в объем жидкости (межфазная диффузия).

Поэтому морфология и размер пор выбранного материала носителя могут играть важную роль в стабильности и производительности гетерогенного катализатора.

Кроме того, физическая структура носителя катализатора обычно в значительной степени влияет на механические свойства слоя насадки, например, на его хрупкость.

Специалисту должно быть ясно, что нанесенные на подложку катализаторы можно получать с использованием способов, известных в данной области. Обычно используют два способа: способ пропитки и способ соосаждения. В способе пропитки суспензию твердого носителя обрабатывают раствором предкатализатора, а затем полученный материал активируют в условиях, в которых предкатализатор (например, соль металла) превращается в более активное соединение, например, в металл. По другому способу нанесенные на подложку катализаторы можно получать из гомогенного раствора путем соосаждения. Например, кислый раствор солей алюминия и предкатализатора обрабатывают основанием для осаждения смешанного гидроксида, который затем прокаливают.

Обычно носители весьма термостойки и выдерживают те условия, в которых проводят активацию предкатализаторов. Например, предкатализаторы могут подвергаться активации в потоке водорода при высоких температурах.

В другом варианте осуществления материалом носителя является глинозем, кремнезем, диоксид титана, цеолит, диатомовая земля, металлическая губка или пена.

В еще одном варианте осуществления материал носителя представляет собой глинозем.

Подходящим катализатором является металл, в том числе металл платиновой группы, в частности платина, палладий, родий или рутений; металл неплатиновой группы, в частности никель (такой как никель Ренея (Raney) и никель Урушибары (Urushibara)), железо или кобальт, а также их смесь, не ограни-

чиваясь ими.

Подходящим катализатором является металл платиновой группы на глиноземном носителе, в частности платина на глиноземном носителе или палладий на глиноземном носителе. В другом варианте осуществления объемный средний диаметр частиц катализатора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм, более предпочтительно менее 10 мкм.

В альтернативном варианте осуществления, в котором процесс согласно изобретению представляет собой гомогенную каталитическую гидрогенизацию, наполняющий материал является инертным.

В данном контексте "инертный" означает, что наполняющий материал не вступает в реакцию с исходным соединением, гомогенным катализатором или газообразным водородом и не является катализатором гидрогенизации.

Наполняющий материал с меньшим размером частиц приводит к уменьшению размера пузырьков газообразного водорода, проникающих сквозь слой насадки, что увеличивает площадь поверхности контакта газа и жидкости при том же объеме газообразного водорода, увеличивает массоперенос водорода и, следовательно, оказывает важное влияние на скорость реакции.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц инертного наполняющего материала внутри реактора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, более предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В одном из вариантов осуществления значение D50 инертного наполняющего материала внутри реактора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения инертного наполняющего материала в реакторе составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5, более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9, более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку слоя насадки.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц инертного наполняющего материала по размеру внутри реактора приближается к унимодальному распределению.

В другом варианте осуществления это распределение частиц по размеру приближается к логарифмически нормальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления мелочь была удалена путем просеивания.

Мелочь может мигрировать в слое насадки, что может привести к нестабильности слоя и нежелательному росту обратного давления в реакторе.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы являются, по существу, сферическими.

Подходящим гомогенным катализатором является катализатор Уилкинсона (Wilkinson) на основе родия, катализатор Крэбтри (Crabtree) на основе иридия, катализатор Ноёри (Noyori) (катализатор на основе Ru-BINAP (рутений-2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил) или катализатор "второго поколения", содержащий ядро из металлического рутения, хиральный дифосфиновый лиганд и хиральный диаминовый лиганд).

Преимуществом данного способа является то, что непрерывную гидрогенизацию можно проводить без использования микрореакторной технологии. Микрореакторы являются дорогостоящими, а при переходе к установке промышленного масштаба приходиться преодолевать значительные технические трудности, как было указано выше в отношении документа WO 2005/107936.

Микрореактором называют миниатюрный реактор (мини- или микрореактор) с характеристическим размером (шириной канала или пластины) в микронном или миллиметровом диапазоне (предпочтительно от 0,01 до 10,0 мм). Обычно характерной особенностью микрореактора является то, что по меньшей мере один из трех физических размеров реакционного пространства находится в диапазоне от 1 до 2000 мкм. Микрореакторы отличаются от других реакторов высокой удельной внутренней поверхностью переноса, коротким временем пребывания реагентов и высокими удельными значениями тепло- и массопереноса. Микрореактор, как правило, представляет собой микрореактор непрерывного действия, то есть микрореактор, пригодный для использования в непрерывном процессе. Микрореактор обычно содержит устройство, позволяющее реагентам (газообразным или жидким) проникать в микрореактор и непрерывно протекать через него. В этом устройстве реагенты контактируют друг с другом, что позволяет хими-

ческой реакции протекать в узком ограниченном пространстве, например в канале или зазоре между двумя пластинами. Один (в случае пластин) или два (в случае каналов или канавок) размера микрореактора выбираются таким образом, чтобы характеристические значения времени теплопереноса и/или массопереноса были очень малыми. При этом высокие скорости реакции и теплообмена удается держать под контролем. Тепло подводится или отводится теплоносителем, который не контактирует с реагентами или продуктами. Стенки микрореактора могут обладать каталитической активностью. На стенки можно наносить, помещать или осаждать (био)катализатор. Несколько микрореакторов можно размещать параллельно друг другу, чтобы образовывать "структурированный реактор", представляющий собой просто совокупность микрореакторов. Поступающие реагенты распределяются по микрореакторам с помощью манифольда или другой системы распределения. Каждый микрореактор может иметь зону смешивания для смешивания входящих реагентов и/или реакционной среды. Каждый микрореактор может содержать реакционную зону, время пребывания в которой позволяет реакционной среде подвергаться преобразованию в достаточной степени. Микрореактор может состоять или содержать несколько параллельных блоков (зон смешивания с реакционными зонами) для масштабирования и обеспечения достаточной производственной мощности. Таким образом, объем, в котором протекает реакция, зависит от диаметра и длины микрореактора, а в случае использования микрореактора - от размера и количества параллельных каналов. Объем микрореакторов или микрореакторов обычно составляет от 1 мл до 1 $м^3$, предпочтительно, от 10 мл до 50 л. Как правило, микрореактором считают реактор, имеющий канал с гидравлическим диаметром не более 20 мм. Подробный анализ и обзор микрореакторов и их расположения в структурированных реакторах представлен, например, в публикации: Jahnisch et al. -Angewandte Chemie, Vol. 116, pp. 410-451 (2004), включенной в данный документ посредством ссылки.

Гидрогенизацию обычно проводят при температуре от 20 до 250°C.

Водород можно вводить в реакционную смесь на стадии (iv) в молярном отношении от 0,9 до 10 мол.экв., предпочтительно от 0,9 до 6 мол.экв., рассчитанных на молярное количество исходного соединения, подвергаемого гидрогенизации. Соответственно водород можно вводить в реакционную смесь на стадии (iv) в молярном отношении от 0,9 до 5 стехиометрических молярных эквивалентов, предпочтительно от 0,9 до 3 стехиометрических молярных эквивалентов, более предпочтительно от 0,9 до 2 стехиометрических молярных эквивалентов, рассчитанных на молярное количество водорода, необходимое для протекания стехиометрической реакции гидрогенизации, и на молярное количество исходного соединения, подвергаемого гидрогенизации.

Гидрогенизацию предпочтительно проводят при давлении в вышеуказанном диапазоне.

Для гидрогенизации исходного соединения надлежащим образом его реакцию с водородом проводят при скорости потока 0,1-10000 г/мин, предпочтительно при скорости потока 1-1000 г/мин, более предпочтительно при скорости потока 10-1000 г/мин.

В одном из вариантов осуществления подачу газообразного водорода регулируют таким образом, чтобы при протекании гидрогенизации в реакторе с насадкой достичь на стадии (iv) заранее заданного повышения температуры жидкой композиции. Преимущество такого режима гидрогенизации заключается в том, что температура жидкой композиции поддерживается в заранее заданном диапазоне.

В одном из вариантов осуществления, в котором реагирующая жидкая композиция подвергается частичной гидрогенизации, процесс согласно изобретению после стадии (v) (т.е. после подачи частично гидрогенизированной жидкой композиции в теплообменник для ее охлаждения до заранее заданной температуры) включает в себя также следующие стадии:

(а) подача частично гидрогенизированной жидкой композиции во второй реактор гидрогенизации с насадкой для проведения дальнейшей гидрогенизации;

(б) подача гидрогенизированной жидкой композиции во второй теплообменник для ее охлаждения до второй заранее заданной температуры.

В одном из вариантов осуществления подачу газообразного водорода регулируют таким образом, чтобы во втором реакторе с насадкой достичь заранее заданного повышения температуры жидкой композиции. Преимущество такого режима гидрогенизации заключается в том, что температура жидкой композиции поддерживается в заранее заданном диапазоне.

Следовательно, в процессе непрерывной гидрогенизации согласно изобретению может использоваться несколько отдельных стадий гидрогенизации для точного управления температурой реакции. Специалисту должно быть ясно, что стадии (а) и (б) могут повторяться в качестве итерационных стадий в следующем виде:

(а) подача частично гидрогенизированной жидкой композиции в n-ый реактор гидрогенизации с насадкой для проведения дальнейшей гидрогенизации;

(б) подача гидрогенизированной жидкой композиции в n-ый теплообменник для охлаждения до n-ой заранее заданной температуры.

В одном из вариантов осуществления подача газообразного водорода регулируется таким образом, чтобы при протекании гидрогенизации в n-ом реакторе с насадкой достичь заранее заданного повышения температуры жидкой композиции. Преимущество такого режима гидрогенизации заключается в том, что температура жидкой композиции поддерживается в заранее заданном диапазоне.

В другом аспекте изобретения реализована проточная гидрогенизационная установка для проведения гидрогенизации, содержащая теплообменник, смесительный сосуд, один или более реакторов гидрогенизации, регулятор обратного давления, источник водорода и регулятор массового расхода;

при этом

смесительный сосуд имеет один или более впускных патрубков, каждый из которых предназначен для подачи жидкости и/или водорода от источника водорода, и выпускной патрубок, сообщающийся с одним или более реакторами гидрогенизации;

регулятор массового расхода расположен ниже по потоку от источника водорода выше по потоку от смесительного сосуда;

каждый реактор гидрогенизации имеет впускной патрубок, сообщающийся со смесительным сосудом, и выпускной патрубок;

каждый реактор гидрогенизации представляет собой реактор с насадкой;

теплообменник расположен ниже по потоку от одного или более реакторов гидрогенизации и выше по потоку от регулятора обратного давления.

Соответственно, установка согласно изобретению представляет собой проточную гидрогенизационную установку для проведения жидкофазной гидрогенизации.

В данном контексте "жидкофазная гидрогенизация" означает, что подвергаемое гидрогенизации исходное соединение содержится в жидкой композиции, которая остается в жидкой фазе во время гидрогенизации в одном или более реакторах гидрогенизации. Специалисту должно быть ясно, что в одном или более реакторах гидрогенизации присутствует смесь жидкой композиции и газообразного водорода.

В данном контексте "регулятор обратного давления" означает устройство, ограничивающее и точно регулирующее давление газа или жидкости перед ним.

В данном контексте "регулятор массового расхода" означает устройство, измеряющее и регулирующее поток жидкостей и газов, в частности, водорода. Регулятор массового расхода предназначен и откалиброван для регулирования потока определенной жидкости или определенного газа в определенном диапазоне скоростей потока.

Преимущество описанной конструкции заключается в том, что она обеспечивает постоянный приток газообразного водорода и тем самым обеспечивает постоянное наличие газообразного водорода в надлежащей концентрации.

Специалисту должно быть ясно, что важно регулировать концентрацию водорода, чтобы не допускать частичной гидрогенизации и/или образования нежелательных побочных продуктов.

В одном из вариантов осуществления установка содержит также резервуар для жидкости, сообщающийся с впускным патрубком смесительного сосуда, предназначенным для приема жидкости.

Специалисту должно быть ясно, что в системе необходимо создать разность давлений, чтобы обеспечить поток текучей среды. В одном из вариантов осуществления устройство содержит также насос выше по потоку от смесительного сосуда для подачи жидкости в смесительный сосуд через впускной патрубок для жидкости. В альтернативном варианте осуществления устройство содержит также резервуар для жидкости, и в этом резервуаре создается гидравлическое давление. В другом альтернативном варианте осуществления давление в системе может создаваться гравитационной силой, действующей на жидкость.

Специалисту в данной области должно быть ясно, что в одном из вариантов осуществления смесительный сосуд содержит один впускной патрубок, предназначенный для подачи жидкости и водорода от источника водорода. В альтернативном варианте осуществления смесительный сосуд содержит первый впускной патрубок, предназначенный для подачи жидкости, и второй впускной патрубок, сообщающийся с источником водорода.

В одном из вариантов осуществления смесительный сосуд содержит инертный наполняющий материал.

Инертный наполняющий материал способствует смешиванию жидкой композиции с газообразным водородом для более точного управления стехиометрическим составом смеси. Наполняющий материал с малым размером частиц приводит к образованию мелко диспергированных пузырьков газообразного водорода и, следовательно, способствует однородности смеси жидкой композиции и газообразного водорода.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц инертного наполняющего материала в смесительном сосуде составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В одном из вариантов осуществления значение D50 инертного наполняющего материала в смесительном сосуде составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно, менее 30 мкм, более предпочтительно, менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения инертного наполняющего материала в смесительном сосуде составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5,

более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9. более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку инертного наполняющего материала.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц инертного наполняющего материала по размеру внутри смесительного сосуда приближается к унимодальному распределению.

В другом варианте осуществления это распределение частиц по размеру приближается к логарифмически нормальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления мелочь была удалена путем просеивания.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы являются, по существу, сферическими.

Соответственно установка содержит нагреватель для жидкости. Опционально этот нагреватель нагревает жидкость и газообразный водород.

В одном из вариантов осуществления смесительный сосуд содержит нагреватель для обеспечения нагрева в процессе смешивания.

В одном из вариантов осуществления смесительный сосуд содержит нагреватель, предназначенный для того, чтобы подводить тепло в смесительный сосуд при запуске процесса гидрогенизации до тех пор, пока не будет достигнута заранее заданная температура смеси. Предварительное нагревание смесительного сосуда имеет преимущество - оно уменьшает продолжительность выхода на установившийся режим работы после запуска процесса.

В другом варианте осуществления установка содержит нагреватель, расположенный выше по потоку от смесительного сосуда.

В одном из вариантов осуществления установка содержит также трубное соединение с двумя впускными патрубками и выпускным патрубком, расположенный после смесительного сосуда перед одним или более реакторами гидрогенизации; один впускной патрубок сообщается с выпускным патрубком смесительного сосуда, а второй впускной патрубок предназначен для подачи второй жидкости; выпускной патрубок сообщается с реактором гидрогенизации или с каждым из нескольких реакторов гидрогенизации.

В другом варианте осуществления установка содержит насос, расположенный выше по потоку от трубного соединения, для подачи второй жидкости в трубное соединение через впускной патрубок, предназначенный для подачи второй жидкости.

Соответственно установка содержит также резервуар для жидкости, сообщающийся с впускным патрубком, предназначенным для приема второй жидкости.

Возможна ситуация, когда в процессе использования смесь жидкой композиции и растворенного водорода, полученную при заранее заданной температуре, охлаждают после смешивания перед тем, как подавать смесь жидкой композиции и растворенного водорода в реактор гидрогенизации с насадкой для осуществления гидрогенизации. Соответственно в одном из вариантов осуществления установка содержит также предреакторный теплообменник, расположенный между выпускным патрубком смесительного сосуда и одним или более реакторами гидрогенизации и сообщающийся с ними.

Соответственно, предреакторный теплообменник подключен к одному или более реакторам гидрогенизации через одну или более труб, заполненных инертным материалом. Как было указано выше, растворимость газообразного водорода в жидкости обычно увеличивается при повышении температуры. Охлаждение смеси жидкой композиции и водорода в предреакторном теплообменнике может привести к образованию пузырьков газообразного водорода. Инертный наполняющий материал с малым размером частиц приводит к формированию мелко диспергированных пузырьков газообразного водорода и, следовательно, способствует сохранению однородности смеси жидкой композиции и газообразного водорода и тем самым способствует сохранению соотношения компонентов.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц инертного наполняющего материала внутри трубы составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В одном из вариантов осуществления значение D50 инертного наполняющего материала внутри трубы составляет менее 5000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, предпочтительно менее 500 мкм, предпочтительно менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более

предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения инертного наполняющего материала внутри трубы составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5, более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9, более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку инертного наполняющего материала.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц инертного наполняющего материала по размеру внутри трубы приближается к унимодальному распределению.

В другом варианте осуществления это распределение частиц по размеру приближается к логарифмически нормальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления мелочь была удалена путем просеивания.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы являются по существу сферическими.

В одном из вариантов осуществления каждый реактор гидрогенизации с насадкой представляет собой адиабатический реактор.

В одном из вариантов осуществления каждый реактор гидрогенизации представляет собой жидкофазный реактор гидрогенизации.

В данном контексте "жидкофазный реактор гидрогенизации" означает реактор гидрогенизации, в котором подвергаемое гидрогенизации исходное соединение содержится в жидкой композиции, остающейся в жидкой фазе во время гидрогенизации. Специалисту должно быть ясно, что в таком реакторе гидрогенизации присутствует смесь жидкой композиции и газообразного водорода.

В одном из вариантов осуществления каждый реактор гидрогенизации с насадкой изолирован, чтобы предотвратить потерю тепла в окружающую среду.

В одном из вариантов осуществления в каждый реактор гидрогенизации с насадкой подводят тепло, чтобы компенсировать потерю тепла из реактора в окружающую среду. В другом варианте осуществления тепло подводят в реактор гидрогенизации с насадкой путем теплопередачи от текучей среды с низким коэффициентом теплопередачи, в частности от газа, чтобы компенсировать потерю тепла из реактора в окружающую среду.

В одном из вариантов осуществления каждый реактор гидрогенизации с насадкой содержит нагреватель.

В другом варианте осуществления каждый реактор гидрогенизации содержит нагреватель для того, чтобы можно было подводить тепло в один или более реакторов с насадкой при запуске процесса до тех пор, пока не будет достигнута заранее заданная температура гидрогенизации в каждом реакторе. Предварительный нагрев одного или более реакторов гидрогенизации с насадкой дает преимущество - он уменьшает продолжительность выхода на установившийся режим работы после запуска процесса согласно изобретению.

В одном из вариантов осуществления, в котором установка пригодна для гетерогенной каталитической гидрогенизации, реактор гидрогенизации с насадкой содержит слой частиц катализатора.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц катализатора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В одном из вариантов осуществления значение D50 частиц катализатора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения частиц катализатора составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5, более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9, более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку слоя катализатора.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц катализатора по размеру приближается к унимодальному распределению.

В другом варианте осуществления это распределение частиц по размеру приближается к логарифмически нормальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления мелочь была удалена путем просеивания.

В еще одном варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы катализатора являются, по существу, сферическими.

В другом варианте катализатор нанесен на носитель.

В еще одном варианте осуществления материалом носителя является глинозем, кремнезем, диоксид титана, цеолит, диатомовая земля, металлическая губка или пена.

В еще одном варианте осуществления материал носителя представляет собой глинозем.

Подходящим катализатором является металл, в том числе металл платиновой группы, в частности платина, палладий, родий или рутений; металл неплатиновой группы, в частности никель (такой как никель Ренея и никель Урушибары), железо или кобальт, или их смесь, не ограничиваясь ними.

Подходящим катализатором является металл платиновой группы на глиноземном носителе, в частности платина на глиноземном носителе или палладий на глиноземном носителе. В другом варианте осуществления объемный средний диаметр частиц катализатора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм, более предпочтительно менее 10 мкм.

В альтернативном варианте осуществления, в котором установка пригодна для гомогенной каталитической гидрогенизации, реактор гидрогенизации с насадкой содержит слой насадки из инертных частиц. В другом варианте осуществления установка дополнительно содержит гомогенный катализатор.

В одном из вариантов осуществления объемный средний диаметр частиц инертного наполняющего материала внутри реактора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В одном из вариантов осуществления значение D50 инертного наполняющего материала внутри реактора составляет менее 100 мкм, предпочтительно менее 75 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, более предпочтительно менее 30 мкм, более предпочтительно менее 20 мкм.

В другом варианте осуществления размах распределения инертного наполняющего материала в реакторе составляет менее 2, предпочтительно менее 1,75, более предпочтительно менее 1,5, более предпочтительно менее 1,25, более предпочтительно менее 1, более предпочтительно менее 0,9, более предпочтительно менее 0,8, более предпочтительно менее 0,75.

Однородность частиц по размеру обеспечивает более эффективную укладку слоя.

В одном из вариантов осуществления распределение частиц инертного наполняющего материала по размеру внутри реактора приближается к унимодальному распределению.

В другом варианте осуществления это распределение частиц по размеру приближается к логарифмически нормальному распределению.

В одном из вариантов осуществления частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру, были удалены.

В другом варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр меньше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "мелочью"). В еще одном варианте осуществления "мелочь" были удалены путем просеивания.

В дополнительном варианте осуществления были удалены избыточные частицы, выходящие за пределы распределения частиц по размеру из-за того, что их диаметр больше, чем у распределения частиц по размеру (далее они названы "отсевом"). В еще одном варианте осуществления отсев был удален путем просеивания.

В одном из вариантов осуществления частицы являются, по существу, сферическими.

Специалисту должно быть ясно, что в системе с насадкой, содержащей частицы с объемным средним диаметром менее 100 мкм, при многократном использовании может наблюдаться смещение частиц, сопровождающееся образованием в слое таких дефектов, как трещины, которые снижают эффективность действия реактора гидрогенизации.

Соответственно установка согласно изобретению может содержать также газовый сосуд, сообщающийся с каждым реактором гидрогенизации через клапан. Преимущество такой установки заключается в том, что используя регулируемый перепад давлений, можно перераспределять частицы для устранения трещин в слое. В этом варианте осуществления реактор гидрогенизации продувают смесью жидкого растворителя и растворенного газообразного водорода при повышенном давлении. Газовый сосуд содержит инертный газ, такой как азот или аргон, при стандартной температуре и давлении. Открывание

клапана на газовом сосуде приводит к резкому, но контролируемому падению давления в реакторе гидрогенизации и внезапному выбросу газообразного водорода и жидкости из слоя. Это явление декомпрессии создает внутри слоя силы, способные привести к перераспределению частиц.

В одном из вариантов осуществления установка согласно изобретению содержит не менее двух реакторов гидрогенизации, каждый из которых расположен между выпускным патрубком смесительного сосуда и теплообменником и сообщается с ними.

В другом варианте осуществления установка согласно изобретению содержит не менее двух реакторов гидрогенизации и между первым и вторым реакторами гидрогенизации содержит сообщающийся с ними дополнительный теплообменник.

Специалисту должно быть ясно, что газообразный водород можно получать in situ должным образом. Соответственно источник водорода может представлять собой генератор водорода.

Соответственно газообразный водород находится под повышенным давлением. Следовательно, установка может содержать также компрессор для водорода.

В одном из вариантов осуществления установка содержит также сосуд с водородом.

В одном из вариантов осуществления компрессор для водорода представляет собой электрохимический компрессор для водорода. Электрохимический компрессор для водорода представляет собой компрессор для водорода, в котором водород подают к аноду, а сжатый водород собирают на катоде. Многоступенчатый электрохимический компрессор для водорода содержит последовательно включенные сборки мембрана-электрод (MEA, membrane-electrode assembly), разделенные протонообменными мембранами (PEM, proton exchange membrane), для достижения более высоких давлений. Когда ток проходит через сборку MEA, на аноде генерируются протоны и электроны. Протоны электрохимически проходят сквозь мембрану к катоду, после чего они рекомбинируют на катоде с образованием водорода при повышенном давлении.

Преимущество электрохимического компрессора для водорода заключается в том, что при необходимости можно генерировать постоянный стабильный поток газообразного водорода высокого давления без использования сосуда высокого давления для водорода. Специалисту должно быть ясно, что хранение водорода под высоким давлением создает значительные технические сложности и проблемы безопасности.

Соответственно установка содержит одноходовой клапан, расположенный ниже по потоку от источника водорода и выше по потоку от смесительного сосуда.

В другом варианте осуществления установка содержит на линии подачи водорода регулятор давления и одноходовой клапан, пропускающий поток водорода, когда давление выше по потоку от клапана больше давления ниже по потоку от клапана, причем регулятор давления на линии подачи водорода содержит трехходовой клапан и выхлопной патрубок, так что (i) когда трехходовой клапан находится в закрытом положении, избыток водорода выходит через выхлопной патрубок, а (ii) когда трехходовой клапан находится в открытом положении, то давление водорода выше по потоку от одноходового клапана увеличивается, что заставляет одноходовой клапан открыться и обеспечивает подачу водорода в смесительный сосуд.

Регулятор давления на линии подачи водорода снабжен сбросом для предотвращения нарастания давления выше по потоку от него, чтобы при открывании трехходового клапана для подачи водорода через одноходовой клапан в смесительный сосуд внезапный скачек давления водорода не проник в смесительный сосуд. Как было указано выше, весьма желательно строго регулировать подачу водорода, чтобы управлять ходом высоко экзотермической реакции гидрогенизации.

В одном из вариантов осуществления установка содержит также датчики температуры, расположенные на впускном и выпускном патрубках каждого реактора гидрогенизации, чтобы измерять температуру жидкой композиции в процессе использования.

Соответственно установка содержит также контроллер, связанный с датчиками температуры.

Соответственно контроллер связан с регулятором массового расхода.

Соответственно в том случае, когда установка содержит одноходовой клапан и регулятор давления водорода, одноходовой клапан и регулятор давления водорода связаны с контроллером.

В другом варианте осуществления, в котором установка содержит насос, насос связан с контроллером.

Соответственно контроллер связан с датчиками температуры и регулятором массового расхода для регулирования подачи газообразного водорода таким образом, чтобы обеспечить заранее заданное повышение температуры жидкой композиции в результате гидрогенизации в каждом используемом реакторе.

Следует понимать, что термины "вариант осуществления" и "вариант осуществления изобретения" следует считать относящимися к любому описанному здесь варианту осуществления или аспекту изобретения. Следовательно, следует понимать, что признаки конкретных вариантов осуществления могут быть объединены с одним или более другими описанными здесь конкретными признаками или могут быть объединены с любым описанным здесь аспектом или вариантом осуществления изобретения. Все такие комбинации признаков считаются входящими в объем изобретения, определяемый формулой изобрете-

ния.

Краткое описание графических материалов

Далее в качестве примера описан один из вариантов осуществления изобретения со ссылкой на приложенный чертеж, который представляет собой блок-схему проточной установки гидрогенизации, предназначенной для выполнения гидрогенизации в соответствии с изобретением.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Во избежание сомнений следует отметить, что специалисту должно быть ясно, что в данном описании термины "выше по потоку" и "ниже по потоку" относятся к положению элементов установки при обычном режиме работы согласно технологическому процессу.

Проточная установка 1 гидрогенизации в соответствии с изобретением показана на фиг. 1.

Проточная установка 1 гидрогенизации содержит источник водорода 20, модуль 30 сжатия водорода, систему 40 подачи водорода, модуль 50 подачи жидкости, смесительный модуль 60, модуль 70 гидрогенизации и регулятор 80 обратного давления. Источник 20 водорода сообщается с модулем 30 сжатия водорода; модуль 30 сжатия водорода сообщается с модулем 40 подачи водорода; модуль 40 подачи водорода и модуль 50 подачи жидкости сообщаются со смесительным модулем 60, а смесительный модуль 60 сообщается с модулем 70 гидрогенизации; модуль 70 гидрогенизации сообщается с регулятором 80 обратного давления.

Модуль 30 сжатия водорода содержит компрессор 31 для водорода и сосуд 32 для водорода. Давлением, под которым подают водород в компрессор 31, управляют регулятором давления водорода 33. Давлением, под которым подают водород из сосуда 32, управляют регулятором 34 давления. Поток водорода регулируют одноходовым клапаном 35.

Система 40 подачи водорода содержит регулятор 43 массового расхода и одноходовой клапан 44 и сообщается с сосудом 32 для водорода и смесительным модулем 60. Одноходовой клапан 44 пропускает газообразный водород, когда давление выше по потоку от клапана больше давления ниже по потоку от клапана. Как было указано выше, весьма желательно строго контролировать подачу водорода, чтобы управлять ходом высоко экзотермической реакции гидрогенизации и ограничивать образование чрезмерно восстановленных примесей.

Модуль 50 подачи жидкости содержит резервуар 51 для жидкости, насос 52 и гаситель 53 гидроударов для обеспечения непрерывной подачи стабильного потока жидкости.

Смесительный модуль 60 содержит нагреватель 61 и смесительный сосуд 62, в котором происходит смешивание. Смесительный сосуд 62 содержит инертный наполняющий материал, в котором средний диаметр частиц наполняющего материала составляет менее 100 мкм.

Модуль 70 гидрогенизации содержит реактор 71 гидрогенизации с насадкой и теплообменник 72.

Реактор 71 гидрогенизации имеет слой насадки, содержащий частицы катализатора (не показанные на чертеже), в котором объемный средний диаметр частиц катализатора составляет менее 100 мкм. Например, катализатор может представлять собой платину на носителе из глинозема, где значение D50 частиц катализатора составляет 70 мкм, D10 составляет 45 мкм, D90 составляет 110 мкм.

Модуль 70 гидрогенизации содержит также две термопары 73 (не показаны на чертеже), расположенные на впускном и выпускном патрубках реактора 71 гидрогенизации, для измерения температуры жидкой композиции в процессе использования.

Насос 52 перекачивает жидкую композицию, содержащую исходное соединение, из резервуара 51 для жидкости в нагреватель 61, где она нагревается до заранее заданной температуры смешивания, например 200°C, с газообразным водородом, подаваемым через систему подачи водорода, и поступает в смесительный сосуд 62. Затем смесь жидкой композиции и водорода подают в реактор 71 гидрогенизации с насадкой для осуществления гидрогенизации. Подачу газообразного водорода регулируют таким образом, чтобы при протекании гидрогенизации достичь заранее заданного повышения температуры жидкой композиции, например, от 150 до 170°C, которое измеряют термопарами 73 в процессе использования. Затем гидрогенизированную жидкую композицию подают в теплообменник 72 для охлаждения до заранее заданной температуры, например 40°C. Затем гидрогенизированную жидкую композицию выпускают через клапан регулятора 80 обратного давления перед ее сбором.

Специалисту должно быть ясно, что к варианту осуществления, описанному выше, могут быть подключены дополнительные реакторы гидрогенизации. Если частично гидрогенизированную жидкую композицию подвергают реакции в следующем реакторе гидрогенизации, а затем охлаждают в следующем теплообменнике, то теоретически можно добавлять любое количество реакторов гидрогенизации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Установка гидрогенизации проточного типа для проведения гидрогенизации, содержащая теплообменник, смесительный сосуд, один или более реакторов гидрогенизации, регулятор обратного давления, источник водорода и регулятор массового расхода, в которой

смесительный сосуд имеет один или более впускных патрубков, каждый из которых предназначен для подачи жидкости и/или водорода от источника водорода, и выпускной патрубок, сообщающийся с

одним или более реакторами гидрогенизации;

регулятор массового расхода расположен ниже по потоку от источника водорода и выше по потоку от смесительного сосуда;

каждый реактор гидрогенизации имеет впускной патрубок, сообщающийся со смесительным сосудом, и выпускной патрубок;

каждый реактор гидрогенизации представляет собой реактор с насадкой;

при этом теплообменник расположен ниже по потоку от одного или более реакторов гидрогенизации и выше по потоку от регулятора обратного давления.

2. Установка по п.1, дополнительно содержащая насос, расположенный выше по потоку от смесительного сосуда, для подачи жидкости в смесительный сосуд через впускной патрубок или через один из нескольких впускных патрубков.

3. Установка по п.1 или 2, в которой смесительный сосуд содержит инертный наполняющий материал и/или нагреватель для обеспечения нагрева.

4. Установка по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая нагреватель, расположенный выше по потоку от смесительного сосуда.

5. Установка по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая трубное соединение, имеющее два впускных патрубка и выпускной патрубок и расположенное ниже по потоку от смесительного сосуда и выше по потоку от одного или более реакторов гидрогенизации; при этом один впускной патрубок сообщается с выпускным патрубком смесительного сосуда, второй впускной патрубок предназначен для подачи второй жидкости, а выпускной патрубок сообщается с одним или более реакторами гидрогенизации, необязательно дополнительно содержащая насос, расположенный выше по потоку от трубного соединения и предназначенный для подачи второй жидкости в трубное соединение через впускной патрубок, предназначенный для подачи второй жидкости, и/или, необязательно, дополнительно содержащая резервуар для жидкости, сообщающийся с впускным патрубком, предназначенным для подачи второй жидкости.

6. Установка по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая предреакторный теплообменник, расположенный между выпускным патрубком смесительного сосуда и одним или более реакторами гидрогенизации и сообщающийся с ними, в которой, необязательно, предреакторный теплообменник соединен с одним или более реакторами гидрогенизации одной или более трубами, наполненными инертным материалом.

7. Установка по любому из предыдущих пунктов, в которой каждый реактор гидрогенизации является адиабатическим реактором и/или в которой каждый реактор гидрогенизации является жидкофазным реактором гидрогенизации.

8. Установка по любому из предыдущих пунктов, в которой каждый реактор гидрогенизации имеет слой насадки, содержащий частицы катализатора, в которой, необязательно, значение D50 частиц катализатора составляет менее 100 мкм, необязательно, менее 50 мкм, и/или в которой, необязательно, размах распределения составляет менее 1; или в которой каждый реактор гидрогенизации с насадкой имеет слой насадки, представляющей собой инертные частицы, в которой, необязательно, значение D50 инертных частиц составляет менее 100 мкм, необязательно, менее 50 мкм, и/или в которой, необязательно, размах распределения составляет менее 1.

9. Установка по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая компрессор для водорода.

10. Установка по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая датчики температуры, расположенные на впускном патрубке и выпускном патрубке каждого реактора гидрогенизации, для измерения температуры жидкой композиции в процессе использования.

11. Установка по любому из предыдущих пунктов, содержащая два или более реакторов гидрогенизации, каждый из которых расположен между выпускным патрубком смесительного сосуда и теплообменником и сообщается с ними, в которой, необязательно, два или более реакторов гидрогенизации включают первый реактор гидрогенизации и второй реактор гидрогенизации и которая, необязательно, дополнительно содержит теплообменник, расположенный между первым и вторым реакторами гидрогенизации и сообщающийся с ними.

12. Способ непрерывной гидрогенизации, включающий:

(i) смешивание жидкой композиции с газообразным водородом, подаваемым при постоянной скорости потока, обеспечиваемой регулятором массового расхода, в смесительном сосуде;

(ii) подачу смеси жидкой композиции и водорода в реактор гидрогенизации с насадкой для проведения гидрогенизации;

(iii) подачу прореагировавшей жидкой композиции в теплообменник для охлаждения до заранее заданной температуры и поддержание при постоянном давлении, обеспечиваемом регулятором обратного давления, расположенным ниже по потоку от теплообменника.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий стадию подачи жидкой композиции в нагреватель для нагревания до заранее заданной температуры смешивания до стадии (i) и/или в котором стадия (i) включает нагревание и смешивание жидкой композиции с газообразным водородом в смесительном со-

суде при заранее заданной температуре смешивания.

14. Способ по п.12 или 13, в котором смесительный сосуд содержит инертный наполняющий материал.

15. Способ по любому из пп.12-14, дополнительно включающий подачу смеси жидкой композиции и водорода при заранее заданной температуре смешивания после стадии (i) в предреакторный теплообменник для охлаждения до заранее заданной температуры реакции перед подачей смеси жидкой композиции и растворенного водорода в реактор гидрогенизации с насадкой для проведения гидрогенизации на стадии (ii), в котором, необязательно, смесь жидкой композиции и водорода подают из предреакторного теплообменника в реактор гидрогенизации с насадкой по трубе, наполненной инертным материалом.

16. Способ по любому из пп.12-15, в котором жидкая композиция содержит исходное соединение, подвергаемое гидрогенизации, или дополнительно включающий добавление второй жидкой композиции, содержащей исходное соединение, подвергаемое гидрогенизации, в смесь жидкой композиции и растворенного водорода после стадии (i) до стадии (ii).

17. Способ по любому из пп.12-16, в котором газообразный водород сжимают до давления более 100 бар.

18. Способ по любому из пп.12-17, в котором гидрогенизацию проводят на стадии (ii) в присутствии катализатора.

19. Способ по любому из пп.12-18, в котором реактор гидрогенизации с насадкой содержит слой насадки, представляющей собой частицы катализатора, в котором, необязательно, значение D50 частиц катализатора составляет менее 100 мкм, необязательно, менее 50 мкм, и/или в котором, необязательно, размах распределения составляет менее 1; или в котором реактор гидрогенизации с насадкой содержит слой насадки, представляющей собой инертные частицы, в котором, необязательно, значение D50 инертных частиц составляет менее 100 мкм, необязательно, менее 50 мкм, и/или в котором, необязательно, размах распределения составляет менее 1.

20. Способ по любому из пп.12-19, в котором температура и давление в реакторе гидрогенизации с насадкой для гидрогенизации на стадии (ii) имеют такие значения, чтобы жидкая композиция оставалась в жидкой фазе, и/или в котором гидрогенизация на стадии (ii) представляет собой адиабатический процесс, и/или в котором подачу газообразного водорода регулируют таким образом, чтобы в результате гидрогенизации в реакторе с насадкой достичь заранее заданного повышения температуры жидкой композиции.

