



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2000 00568**

(22) Data de depozit: **01.06.2000**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2007** BOPI nr. 1/2007

(30) Prioritate:

**02.06.1999 DE 199 25 384.6**

(73) Titular:

• **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH,**  
**PAUL-BAUMANN-STRASSE 1, 45772**  
**MARL, DE**

(72) Inventatori:

• **WIESE KLAUS DIETHER,**  
**TUCHMACHERWEG 8, 45721, HALTERN,**  
**DE;**  
• **PROTZMANN GUIDO, LIPPER WEG 195,**  
**45772, MARL, DE;**

• **KOCH JURGEN, ROHRKESWEG 3,**  
**45721, HALTERN, DE;**  
• **ROTTGER DIRK, WESTERHOLTER WEG**  
**67, 45657, RECKLINGHAUSEN, DE;**  
• **TROCHA MARTIN, LEINESTRABE 10,**  
**45136, ESSEN, DE**

(74) Mandatar:

**PATENTMARK S.R.L.,**  
**STR. DR. N. TURNESCU, NR. 2,**  
**SECTOR 5, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**EP 0984242**

(54) **PROCEDEU PENTRU HIDROFORMILAREA OLEFINELOR,**  
**ÎNTR-UN REACTOR TUBULAR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru hidroformilarea catalitică, într-un reactor tubular, a olefinelor conținând între 2 și 25 atomi de carbon. Catalizatorul este conținut în faza continuă, iar faza dispersă conține cel puțin una din materiile prime, factorul B de încărcare, al

reactorului tubular, fiind cuprins între 8,06 și 14,26.

Revendicări: 9

Figuri: 1



# RO 121180 B1

1           Invenția se referă la un procedeu pentru hidroformilarea catalitică a olefinelor într-un  
reactor tubular. Prin acest procedeu, se urmărește obținerea de aldehide prin transformarea  
3           legăturilor olefinice nesaturate cu hidrogen și monoxid de carbon, în prezența unui cataliza-  
tor.

5           Aldehidele se utilizează la sinteza multor compuși organici. Producții lor secundari  
directe sunt alcoolii și acizii carboxilici, folosiți la scară industrială. Alcoolii obținuți din alde-  
7           hide își găsesc utilizarea, printre altele, drept solvenți și ca intermediari, pentru obținerea de  
emolienți și de detergenți.

9           Este cunoscut faptul că, prin reacția olefinelor cu monoxid de carbon și hidrogen, se  
produc aldehide și alcooli.

11          Reacția este catalizată de hidruri carbonilmetalice, conținând, de preferință, metale  
din grupa a VIII-a a sistemului periodic. Pe lângă cobalt, care are o utilizare tehnică pe scară  
13          largă ca metal catalizator, în ultimul timp și importanța rodului a crescut. Spre deosebire de  
cobalt, rodiul permite desfășurarea reacției la presiune mai mică. Hidrogenarea olefinelor în  
15          hidrocarburi saturate este în mod clar mai mică, la utilizarea catalizatorilor cu rodiu decât la  
utilizarea catalizatorilor cu cobalt.

17          La procedeul desfășurat în tehnică, catalizatorul cu rodiu se formează în timpul pro-  
cedeuului, dintr-un precursor catalitic, gaz de sinteză, și în cazul de față, liganzi având acțiune  
19          modificatoare.

21          În cazul utilizării catalizatorilor modificați, în amestecul de reacție, liganzii modificali  
se pot afla în exces. Drept liganzi care s-au dovedit a fi oportuni în mod particular, sunt în  
23          special fosfinele terțiare sau fosfații. Utilizarea acestora permite scăderea presiunii de reacție  
la valori sub 300 bari.

25          La acest procedeu, problemele sunt legate de separarea produșilor de reacție și recu-  
perarea catalizatorilor care sunt omogen dizolvați în produsul de reacție. În general, în acest  
scop, produsul de reacție este îndepărtat din amestecul de reacție, prin distilare.

27          În practică, această cale, din cauza sensibilității termice a catalizatorului sau a produ-  
selor formate, se poate utiliza doar la hidroformilarea olefinelor cu număr mic de atomi de  
29          carbon, de până la 5 atomi în moleculă.

31          Pe scară largă, în tehnică, sunt preparate aldehide de tip C4 și C5, de exemplu, con-  
form **DE 3234701** sau **2715685**. În ultimul procedeu amintit, catalizatorul este dizolvat în faza  
33          organică, constituită din produs și substanțe cu temperatură ridicată de fierbere (obținute din  
produs). În acest amestec se introduc olefina și gazul de sinteză.

35          Produsul este scos din reactor, împreună cu gazul de sinteză și separat într-o  
variantă mai nouă, sub formă de lichid. Deoarece randamentul catalizatorului scade încet,  
37          trebuie permanent separată o parte a acestuia, împreună cu substanțele cu temperatură ridi-  
cată de fierbere și înlocuită cu o cantitate echivalentă. Din cauza prețului ridicat al rodiului,  
recuperarea acestuia din fluxul de separare este esențială. Procesul de transformare este  
39          complex și încarcă astfel procedeul.

41          Conform **DE 3234701**, acest dezavantaj este depășit prin dizolvarea catalizatorului  
în apă. Solubilizarea în apă a catalizatorului de rodiu utilizat se obține prin folosirea de triaril-  
fosfine trisulfonate drept liganzi. Olefina și gazul de sinteză sunt introduse în faza apoasă.

43          Produsul rezultat din reacție formează o a doua fază lichidă. Fazele lichide sunt sepa-  
rate în afara reactorului și catalizatorul separat este reintrodus în reactor.

45          Din punct de vedere tehnic, la ambele procedee amintite, este vorba de reacții multi-  
fazice.

47          Prin reacții multifazice, se înțeleg reacțiile care se desfășoară prin asocierea a două  
sau mai multe faze fluide, care nu se pot combina sau care se amestecă doar parțial. Acest  
49          lucru se referă de exemplu la reacțiile dintre o fază gazoasă și una lichidă (gl), dintre două  
faze lichide nemiscibile sau care prezintă un gol de miscibilitate (ll), și reacții la care participă  
51          două faze lichide nemiscibile sau parțial miscibile și o fază gazoasă (gll).

# RO 121180 B1

Este posibilă și utilizarea altor faze fluide, de exemplu, faze supercritice. O astfel de fază supercritică poate să apară ca alternativă la fazele amintite, dar și suplimentar.	1
Exemplele pentru reacțiile gaz-lichid (gl), importante din punct de vedere tehnic, sunt, pe lângă hidroformilări ale olefinelor lichide cu un catalizator diluat în faza organică, reacția acetilenei cu acizi carboxilici, hidrogenări cu catalizatori omogen dizolvați sau oxidări cu aer sau oxigen.	3
Cazurile amintite au comună problema transferului de masă, deoarece partenerii de reacție se află în faze diferite. În cazul hidroformilării în sistem de trei faze, execuția procedurii este dificilă, deoarece materiile prime există în trei faze separate.	5
Atât olefina, cât și gazul de sinteză trebuie să fie transportate în faza apoasă a catalizatorului, pentru ca acolo să ajungă în contact cu catalizatorul. În final, trebuie să se desfășoare transportul invers, din faza apoasă.	7
Deoarece etapele de transport sunt în mod frecvent mai lente decât reacția propriu-zisă, astfel de reacții sunt determinate de viteza transferului de masă și se vorbește de o reacție frânată de transport.	9
Reacțiile multifazice sunt asociate cu un șir de probleme, care fac realizarea lor industrială mult mai dificilă decât în cazul reacțiilor omogene simple.	11
În continuare, sunt prezentate câteva probleme tipice.	13
În toate cazurile, substanțele trebuie să ajungă în contact cât se poate de intim între ele, pentru a minimaliza transferul de masă: trebuie să se genereze o cât mai mare suprafață de transfer de masă între faze. Pe altă parte, după terminarea reacției, fazele trebuie să poată fi ușor separate. Amestecarea prea intensă a acestora poate crea probleme. Când sunt prezente două faze lichide, se poate forma o emulsie, și în cazul procedeelor gaz-lichid, se poate forma spumă.	15
La procedeu cu trei faze, toate aceste probleme pot să apară chiar simultan.	17
Pe lângă o suprafață mare de transfer de masă, în cazul reacțiilor cu mai multe faze, trebuie să se atingă un coeficient de transfer de masă $k_1$ , cât mai ridicat.	19
În totalitate, așa numita valoare KLA, adică produsul dintre $k_1$ și " $a_s$ ", la fel ca în ecuația de transfer de masă, trebuie să fie maximă:	21
$j = k_1 \cdot a_s \cdot (C^* - C)$	23
$j$ = [Mol/s] rata fluxului de moli, a componentei reactive, care trece prin interfața fazelor,	25
$k_1$ = [m/s] coeficientul de transfer de masă,	27
$a_s$ = [m <sup>2</sup> ] suprafața interfeței fazelor în reactor,	29
$C^*$ [Mol/m <sup>3</sup> ] = solubilitatea maximă a materiei prime în faza a doua, și	31
$C$ [Mol/m <sup>3</sup> ] = concentrația reală a materiei prime, care la rândul ei este cuplată cu viteza de reacție, putând avea valoarea maximă.	33
O altă problemă, la reacțiile cu mai multe faze, este disiparea căldurii cu reacțiile exoterme. Dacă se reușește, prin îmbunătățirea transferului de masă, să se mărească viteza de reacție, trebuie disipată mai multă căldură, ceea ce poate duce la creșteri nedorite de temperatură, până la pierderea controlului asupra reacției.	35
Această problemă a reacției cu mai multe faze poate fi rezolvată, de exemplu, prin utilizarea unui reactor cu bazin de amestecare.	37
Pentru hidroformilarea olefinelor, utilizarea unui amestecător la presiune mărită este dezavantajoasă, deoarece trebuie prevăzută o etanșare/izolare a arborilor față de perturbațiile care pot să apară. De asemenea, la acest procedeu, trebuie utilizate mai multe dispozitive de amestecare, pentru a obține o amestecare adecvată a fazelor.	39
	41
	43
	45
	47

# RO 121180 B1

1 Căldura mare de reacție, rezultată la hidroformilări, se poate controla, de regulă, doar  
prin utilizarea unor schimbătoare de căldură, montate în interiorul reactorului.

3 Utilizarea unui bazin de amestecare duce la o amestecare inversă, care conduce la  
reducerea concentrației efective a reactanților, ceea ce determină scăderea randamentului  
5 spațiu-timp.

Acest dezavantaj este plătit cu investiții mari, pentru spații de reacție.

7 La hidroformilarea olefinelor, odată cu creșterea numărului de atomi de carbon ai  
olefinei, scade puternic randamentul spațiu-timp. Legătura dintre mărimea moleculei și viteza  
9 de reacție este cunoscută (E. Cornils, W. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic  
Catalysis, Concepts and Application*, editura Wiley-VCH, pag. 308...310).

11 Astfel, de exemplu, raportul vitezelor de reacție la hidroformilarea 1-pentenei la  
1-hexenă este 2,6/1. Transformarea olefinelor superioare devine mereu neeconomică.

13 Din brevetul **EP 0987242**, se cunoaște un procedeu de preparare a oxo alcoolilor,  
plecând de la amestecuri conținând olefine C5-C24, în condițiile unei conversii de 40...90%  
15 pe fiecare trecere prin reactor. Catalizatorul utilizat conține cupru și nichel, în concentrații  
cuprinse între 0,05 și 3,5%, iar presiunea de lucru este cuprinsă între 15 și 25 bari.

17 În lumina considerațiilor anterioare, este necesar un procedeu care să evite dezavan-  
tajele amintite și care se poate realiza ușor din punct de vedere tehnic.

19 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este prelucrarea relativ ridicată a  
materiei prime, în condiții de selectivitate ridicată.

21 Procedeu pentru hidroformilarea catalitică a olefinelor într-un reactor tubular, conform  
invenției, rezolvă problema tehnică menționată, prin aceea că faza continuă conține catali-  
23 zatorul și faza dispersată conține cel puțin una dintre materiile prime, iar factorul B de încărcare  
a reactorului tubular are valori cuprinse între 8,06 și 14,26.

25 Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 27 - realizarea unui transfer de substanță între fazele participante, stabil și ridicat;
- realizare simplă, pe cât posibil cu aparatele tehnice obișnuite;
- 29 - evacuare sigură și simplă a căldurii;
- siguranță de funcționare superioară;
- un transfer simplu și sigur al proporției;
- 31 - selectivitate mărită, evitarea produselor secundare, în special a celor cu temperaturi  
ridicate de fierbere;
- 33 - pierderea de catalizator, mică sau deloc;
- prelucrări relative mari, reactoare mici;
- 35 - puritate superioară a produsului.

Obiectivul acestei invenții este de a găsi un procedeu pentru realizarea reacțiilor cu  
37 mai multe faze, procedeu care este indicat pentru hidroformilarea olefinelor cu gaz de  
sinteză, în condiții de prelucrare relativ ridicată și de selectivități mari.

39 Obiectul acestei invenții constă deci într-un procedeu pentru realizarea catalitică a  
reacțiilor multifazice, într-un reactor tubular, reacția multifazică incluzând o fază continuă și  
41 cel puțin o fază dispersă, catalizatorul fiind cuprins în faza continuă, și cel puțin una dintre  
materiile prime este conținută în fază dispersă, iar factorul de solicitare B al reactorului este  
43 egal sau mai mare ca 0,8.

Într-o formă de execuție specială a prezentei invenții, prin reacția cu mai multe faze,  
45 are loc hidroformilarea olefinelor, constând în transformarea acestora în aldehide, cu gaz de  
sinteză.

47 Reactorul tubular, utilizat în procedeu conform invenției, poate să conțină corpuri de  
umplură sau amenajări interioare. Corpurile de umplură conform acestei invenții pot fi,  
49 de exemplu: inele Raschig, suporturi inele Pali, farfurioare, inele din plasă de sârmă, țesătură  
din plasă de sârmă.

# RO 121180 B1

Exemple de amenajări interioare sunt plăci de filtru, pinteni, fundamente pentru coloane, table găurite sau alte dispozitive de amestecare. Conform acestei invenții, drept amenajări interioare, se pot utiliza mai multe țevi înguste, conectate în paralel, rezultând un reactor cu multe țevi. Se preferă de obicei garnituri structurate de amestecare sau garnituri Demister.	1 3 5
O importanță hotărâtoare la procedeul conform invenției îl reprezintă respectarea sau depășirea greutății specifice transversale a reactorului tubular.	7
În cazul funcționării reactorului în flux ascendent (direcția de curgere de jos în sus), este necesar să se depășească punctul de înecare. În acest caz, reactorul funcționează deci, deasupra punctului la care de obicei se acționează coloane cu bule.	9
La funcționarea în flux descendent (direcția de curgere de sus în jos), se va regla astfel greutatea specifică transversală, încât reactorul să nu fie complet înecat.	11
Se lucrează deci, deasupra punctului la care se mai poate vorbi și de faza de pat fluidizat (trickle bed).	13
Pentru a stabili încărcarea minimă a reactorului, care trebuie menținută, factorul de încărcare a reactorului tubular se calculează ca o pierdere de presiune adimensională, cu formula:	15 17
$B = PD/PS$	
unde PD[Pa/m] este pierderea de presiune pe unitatea de lungime a reactorului, în condiții de funcționare, și PS[Pa/m] este un operator având dimensiunea unei presiuni pe unitatea de lungime, definită ca raportul sau rata dintre fluxul masic M[kg/s] al tuturor componentelor din reactor și rata fluxului volumetric [m <sup>3</sup> /s] al tuturor componentelor în condiții de funcționare, înmulțit cu g (9, 81 m/s <sup>2</sup> ), de exemplu PS=(M/V)*g.	19 21 23
În mod concret, PS ar fi presiunea statică pe metru, a unui amestec cu mai multe faze, într-un tub vertical, când toate fazele se deplasează cu aceeași viteză. PS este un operator care rezultă din ratele de flux aduse din reactor și poate fi indicat independent de direcția fluxului din reactor, viteza de curgere a tuturor fazelor sau nivelul de umplere a reactorului.	25 27
Pierderea de presiune PD [Pa/m] este utilizată ca un operator, în scopul stabilirii condițiilor de procedeu și se poate calcula conform metodelor curențe, pentru fluxuri mono sau multifazice. Metodele curențe, folosite pentru calculul pierderii de presiune PD în tuburi, construcții interioare sau corpuri de umplere, se găsesc de exemplu în <i>VDI-Atlas termic</i> , ediția lărgită, editura VDI-GmbH, Dusseldorf, 1994, paragrafele de la Lal până la Lgb7, ca și în lucrarea Standard Heinz Brauer, <i>Bazele fluxurilor mono sau multifazice</i> , editura Sauerlander, Aarau și Frankfurt am Main, 1971.	29 31 33 35
Pierderea de presiune PD a fluxului monofazic printr-un tub gol este dată de:	
$PD=Cw*\rho/2*w^2/D$ , unde:	37
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ] = densitatea mediului de curgere, în condiții de funcționare;	
w [m/s] = viteza de curgere (rata volumetrică a fluxului/suprafața secțiunii transversale);	39
D [m] = diametrul tubului și	41
Cw [-] = coeficient de rezistență al tubului străbătut.	
La o curgere prin corpuri de umplură, rambleuri sau construcții interioare, se înlocuiește viteza w prin viteza efectivă (W/ψ) ca și diametrul D al țevii prin diametrul hidraulic al canalului dn, al corpurilor de umplură sau al construcțiilor interioare, așa încât este valabil:	43 45
$PD=Cw*\rho/2* (w/\psi)^2*1/d_H$	
cu	47
d <sub>H</sub> [m] diametrul hidraulic al canalului,	
ψ [-] cantitatea de goluri,	49
Cw [-] coeficient de rezistență al aparatului străbătut, aparat cu umplură.	

# RO 121180 B1

1 Datele  $d_H$  și  $\psi$ , specifice corpurilor de umplură, sunt în mod frecvent o parte com-  
ponentă a specificațiilor de livrare, ale corpurilor de umplură. Pentru o serie de corpuri de  
3 umplere, aceste date se găsesc în Atlasul Termic (VDI-Wärmeatlas), amintit mai sus.

5 Cantitatea de goluri  $\psi$  poate fi determinată și experimental, de exemplu, măsurând  
capacitatea reactorului, exprimată în litri, înainte și după așezarea corpurilor de umplură.

7 Diametrul canalului hidraulic, dacă nu se cunoaște, poate fi calculat din aria supra-  
feței specifice  $F[m^2/m^3]$  a corpurilor de umplură sau a construcțiilor interioare (de regulă  
9 cunoscută sau determinabilă experimental de către un specialist în domeniu), conform  
formulei simple:

$$d_H = 4\psi/F$$

11 Coeficientul de rezistență al tuburilor, construcțiilor interioare și al corpurilor de  
umplură este descris de regulă ca o funcție de numărul Reynolds  $Re$ , care conferă infor-  
13 mații privind situația curgerii în condițiile impuse. În cazul corpurilor de umplură, a construc-  
țiilor interioare etc., se utilizează aproape mereu aceeași ecuație:

$$C_w = K_1 Re^n + K_2 / Re^m, \text{ unde:}$$

15  $n=1, m=0,1$  (conform S. Ergun, *Chem. Engng. Progr.* 48, (1948), 89) sau  $n=1, m=0, 1$   
17 (conform Brauer et al.),  $K_1$  și  $K_2$  sunt constante specifice corpurilor de umplere, care se  
cunosc din datele de livrare sau din literatura de specialitate (exemple sunt în Atlasul Termic  
19 VDI și la Brauer et al.). De asemenea, acestea se pot determina și experimental, prin acțio-  
narea reactorului tubular conținând corpuri de umplere, cu un lichid aflat la diferite viteze și  
21 determinarea din datele cunoscute și din pierderea de presiune măsurată a lui  $C_w$  ca o  
funcție de  $Re$ .

23 Numărul adimensional Reynolds  $Re$  este definit ca:

$Re = w \cdot (\rho/\eta) \cdot D$  pentru tuburi goale, respectiv

25  $Re = (w/\psi) \cdot (\rho/\eta) \cdot d_H$  pentru tuburi cu construcții interioare sau corpuri de umplere,  
 $\eta[Pa \cdot s]$  indică de fiecare dată viscozitatea și  $\rho[kg/m^3]$  reprezintă densitatea mediului  
27 de curgere.

29 Pierderea de presiune în cazul fluxurilor bifazice (aici gaz-lichid pentru gaz de  
sinteză/soluție catalizator) crește supraproportional.

31 În general, conform Lockhart-Martinell (la Brauer et al.), pierderea de presiune, în  
cazul fluxurilor bifazice,  $P_{ig}$ , se bazează pe pierderea de presiune a uneia din cele două faze,  
de exemplu, pe pierderea de presiune a fazei lichide pure  $P_l$ , și se referă la raportul pierderii  
33 de presiune a celor două faze  $P_l$  și  $P_g$ , considerate ca fluxuri individuale.

35 Pentru calculul pierderilor de presiune în fluxuri bifazice, se utilizează în mod frecvent  
presiuni adimensionale, conform  $\phi^2 = P_{ig}/P_l$  și  $X^2 = P_l/P_g$ . Corelația  $\phi^2 = \text{funcție}(X^2)$  este în  
continuare frecvent studiată.

37 Exemple se găsesc în următoarele lucrări de specialitate: Y. Sato, T. Hirose, F.  
Takahashi, M. Toda, "Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with  
39 Cocurrent Gas-Liquid Down Flow"; *J. Chem. Eng. of Japan*, vol. 6 (nr. 2), 1973, 147-152;

41 D. Sweeney, "A correlation for Pressure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in  
Packed Beds"; *AIChE-Journal*, vol. 13, 7/1967, 663-669;

43 V. W. Weckerman, J. E. Myers, "Fluid Flow Characteristics of Concurrent Gas-Liquid  
Flow in Packed Beds"; *AIChE Journal*, vol. 10 (nr. 6), 11/1964, 951-957;

45 R. P. Larkins, R. P. White, D. W. Jeffrey: "Two-Phase Concurrent Flow in Packed  
Beds"; *AIChE-Journal*, vol. 7 (nr. 2), 6/1961, 231-239 sau

47 N. Midoux, M. Favier, J. C. Charpentier, "Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid  
Hold up Data in Gas-Liquid Down-Flow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming  
Liquids"; *J. Chem. Eng. of Japan*, vol. 9 (nr. 5), 1976, 350-356.

# RO 121180 B1

Frecvent, pentru calcule, se utilizează relația propusă de Midoux, verificată în cazul multor sisteme gaz-lichid. La sistemele lipsite de spumare, aceasta este, de exemplu:	1
$\phi^2 = 1 + 1/X + 1, 14/X^{0,54}$	3
Această relație denumită după Lokart-Martinelli este reprezentată grafic în multe lucrări, detalii găsindu-se în manualele de ingineria proceselor și în publicații, dar și la Brauer et al.	5
Pierderea de presiune la fluxul bifazic, $P_{gi}$ , rezultă din pierderea de presiune stabilită experimental sau așa cum s-a explicat mai sus, din pierderea de presiune a fazei lichide pure $P_l$ , cu formula:	7
$P_{gi} = \phi^2 * P_l$	9
În cazul special, al obținerii de aldehide prin hidroformilarea olefinelor, calculul pierderii de presiune devine și mai complex.	11
Pe lângă faza gazoasă de sinteză și faza lichidă a catalizatorului, trebuie luată în considerare prezența fazei lichide organice.	13
Această problemă poate fi luată în calcul, pentru rezolvare, prin determinarea unei alte presiuni adimensionale, $\phi_{org}^2 = P_{gII}/P_{lg}$ , astfel încât pierderea de presiune se determină astfel:	15
$P_{gII} = \phi^2 * \phi_{org}^2 * P_l$	17
În general, pentru o lungime a reactorului $L[m]$ :	19
$PD = P_{gi}/L$ , respectiv $PD = P_{II}/L$	
Pierderea de presiune, în cazul unui flux multifazic, se poate calcula prin mijloacele convenționale ingineriei proceselor chimice. Același lucru este valabil pentru pierderea de presiune adimensională $B$ , adică pentru factorul de încărcare al reactorului multifazic.	21
Mărimea factorului de încărcare adimensional $B$ reprezintă o condiție de bază a procedurii conform invenției; $B$ trebuie să fie mai mare sau egal cu 0,8, de preferință, mai mare sau egal cu 0,9, sau în mod particular preferat, mai mare sau egal cu 1.	23
În domeniul $B$ mai mare sau egal cu 0,8, un reactor care funcționează în flux descendent începe să fie înecat.	25
Se poate face referire expresă la faptul că atunci când aceste condiții sunt respectate, se pot atinge avantajele conferite de invenție și în cazul funcționării reactorului în flux ascendent sau în altă direcție.	27
Încărcări transversale mai mari ale reactorului ( $B \gg 1$ ), care pot fi recunoscute prin creșterea diferențiată a presiunii în reactor, sunt oricând posibile și sunt chiar dorite, cu condiția ca creșterea randamentelor spațiu-timp să justifice consumul de energie, care crește în aceste condiții. O limită superioară este impusă doar de considerente practice, cum ar fi consumul de energie sau dificultățile în separare, când reacția este încheiată.	29
Este deci vizibil, ca pe lângă ratele de flux volumetric ale fazelor individuale, respectiv vitezele superficiale, derivate din $w = V/(\pi D^2/4)$ , dimensiunile reactorului (lungime $L$ , diametru $D$ ) și, în particular, datele corpurilor de umplere folosite (diametru hidraulic $dH$ , cantitatea de goluri $\psi$ ) joacă un rol important.	31
Prin alegerea corectă a acestor parametri, procedeul poate fi adaptat fără dificultăți la cele mai variate cerințe; importantă este doar îndeplinirea condiției $B \geq 0,8$ , de preferință, $B \geq 0,9$ și în mod particular preferat, $B \geq 1$ .	33
În cazul unei reacții care se desfășoară încet, diametrul hidraulic al corpurilor de umplere este de preferat a fi ales mic, sau aria suprafeței specifice să fie mare, astfel încât condițiile cerute pentru $B$ să fie deja atinse, la viteze mici de curgere.	35
În acest fel, rezultă timpi de staționare de-a lungul reactorului, suficienți, de-a lungul unui reactor bine dimensionat tehnic. În cazul reacțiilor foarte rapide, se preferă procedura inversă.	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

# RO 121180 B1

1 Un alt criteriu preferat în desfășurarea procedurii conform invenției este raportul  
dintre rata fluxului masic al fazei lichide  $M_1$ , care conține catalizatorul și rata fluxului masic  
3 al fazei/fazelor disperse,  $M_2$ .

5 În cazul hidroformilării, rata fluxului masic al fazei catalitice  $M_1$  este în mod substanțial  
mai mare decât rata fluxului masic al fazei disperse, de exemplu, faza organică olefinică  $M_{2a}$   
și faza de gaz de sinteză  $M_{2b}$ .

7 În procedeul conform invenției, raportul masic  $M_1/M_2$  dintre faza continuă ( $M_1$ ) și  
fazele disperse ( $M_2$ ) poate fi mai mare decât 2, de exemplu, se folosește  $M_1/M_2 > 10$ .

9 Condiții de curgere în care  $M_1/M_2 > 100$  sunt posibile și în mod frecvent sunt chiar  
avantajoase. În condițiile în care  $M_1/M_2 > 2$ , faza catalitică este faza continuă, în timp ce fazele  
11 disperse sunt divizate în bule fine, respectiv picături fine.

13 În procedeul conform invenției, este posibil ca cel puțin una dintre materiile prime să  
fie dispersată prin energia adusă în reactorul tubular de către faza continuă.

15 Aceasta conduce la divizarea cel puțin uneia dintre materiile prime în bule, respectiv  
picături, în cadrul fazei catalitice continue.

17 Aceasta se poate de asemenea estima cu mijloace tehnice obișnuite. Modalitățile  
potrivite pentru aceasta sunt toate cele care utilizează parametri de tipul:

$$d_s/d_h = K \cdot \text{Re}_{g(l)} \cdot m \cdot \text{We}_{g(l)}^n$$

19 unde:

21  $d_s$  - diametrul picăturii, respectiv al bulei, conform lui Sauter (la Brauer et al.),

$d_h$  - diametrul hidraulic al corpului de umplere,

$\text{Re}_{g(l)}$  - indice Reynolds al fluxului cu mai multe faze =  $w_{g(l)} \cdot (\rho_l/\eta_l) \cdot (d_h/\psi)$ ,

23  $\text{We}_{g(l)}$  - indice Weber al fluxului cu mai multe faze =  $w_{g(l)}^2 \cdot (\rho_l/\eta_l) \cdot (d_h/\psi)^2$ ,

$k, m, n$  - constante empirice (cunoscute sau stabilite prin încercări),

25  $w$  - viteze superficiale [ $\text{m/s}$ ] =  $V/(\pi D^2/4)$ ,

$V$  - rata fluxului volumetric în condiții de funcționare [ $\text{m}^3/\text{s}$ ],

27  $\rho$  - densitate în condiții de funcționare [ $\text{kg/m}^3$ ],

$\eta$  - viscozitate în condiții de funcționare [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] și

29  $\gamma$  - tensiune la interfață în condiții de funcționare [ $\text{N/m}$ ],

și indicii  $l$  (fază lichidă),  $g$  (faza gazoasă),  $gl$  (flux bifazic, faze gaz/lichid) și  $gll$  (flux trifazic,  
31 gaz/lichid/lichid).

În cazul umpluturilor ordonate (structurate), cum ar fi Sulzer-SMV, sau al tuburilor  
33 înguste, folosite drept amenajări interioare, pare plauzibil ca un diametru al bulei, respectiv  
al picăturii  $d_s$ , mai mare decât diametrul canalului, să fie lipsit de sens. Cu toate acestea,  
35 acest lucru nu este valabil pentru umpluturile permeabile și elementele de corpuri de  
umplere, ca de exemplu, inele din plasă de sârmă sau țesătură din plasă de sârmă (așa  
37 numitele umpluturi de îndepărtare a umidității sau anhidrizanți).

În procedeul conform invenției, se pot utiliza diametre calculate ale picăturii, cele care  
39 sunt mai mici sau egale cu diametrul canalului hidraulic:

$$d_s/d_h \leq 1, \text{ de preferință } < 0,9.$$

41 Din diametrul calculat al picăturii, în final, se poate calcula o arie a suprafeței de tran-  
sfer de masă, conform:

$$A_s = 6\phi g d_s [\text{m}^2/\text{m}^3].$$

43 Conținutul de fază  $\phi_g$  al fazei disperse (în cazul hidroformilării, gazul de sinteză și  
45 faza organică sunt dispersate) se poate stabili, utilizând vitezele superficiale ale fazelor:

$$\phi_g \sim W_g/W_{g1}.$$

# RO 121180 B1

Durata de reținere $\tau$ , pentru fazele care curg prin reactor, se poate calcula cu aproximație din $\tau \sim L^* \psi / W_{ig}$ . Durata de reținere $\tau$ , la procedeul conform invenției, este de regulă cu mult mai mică de o oră și poate fi de domeniul minutelor sau chiar mai puțin. Totuși, la acest mod neobișnuit de operare-cantitate mare de catalizator trecut prin reactor în comparație cu conținutul foarte mic de materie primă în masa de reacție, rezultând o durată foarte mică de reținere. În cazul multor reacții multifazice, se obțin randamente spațiu-timp surprinzător de ridicate. Astfel, temperaturi remarcabil mai mici decât cele folosite în mod obișnuit, pentru obținerea acelorași randamente spațiu-timp, permit acest lucru, deoarece, creșterea vitezei de reacție are ca urmare, de exemplu, o minimalizare a reacțiilor secundare, ceea ce duce la creșterea selectivității.	1
Procedeul conform invenției poate fi în mod flexibil adaptat celor mai diferite cerințe. Pentru cerințe speciale, sunt preferate următoarele forme de realizare a procedurii conform invenției.	3
Dacă aplicarea acestuia necesită o zonă foarte lungă de amestecare sau dacă sunt necesare zone de staționare, de exemplu, pentru a scoate fluxuri de substanță, atunci se preferă o aranjare în cascadă a reactoarelor tubulare prevăzute cu construcții interioare sau cu corpuri de umplutură.	5
Când se dorește o pierdere de presiune deosebit de mică, se recomandă aranjarea în cascadă a reactoarelor tubulare sau o dispunere alternativă a secțiunilor de umplutură și a celor cu tuburi goale.	7
În plus, este preferată dispunerea în paralel a reactoarelor tubulare sau utilizarea unui reactor multitubular, situație în care tuburile pot prelua funcția amenajărilor interioare.	9
Mai mult, reactoarele pot fi prevăzute cu alimentare multiplă a gazului de-a lungul reactorului, când consumul de gaz este așa de mare, încât rezultă rapoarte nefavorabile ale fazelor gaz-lichid, la întâlnirea celor două faze, în amonte de reactor.	11
Condițiile speciale ale procedurii conform invenției permit și alte forme de realizare ale procedurii. Astfel, circulația fazei catalitice, respectiv a fazei continue, se poate exploata la funcționarea unei duze care este dispusă drept compresor de gaz cu jet lichid, în amonte de reactorul tubular.	13
Acesta se poate utiliza pentru o bună amestecare prealabilă a celor două faze ca și la comprimarea fazei gazoase, ceea ce permite operarea reactorului la presiuni de intrare relativ mari.	15
În sfârșit, în situația inversă, dacă în locul comprimării gazului se exploatează efectul de sucțiune, este posibilă recircularea gazului, simultan cu amestecarea prealabilă a fazelor.	17
Energia adusă în reactorul tubular de către faza continuă, care conține catalizatorul, se poate utiliza astfel pentru dispersarea fazei conținând materia primă sau cel puțin a uneia din materiile prime.	19
Disiparea căldurii în cazul reacțiilor puternic exoterme, ca de exemplu în cazul hidroformilării, la procedeul conform invenției, nu este limitată. Debitul mare de catalizator aflat în circulație acționează ca transportor de căldură, astfel încât chiar la funcționare adiabatică a reactorului, apar doar diferențe mici de temperatură și rezultă în reactor o distribuție omogenă a temperaturii, fără vârfuri de temperatură.	21
Căldura produsă se poate evacua apoi comod printr-un schimbător de căldură convențional, fixat undeva în circuitul exterior al catalizatorului, sau se utilizează pentru recuperarea energiei.	23
Pentru o mai bună evacuare a căldurii, în anumite condiții, este avantajos ca viteza de circulație a catalizatorului să fie condusă la valori mai mari (asta se întâmplă la valori mai mari ale lui B) decât cele necesare conform rezultatelor experimentale, deoarece prin viteza de circulație a catalizatorului se poate impune în reactor un gradient de temperatură mai mic.	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

# RO 121180 B1

1           Procedeul conform invenției oferă avantaje importante în comparație cu stadiul  
tehnicii, ca de exemplu:

3           - la temperaturi scăzute având valori comparabile, se pot obține randamente spațiu-  
timp, ridicate;

5           - formarea produselor secundare este extrem de mică, fiind posibile valori de 1...2%  
și chiar mai mici;

7           - catalizatorul este protejat, dezactivarea este foarte mică, este înlăturată pierderea  
continuă.

9           În cazul obținerii de aldehide prin hidroformilarea olefinelor prin procedeul conform  
invenției, se adaugă și alte avantaje:

11          - pe baza vitezei de reacție mărite, acest procedeu se poate utiliza economic și  
pentru hidroformilarea olefinelor superioare, având mai mult de 10 atomi de carbon;

13          - în cazul olefinelor gazoase, materia primă rămasă după o reacție parțială poate fi  
recirculată prin simpla întoarcere a duzei.

15          În continuare, este descrisă în detaliu o variantă preferată de realizare a invenției,  
constând în hidroformilarea olefinelor cu gaz de sinteză, într-un sistem multifazic. Drept fază  
17          continuă, se utilizează faza catalitică, pompată prin reactorul tubular prin intermediul unei  
pompe.

19          Solvenții în mod particular preferați, pentru obținerea soluției, respectiv a fazei catali-  
tice includ toți acei solvenți care îndeplinesc următoarele condiții:

21          - solventul este greu solubil în faza conținând produsul;

23          - produsul se dizolvă greu în faza catalitică, alcătuită din catalizator și solvent;

25          - solventul are o solubilitate destul de mare pentru catalizatorul utilizat.

27          Solventul poate să conțină drept aditivi, reactivi de transfer fazic, reactivi amfilili,  
agenți activi de suprafață sau tenside, sau surfactanți. Ca solvent preferat, se utilizează  
31          apa.

33          Drept catalizatori de hidroformilare, se pot utiliza metalele grupei secundare 8 (Fe,  
Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Aceste metale, respectiv combinațiile acestor metale, în  
35          condițiile de reacție, trebuie să fie solubile doar în faza catalitică, dar nu și în faza care  
conține produsul.

37          Dacă se folosesc soluții catalitice apoase, aceasta presupune alegerea unor compuși  
metalici solubili în apă. Catalizatorul preferat folosit este rodiul sau compuși ai rodiului,  
39          solubili în apă.

41          Sărurile de rodiu potrivite sunt de exemplu: sulfat de rodiu(III), nitrat de rodiu(III),  
43          carboxilați de rodiu(III), cum ar fi acetat de rodiu, propionat de rodiu, butirat de rodiu sau  
2-etilhexanat de rodiu.

45          Tipul de liganzi depinde de metalul utilizat și de solventul soluției catalitice. Aceste  
complexe trebuie să fie catalitic active și să nu-și piardă activitatea catalitică la exploatare  
47          îndelungată. O condiție pentru aceasta este ca liganzii să nu se altereze, de exemplu, prin  
reacția cu solventul.

49          Liganzi preferați, utilizați pentru metalele catalitic active, pot fi triarilfosfinele. Fosfinele  
în mod special preferate au unul sau doi atomi de fosfor, care au la fiecare atom 3 radicali  
41          aril, identici sau diferiți și reprezentând un radical fenil, naftil, bifenil, fenilnaftil sau binaftil,  
43          în mod particular, radicali fenil, bifenil sau binaftil. Radicalii aril pot fi legați de atomii de fosfor  
direct sau printr-o grupare  $-(CH_2)_x$ , unde x este un număr întreg, variind între 1 și 4, de pre-  
45          ferat de la 1 la 2, în mod special preferat, 1.

47          Pentru sistemele catalitice solubile în apă, ligandul poate să conțină 3 radicali  
49           $-(SO_3)M$ , unde M este identic sau diferit în acești radicali, și poate fi H, un ion de metal  
alcalin, ion amoniu, un ion de amoniu cuaternar, un ion de metal alcalino-pământos sau ion  
de zinc.

# RO 121180 B1

Radicalii $-SO_3M$ sunt substituenții preferați ai radicalilor aril și conferă triarilfosfinelor solubilitatea dorită în apă. O triarilfosfină sulfonată preferată, conținând un atom de fosfor, este trifosfina-( <i>m</i> -sulfofenil)-trisodică.	1 3
Pe lângă unități sulfonice ( $-SO_3M$ ), se pot utiliza și alte grupări polare, ca de exemplu grupări carboxilice.	5
Faza apoasă se poate utiliza direct în hidroformilare, sau mai întâi este supusă unei preformări a catalizatorului în condițiile de reacție, pentru ca apoi se fie utilizată în forma preformatată. Soluția apoasă de catalizator se prepară într-o manieră relativ simplă, de exemplu, prin dizolvarea unei sări metalice hidrosolubile și a liganzilor hidrosolubili în apă și complexarea acestora.	7 9
În procedeul conform invenției, concentrația sării metalice poate avea o variație destul de mare. Valoarea maximă a acesteia este predeterminată de solubilitatea sa. Viteza de reacție depinde de asemenea de concentrația sării metalice.	11 13
De regulă, la concentrații mai mari ale sării metalice, se ating viteze de reacție mai mari. Pe de altă parte, concentrațiile mai mari de săruri metalice înseamnă cheltuieli mai mari. De aceea, în funcție de reactivitatea materiei prime și de celelalte condiții de reacție, trebuie să se aleagă situația optimă. Conținutul de rodiiu în faza catalitică este cuprins de obicei între 20 și la 2000 ppm, de preferință, între 100...1000 ppm.	15 17
În sistemul catalitic utilizat, raportul molar dintre metal și liganzi poate varia, cu scopul de a se atinge un optim pentru fiecare reacție luată în mod individual. Acest raport este de preferat să fie cuprins între 1/5 și 1/200, în special, între 1/10 și 1/60.	19 21
pH-ul soluției catalitice poate fi optimizat pentru hidroformilarea fiecărei olefine în parte, în raport cu selectivitatea formării aldehidei. Acesta se situează între 2 și 8, de preferință, între 3,0 și 5,5.	23
Materiile prime care se pot utiliza pentru hidroformilare, sunt compuși olefinici având 2...25 atomi de carbon, de preferință, cu 2...12 atomi de carbon. Compușii olefinici pot conține una sau mai multe legături duble carbon-carbon, fiecare dintre acestea putând fi dispusă în interior sau în poziții marginale.	25 27
Au prioritate compușii olefinici având o legătură dublă carbon-carbon în poziție terminală. Se poate utiliza o olefină cu structură unitară. Se pot utiliza de asemenea și amestecuri de olefine. Amestecul poate include olefine izomere cu același număr de atomi de carbon, olefine cu număr diferit de atomi de carbon, sau un amestec care conține atât olefine izomere, cât și olefine cu număr diferit de atomi de carbon. Mai mult, în condițiile de reacție, olefinele sau amestecurile de olefine pot să cuprindă substanțe inerte, ca de exemplu hidrocarburi alifactice.	29 31 33 35
La procedeul conform invenției, se pot utiliza olefine provenind din cele mai diferite surse. De exemplu, se pot menționa olefine provenind din procese de cracare, dehidrogenări sau din sinteze Fischer-Tropsch. De asemenea, sunt materii prime potrivite, olefinele sau amestecurile de olefine formate prin dimerizare, oligomerizare, codimerizare, cooligomerizare sau prin metateza olefinelor. Olefinele utilizate pot fi (în condiții standard) gazoase, lichide sau solide. Olefinele solide se utilizează sub formă de soluții. Solvenții folosiți sunt lichide inerte, greu solubile în faza catalitică. Se preferă în mod special solvenții care au punctul de fierbere mai ridicat decât cel al produsului care se obține, deoarece astfel sunt facilitate separările prin distilare și recirculare.	37 39 41 43
În procedeul conform invenției, se preferă utilizarea compușilor $\alpha$ -olefinici. Exemplele de compuși $\alpha$ -olefinici preferați includ 1-alcene, alchilalchenați, alchilnalcanați, alchenilalchileteri și alchenoli, de exemplu: propenă, butenă, pentenă, butadienă, pentadienă, 1-hexenă, 1-heptenă, 1-octenă, 1-nonenă, 1-decenă, 1-undecenă, 1-dodecenă,	45 47

# RO 121180 B1

1 1-hexadecenă, 2-etil-1-hexenă, 1, 4-hexadienă, 1, 7-octadienă, 3-ciclohexil-1-butenă, stirenă,  
3 4-vinilciclohexenă, alilacetat, vinilformiat, vinilacetat, vinilpropionat, alilmetileter, vinilmetileter,  
5 3-metoxi-1, 7-octadienă, în special preferat propenă, 1-butenă, amestecuri disponibile tehnic,  
care includ în principal 1-butenă, 2-butenă și izobutenă, și/sau 1-pentenă.

7 Produsele hidroformilării olefinelor sunt aldehidele, respectiv alcoolii, care au  
molecula mai lungă cu un atom de carbon. Aldehidele obținute prin procedeul conform inven-  
9 ției se pot utiliza pentru obținerea de alcoolii prin hidrogenare. Alcoolii astfel obținuți sunt uti-  
lizați ca intermediari pentru plastifianți, ca de exemplu, ca diesterii ftalici sau detergenți.

11 Mai mult, aldehidele obținute prin procedeul conform invenției sunt în mod special  
utilizate în condensări aldolice și în obținerea de acizi carboxilici, prin oxidare.

13 Agenții de hidroformilare preferați includ amestecuri de hidrogen și monoxid de  
carbon (gaz de sinteză) sau alte amestecuri de hidrogen, monoxid de carbon și substanțe  
15 inerte în condițiile de reacție.

17 Când sunt utilizate olefine lichide sau soluții ale olefinelor solide, este bine ca agentul  
de hidroformilare să fie utilizat în exces, pentru a se atinge un grad de transformare cât mai  
mare. Aceasta scade cheltuielile de prelucrare.

19 La utilizarea olefinelor gazoase, dimpotrivă, se poate utiliza un deficit de reactiv de  
hidroformilare, deoarece olefina gazoasă aflată în exces se separă din produs și poate fi  
21 recirculată în procedeu.

23 Raportul molar olefină-hidrogen și olefină-monoxid de carbon poate fi mai mare, mai  
mic sau egal cu 1.

25 Procedeul conform invenției, în cazul hidroformilării în care se folosește o olefină  
gazoasă, este la început o reacție bifazică, cu formarea fazei produsului în timpul reacției,  
rezultând astfel un sistem trifazic. Când este folosită o olefină lichidă, avem de-a face de la  
27 bun început, cu un sistem trifazic.

29 Procedeul conform invenției se poate desfășura în unul sau mai multe reactoare tubu-  
lare, prevăzute cu amenajări interioare, corespunzătoare celor anterior descrise.

31 În cazul procedurii conform invenției, faza catalitică este faza continuă; în această  
situație, este oportună asigurarea unui raport masic între faza catalitică și faza sau fazele  
33 disperse, variind între 2/1 și 3500/1, de preferat, între 40/1 și 2500/1.

35 Dacă procedeul conform invenției este aplicat pentru hidroformilarea olefinelor,  
raportul masic între faza catalitică și faza olefinică la intrarea în reactor este de preferat să  
fie cuprins în intervalul 5000/1 până la 4/1, mai preferat, în intervalul 2000/1...50/1. Raportul  
37 masic dintre faza catalitică și agenul de hidroformilare (de regulă, gaz de sinteză) este 4/1  
până la 10000/1, de preferință 200/1... 4000/1.

39 Reactanții pot fi alimentați preîncălziți, de exemplu, în domeniul temperaturii de reac-  
ție, sau pot fi introduși reci. Din cauza raporturilor fazice mari cu faza catalitică, preîncălzirea  
se poate face și prin intermediul căldurii rezultate din procedeu.

41 Dacă procedeul conform invenției se aplică pentru hidroformilarea olefinelor, atunci  
reacția este condusă în mod preferențial, într-un interval de temperaturi cuprins între 20  
43 și 250°C, de preferat 90 până la 150°C; în acest caz, presiunea totală este cuprinsă între 10  
și 300 bari, de preferat între 20 și 150 bari.

45 Fluxul poate trece prin reactorul tubular în contracurent, de la vârf spre bază, sau  
invers. Din motive de siguranță, este preferată alimentarea de sus în jos.

## RO 121180 B1

Căldura de reacție poate fi disipată prin diferite schimbătoare de căldură. Schimbătoarele de căldură, în acest caz, nu trebuie să se afle în vecinătatea spațiului de reacție, acestea se pot afla, chiar și în afara reactorului. Fluxurile individuale de căldură sunt dependente de căldura specifică a reacției ca și de temperaturile dorite în reactor și în alte utilaje.	1 3 5
Căldura de reacție disipată poate fi astfel ușor utilizată, de exemplu, chiar în cadrul procedurii, pentru încălzirea dispozitivului de distilare sau pentru producerea aburului.	7
Amestecul care părăsește reactorul, poate fi degazeificat într-un separator gaz-lichid, în cazul utilizării olefinelor gazoase sau în cazul unei transformări incomplete. Separarea gaz-lichid se poate desfășura la aceeași presiune ca cea la care s-a efectuat prelevarea la ieșirea din reactor. Acest lucru este avantajos atunci când cel puțin o porțiune a gazului de expansiune este recirculată în reactor. Altfel, expansiunea se poate face și la presiuni mai mici (sub 1 bar).	9 11 13
Fluxul de gaz separat poate fi recirculat în reactor, în totalitate sau parțial. Această recirculare se realizează în modul cunoscut, de exemplu, printr-o duză de amestecare sau de pulverizare, care este fixată în amonte de reactor, în fluxul de circulație al catalizatorului, sau printr-un compresor pentru circulația gazului. Din motive energetice, se preferă o duză de amestecare sau de pulverizare, fixată în amonte de reactor, în fluxul de circulație a catalizatorului.	15 17 19
Se preferă ca faza continuă să fie introdusă în reactor printr-o duză de pulverizare, fie în amonte de reactor, fie direct în reactor. Este preferabil ca materia primă să fie dispersată de către energia introdusă în reactor de către faza continuă.	21
Restul cantității de gaz sau opțional întreaga cantitate poate fi introdusă răcită sau nerăcită, într-un sistem de valorificare a gazelor evacuate. Când se utilizează un răcitor, gazul condensat care apare în răcitor, poate fi condus printr-o conductă într-un separator gaz-lichid.	23 25
Amestecul de lichid degazeificat este separat mecanic într-un recipient de separare lichid-lichid, în faza catalitică, și faza conținând produsul poate fi prelucrată în vase de sedimentare, constând în diferite tipuri de centrifuge. Din motive de cost, se preferă recipientele de sedimentare.	27 29
Timpii de staționare în dispozitivul de separare nu sunt critici, dar de preferință se mențin mici. Acest lucru are următoarele avantaje: instalația de separare este mică și investiția corespunzătoare este tot mică. Astfel, la timpii de staționare mici, nu apar reacții secundare în recipientul de separare. Pentru ca separarea fazelor să se facă repede, diferențele de densitate ale celor două faze trebuie să fie destul de mari, iar viscozitățile trebuie să fie mici. Toate cele patru mărimi sunt o funcție a temperaturii și se pot stabili ușor prin încercări preliminare.	31 33 35 37
Densitatea și viscozitatea soluției de catalizator pot fi variate prin alegerea solventului și a concentrației catalizatorului. Alte posibilități sunt modificarea densității și viscozității fazei produsului prin adăugarea unui solvent.	39
Separarea fazelor se poate face într-un domeniu larg de temperaturi. În acest caz, temperatura de separare poate fi mai mare decât temperatura de reacție la ieșirea din reactor. Din motive energetice, nu este totuși avantajos să se folosească o temperatură mai mare decât temperatura lichidului în separatorul de gaz. Cea mai preferată temperatură este cea dată de punctul de staționare a uneia din cele două faze lichide. În legătură cu duratele scurte de separare, așa cum s-a amintit mai sus, alegerea unor temperaturi excesiv de scăzute este mai puțin preferată.	41 43 45 47

# RO 121180 B1

1 Fluxul de produs este apoi fracționat conform procedeelor cunoscute, de exemplu,  
prin distilare.

3 Soluția de catalizator separată, în cazul dat, după evacuarea unei cantități mici a  
acesteia și adaosul corespunzător de soluție proaspătă de catalizator, este recirculată în  
5 reactor.

Următoarele exemple vor descrie invenția, fără a-i limita domeniul de utilizare.

## 7 Hidroformilarea olefinelor

9 Hidroformilarea olefinelor se face într-o instalație experimentală, prezentată sche-  
matic în figură. În această instalație, catalizatorul apos este recirculat prin pompă cu o  
pomă 1. La faza catalitică 2, se adaugă olefina 3 și gazul de sinteză 4. Amestecul multifazic  
11 5 este pompat în reactorul tubular 6, care este prevăzut cu elemente statice de amestecare.

13 Amestecul 7 rezultat, format din produs, materiile prime netransformate și catalizator,  
este degazeificat în separatorul de gaze 8. Gazul 9, care conține gaz de sinteză, dacă este  
15 cazul, olefina gazoasă și substanțe inerte concentrate, este adus, în cea mai mare parte a  
sa, înapoi în reactorul 6, prin conducta de recirculare a gazelor 10, cu ajutorul unei duze de  
amestecare sau de pulverizare 11. O parte mică a fluxului 9 de gaz este evacuată prin con-  
17 ducta 12. Printr-o răcire corespunzătoare 13 și recirculare, pierderile de olefine pot fi mini-  
malizate. Evacuarea 14 se reduce la substanțe inerte concentrate și cantități mici de gaz de  
19 sinteză nereacționat.

21 Fluxul de lichid 15, care apare după degazeificarea 8, este condus într-un vas de se-  
parare a fazelor 16. Aici, faza catalitică apoasă 2 este separată și readusă în circuit. Căldura  
de reacție poate fi disipată prin intermediul schimbătoarelor de căldură 17, 19, 20, aflate în  
23 afara reactorului. Produsul este îndepărtat prin conducta 18 și, în acest caz, este purificat  
în continuare.

25 Exemplele 1-7 descriu hidroformilarea propenei, prin procedeul conform invenției.

### Exemplele 1...5.

27 S-a utilizat un reactor 6, având o lungime de 3 m și un diametru de 17,3 mm, care  
conține elemente statice de amestecare de la firma Sulzer, al cărui diametru hidraulic este  
29 de 2 mm. Pentru acest exemplu, conducta 10 de recirculare a gazelor a fost închisă. Drept  
solvent pentru catalizator, s-a utilizat apa. Valoarea pH-ului a fost 7. Fluxul de materiale trece  
31 prin reactor la o temperatură de 120°C, iar încărcarea cu catalizator a fost de 400 kg/h. Presi-  
unea de reacție a fost de 50 bari. Catalizatorul utilizat a fost rodiul, la o concentrație de 800  
33 ppm, raportat la faza solventului. Drept ligand, s-a utilizat *m*-sulfofenil-trifosfină (TSTPP) sub  
forma sării de sodiu, iar raportul P/Rh a fost 60.

35 Pentru al doilea experiment, s-au reluat condițiile de reacție de la primul exemplu, cu  
excepția temperaturii de reacție, care a fost de 130°C. Pentru cel de-al treilea experiment,  
37 s-au reluat condițiile de reacție de la exemplul 1, dar presiunea de reacție a fost de 70 bari.  
Pentru experimentul 4, s-au setat condițiile de reacție de la exemplul 1, dar valoarea pH-ului  
39 soluției catalitice a fost reglată la 4.

41 Pentru exemplul 5, s-au setat condițiile de reacție de la exemplul 1, dar încărcarea  
reactorului cu catalizator a fost de 300 kg/h. Fluxurile de materii prime încărcate în reactor  
și fluxurile de produs sunt indicate în tabelul care urmează, în mol/h.

# RO 121180 B1

Exemplul	1	2	3	4	5	
RZA [t/(m <sup>3</sup> *h)]	0, 98	1, 39	1, 23	1, 00	0, 71	1
B	13, 16	13, 34	13, 16	13, 16	8, 06	3
Materie primă						
CO	22, 79	16, 69	28, 24	23, 92	12, 73	5
H <sub>2</sub>	21, 28	15, 87	26, 38	22, 87	11, 89	
N <sub>2</sub>	0, 12	0, 09	0, 15	0, 10	0, 07	7
Propenă	51, 49	35, 57	31, 13	36, 01	33, 45	
Propan	0, 17	0, 12	0, 10	0, 11	0, 11	9
Produs						
CO	2, 15	2, 09	2, 08	0, 66	2, 11	11
H <sub>2</sub>	0, 89	0, 93	0, 98	0, 37	0, 97	
Propenă	3, 35	6, 73	3, 04	3, 45	4, 00	13
Isobutanal	0, 24	0, 51	0, 53	0, 39	0, 20	
<i>n</i> -butanal	5, 46	11, 03	9, 82	6, 19	4, 66	15
<i>i</i> -butanol	<0, 01	<0, 01	<0, 01	<0, 01	<0, 01	
<i>n</i> -butanol	0, 07	0, 07	0, 07	0, 06	0, 07	17
2-etilhexanal	0, 09	0, 03	0, 08	<0, 01	0, 02	
2-etilhexenal	0, 26	0, 19	0, 18	<0, 01	0, 09	19
Gaz de evacuare						
CO	9, 50	3, 06	13, 23	13, 72	6, 81	21
H <sub>2</sub>	8, 45	1, 46	9, 97	10, 82	3, 59	
N <sub>2</sub>	0, 29	0, 10	0, 09	0, 10	0, 16	23
Propenă	37, 37	13, 56	17, 72	19, 47	36, 93	
Propan	0, 17	0, 10	0, 17	0, 10	0, 09	25
<i>i</i> -butanal	0, 24	0, 16	0, 15	0, 18	0, 14	
<i>n</i> -butanal	4, 59	3, 13	2, 72	2, 62	2, 56	27

## Exemplele 6 și 7.

Aceste exemple ilustrează utilizarea conductei de recirculare a gazului, **10**. Astfel, se reduce la minimum pierderea de substanțe valoroase prin conducta de gaz de evacuare.

Deja, cu aceste exemple se ating ușor rate de conversie mai mari de 90%. Datorită răcitorului **13**, se poate împiedica aproape complet evacuarea propenei în gazele de evacuare, astfel încât propena apare doar alături de produsul lichid. Produsul **18** preluat din separatorul de faze, conținând încă propenă, este prelucrat conform stadiului tehnicii prin stripping împreună cu gazul de sinteză, sau este separat prin distilare. În acest mod, sunt posibile conversii ale propenei, mai mari de 99%, fără a fi afectat randamentul spațiu-timp.

# RO 121180 B1

1 La exemplele 6 și 7, reactorul a fost parcurs la o temperatură de 120°C, de o încăl-

cătură cu catalizator de 400 kg/h.

3 Presiunea de reacție a fost de 50 bari.

Concentrația rodiului a fost de 800 ppm, raportată la faza de solvent.

5 Drept ligand, s-a utilizat TSTPP, sub forma sării sale de sodiu, iar raportul P/Rh a fost

de 60. Fluxurile de materii prime aduse în reactor și fluxurile de produs sunt indicate în

7 tabelul următor și sunt exprimate în mol/h.

Exemplul	6	7
9 RZA[t/(m <sup>3</sup> *h)]	1,06	1,04
B	12,12	12,12
11 Transformare propen	93,70%	92,33%
Transformare cu gaz de sinteză	92,09%	90,27%
13 Intrare		
Educt		
15 CO	10,41	10,23
H <sub>2</sub>	9,56	9,63
17 N <sub>2</sub>	0,07	0,07
Propen	12,42	12,43
19 Propan	0,07	0,07
Produs		
21 CO	1,27	1,65
H <sub>2</sub>	0,24	0,39
23 Propen	0,58	0,73
<i>i</i> -butanal	0,86	0,77
25 <i>n</i> -butanal	8,04	8,24
<i>i</i> -butanol	<0,001	<0,001
27 <i>n</i> -butanol	0,13	0,11
2-etilhexanal	0,15	0,12
29 2-etilhexenal	0,29	0,18
Gaz de evacuare		
31 CO	0,18	0,09
H <sub>2</sub>	0,09	0,05
33 N <sub>2</sub>	0,01	0,01
Propen	0,10	0,09
35 Propan	0,003	0,002

# RO 121180 B1

## Exemplul 8. Hidroformilarea 1-hexenei

Acest exemplu descrie utilizarea procedurii conform invenției, pentru hidroformilarea continuă de 1-hexenei. A fost stabilită tendința conversiei într-un reactor mai lung, prin reutilizarea repetată a produsului brut obținut. Se obțin astfel valori ca într-un reactor având o lungime de câțiva metri, în care gazul este adăugat după fiecare metru. Solventul utilizat pentru catalizatorul de rodium este apa. Fluxul prin reactor, având un volum de 235 ml (1 m lungime), a fost la o încărcare catalitică de 400 kg/h și la o temperatură de 130°C. Presiunea de reacție a fost 30 bari. Concentrația de rodium a fost de 800 ppm, raportată la faza solvent. Drept ligand, s-a utilizat TSTPP, sub forma sării sale de sodiu, iar raportul P/Rh a fost 60. Încărcarea cu gaz de sinteză a fost în medie de 132,8 N l/h. Fluxul de intrare a materiilor prime lichide a fost stabilit la 1,3 l/h. După 8 treceri (= 8 m lungime reactor), s-a atins o rată de conversie de 90%, dar RZA se află încă la 0,44 t/(m<sup>3</sup>h), calculat pe toată lungimea internă a reactorului.

Această valoare se află cu mult peste valorile cunoscute industrial. Selectivitatea totală, după 8 treceri, este practic 93%.

Nr. de treceri	1	2	3	4	5	6	7	8
Transformare totală [%]	19,1	36,9	49,8	59,8	68,5	76,5	82,9	86,8
Substanțe cu temperatură de fierbere ridicată	0	0,37	0,28	2,1	2,65	4,29	4,59	4,62
Selectivitate totală [%]	85,1	89,1	91,7	92,1	92,4	92,8	93,1	92,9
RZA-total [t/(m <sup>3</sup> h)]	0,748	0,743	0,689	0,619	0,568	0,521	0,486	0,444
B	14,26	14,26	14,26	14,26	14,26	14,26	14,26	14,26

## Exemplul 9. Hidroformilarea de 1-decenă

S-a utilizat un reactor cu o lungime de 6 m și un diametru de 17,3 mm, care include elemente statice de amestecare de la firma Sulzer, având un diametru hidraulic de 2 mm.

Pentru realizarea acestui exemplu, s-a închis conducta 10 de recirculare a gazului.

Drept solvent pentru catalizator, s-a utilizat apa. Fluxul a fost trecut prin reactor, la o încărcare catalitică de 400 kg/h și la o temperatură de 125°C. Presiunea de reacție a fost 70 bari. Concentrația de rodium a fost de 800 ppm, raportată la faza solvent.

Drept ligand, s-a utilizat TSTPP, sub forma sării sale de sodiu, iar raportul P/Rh a fost 5. Fluxurile de materii prime încărcate în reactor sunt indicate în următorul tabel și sunt exprimate în mol/h.

Exemplul	9
RZA [t/(m <sup>3</sup> h)]	0,05
B	13,96
Educt	
CO	11,38
H <sub>2</sub>	10,52

Exemplul	9
N <sub>2</sub>	0,05
1 -decenă	7,12
Produs	
1 -decenă	6,67
Undecanal	0,34
2-metildecanal	0,11
Gaz evacuat	
CO	10,36
H <sub>2</sub>	9,89
N <sub>2</sub>	0,05

### Revendicări

1. Procedeu pentru hidroformilarea catalitică a olefinelor într-un reactor tubular, **caracterizat prin aceea că** faza continuă conține catalizatorul și faza dispersă conține cel puțin una din materiile prime, iar factorul B de încărcare a reactorului tubular are valori cuprinse între 8,06 și 14,26.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** olefinele supuse hidroformilării conțin între 2 și 25 de atomi de carbon.

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, drept catalizator, se utilizează un metal aparținând grupei 8 secundare.

4. Procedeu conform revendicărilor 1...3, **caracterizat prin aceea că**, drept catalizator, este utilizat rodiul.

5. Procedeu conform revendicărilor 1...4, **caracterizat prin aceea că**, drept catalizator, se utilizează compuși hidrosolubili de rodiu.

6. Procedeu conform revendicărilor 1...5, **caracterizat prin aceea că**, drept fază continuă, se folosește apa sau un amestec format din apă și un dizolvant organic.

7. Procedeu conform revendicărilor 1...6, **caracterizat prin aceea că** raportul de mase dintre faza continuă și faza/fazele dispersate este mai mare decât 2.

8. Procedeu conform revendicărilor 1...7, **caracterizat prin aceea că** faza continuă acționează o duză de radiații în fața reactorului tubular.

9. Procedeu conform revendicărilor 1...8, **caracterizat prin aceea că**, cel puțin un educt este dispersat de energia adusă de faza continuă în reactorul tubular.

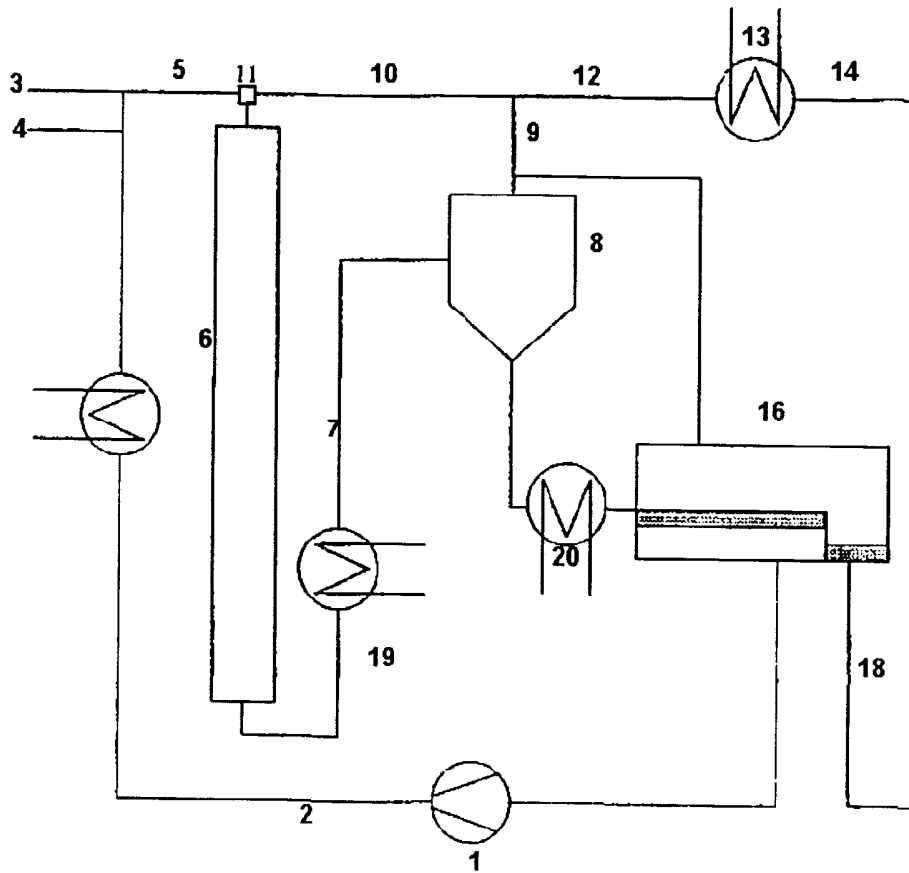
# RO 121180 B1

(51) Int.Cl.

*B01J 8/06* (2006.01);

*B01J 10/00* (2006.01);

*C07B 41/06* (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci