



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 459**

51 Int. Cl.:

B01J 8/06 (2006.01)

C07C 69/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00109784 .9**

86 Fecha de presentación : **09.05.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1057525**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2000**

54

Título: **Procedimiento para la vinilación catalítica de ácidos carboxílicos.**

30

Prioridad: **02.06.1999 DE 199 25 385**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73

Titular/es: **Evonik Oxeno GmbH**
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE

72

Inventor/es: **Wiese, Klaus-Diether y**
Olbrich, Paul

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 301 459 T3

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

ES 2 301 459 T3

DESCRIPCIÓN

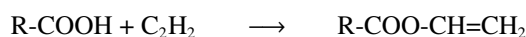
Procedimiento para la vinilación catalítica de ácidos carboxílicos.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación catalítica de ésteres vinílicos por reacción de ácidos carboxílicos con acetileno en un reactor tubular.

10 Los ésteres vinílicos con piezas constructivas para la preparación de copolímeros. De particular importancia técnica son los ésteres vinílicos de ácidos-C₁₀ terciarios, también de ácidos-C₉ terciarios. Estos ésteres vinílicos se pueden copolimerizar con acetato de vinilo y sirven entonces como componentes para agentes de aplicación con brocha. También tienen importancia los ésteres vinílicos del ácido 2-etilhexanoico, del ácido isononanoico y también los de los ácidos láurico y esteárico, por ejemplo en la preparación de pegamentos.

15 La reacción de ácidos carboxílicos con acetileno para dar ésteres vinílicos se conoce desde hace tiempo (por ejemplo G. Hübner, Fette, Seifen, Anstrichm. **68**, 290 (1966)), una vista sinóptica sobre procesos convencionales se puede consultar, por ejemplo, en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición completamente revisada, volumen A27, 430-434.

20 La reacción de acetileno y ésteres vinílicos se puede describir conforme a la fórmula



25 Como catalizador se emplea generalmente la sal de cinc del ácido a reaccionar, diluida en ácido carboxílico en exceso (documentos DE 1238010, DE 1210810). En otro procedimiento se trabaja en un disolvente parafínico, que tiene un punto de ebullición más alto que la temperatura de reacción a aplicar (por ejemplo aceites de parafina), debiendo mantenerse la concentración del ácido carboxílico por debajo de 5% en peso y el contenido en cinc en 0,5 a 5% en peso referido a la solución de reacción. Las temperaturas aplicadas se sitúan por lo regular por encima de 200°C, normalmente a 220 hasta 295°C. Se tiene que trabajar con un considerable exceso molar de acetileno, referido al ácido carboxílico a vinilizar, son normales valores de 5 - 20 mol de acetileno por mol de ácido carboxílico a reaccionar. Esto condiciona una elevada circulación de acetileno, siendo evacuados con el gas de escape el éster vinílico y el ácido carboxílico sin reaccionar, de forma correspondiente a su presión parcial, a continuación condensados y separados entre sí por destilación.

35 La formación de productos secundarios de bajo punto de ebullición, tal como acetaldehído, puede conducir a la re-sinificación del catalizador. Además, la formación de productos de elevado punto de ebullición por polimerización del éster vinílico formado, así como la formación de anhídridos de ácido carboxílico, que ya no toman parte en la reacción, puede conducir a mermas de rendimiento. Esto sólo se puede corregir por evacuación de una parte de la solución de reacción o, respectivamente, de la sal de cinc fundida, lo que de nuevo requiere el aporte de nuevo catalizador. De los ejemplos en el documento DE 1 237 557 se deduce que en el caso de un exceso molar correspondientemente elevado de acetileno a ácido carboxílico de 5:1 hasta 20:1 se consiguen selectividades de 74,3% hasta como máximo 96,1%. Esto corresponde a una formación de productos secundarios de 3,9% a 25,7%.

45 Considerado desde el punto de vista técnico, en la preparación de ésteres vinílicos se trata de una reacción de dos fases, formando el acetileno la fase gaseosa, y el ácido carboxílico a reaccionar, la fase de catalizador; el éster vinílico y eventualmente un disolvente inerte forman la fase líquida. Por ello, para alcanzar elevados rendimientos hay que tomar medidas para poner en contacto las fases entre sí, lo mejor posible. Habitualmente, este tipo de reacciones gas-líquido se llevan a cabo en columnas de burbujas o en reactores con agitación. En la bibliografía también se mencionan los reactores de aspersion. Especialmente en el caso de reacciones con acetileno no se desean presiones elevadas, puesto que el acetileno tiende a la autodescomposición y, en el caso de acetileno puro, no se debe sobrepasar una sobrepresión de 300 mbar (presión absoluta 1,3 bar). Esto estrecha considerablemente el margen de selección del reactor. Por consiguiente, para la vinilación sólo se pueden emplear cortas columnas de burbujas o reactores con agitación de poca altura, puesto que, de otro modo, ya sólo la presión estática del líquido requiere una presión previa del acetileno superior a 300 mbar. Aparte de esto, las altas circulaciones de acetileno eventualmente necesarias requieren una nueva y continua compresión del acetileno. Una alternativa es el empleo de acetileno más comprimido, por lo que se debe reducir el límite de descomposición por adición de grandes proporciones de gases inertes tales como nitrógeno. Esta medida conduce a problemas en la evacuación de los gases residuales y tampoco carece de problemas en cuanto a la técnica de seguridad.

60 Por lo tanto, se desarrollaron otros procedimientos que evitan o minimizan estas desventajas. Así, en el documento EP 0 622 352 para la preparación de ésteres vinílicos se emplearon como catalizadores complejos metálicos de platino (especialmente rutenio), por lo que se pudo reducir notablemente la temperatura de reacción. Pero también aquí se trabaja preferentemente con una relación molar de acetileno/ácido carboxílico de 1,5:1 hasta 10:1 y a presiones de acetileno de 15 a 20 bar para conseguir suficientes rendimientos espacio-tiempo. El elevado precio de los compuestos de metales nobles obliga a una conducción completa del circuito de catalizador, sin descomposición del mismo o pérdidas por una evacuación no pretendida. Un ejemplo más de la preparación de ésteres vinílicos catalizada por rutenio lo proporciona el documento US 5430179.

ES 2 301 459 T3

Un procedimiento para la preparación de ésteres vinílicos totalmente diferente lo ofrece la transvinilación. En este caso, en presencia de catalizadores de metales nobles tal como, por ejemplo, Li_2PdCl_4 , un éster vinílico fácilmente accesible técnicamente tal como acetato de vinilo se hace reaccionar con el ácido a vinilizar, por lo que se forma una mezcla en equilibrio de acetato de vinilo, ácido acético, el ácido carboxílico a transformar y su éster vinílico. Aquí hay que mencionar como problemas las dificultades y una gran complejidad en la separación de la mezcla en equilibrio, el precio del acetato de vinilo y la producción de ácido acético impuro.

Sopesando todas las ventajas y desventajas, la vinilación de ácidos carboxílicos con acetileno, bajo catálisis de sales de cinc, es decir una reacción de varias fases, es industrialmente el procedimiento más rentable y sencillo.

Por reacciones de varias fases se entienden en lo sucesivo reacciones que transcurren con participación de dos o más fases fluidas, no miscibles o tan sólo parcialmente miscibles. Esto se refiere, por ejemplo, a reacciones entre una fase gaseosa y una fase líquida (gl) como en la reacción de acetileno con un ácido carboxílico, pero también reacciones entre dos fases líquidas que no son miscibles o que, bajo las respectivas condiciones de reacción presentan una zona de desmezcladura (ll), y reacciones en las cuales participan tanto dos fases líquidas no miscibles o tan sólo parcialmente miscibles, así como una fase gaseosa (gll).

Ejemplos de reacciones gas-líquido técnicamente importantes (gl) son junto a las consideradas reacciones de acetileno con ácidos carboxílicos, por ejemplo las hidrogenaciones con catalizadores disueltos de forma homogénea, oxidaciones con aire u oxígeno y la hidroformilación de olefinas.

Las reacciones de varias fases están unidas a una serie de problemas que hacen sensiblemente más dificultosa su ejecución técnica que en el caso de sencillas reacciones homogéneas. A continuación se mencionan algunos problemas típicos:

En todos los casos las sustancias tienen que ser puestas en contacto íntimo entre sí lo mayor posible para minimizar el problema de la transferencia de sustancia: se tiene que crear una superficie de transferencia de sustancia a_s entre las fases, lo mayor posible. Por otro lado, una vez realizada la reacción las fases tienen que ser separadas de nuevo fácilmente: un entremezclado demasiado intenso puede conducir aquí a problemas. En el caso de la presencia de dos fases líquidas se puede llegar a la formación de emulsiones y, en el caso de procedimientos gas-líquido, a la formación de espuma. En el procedimiento de 3 fases mencionado pueden surgir incluso los tres problemas a la vez.

Junto a una elevada superficie de transferencia de sustancias a_s , en todas las reacciones de varias fases se debería alcanzar un coeficiente de transferencia de sustancia k_1 lo más alto posible. En total, el denominado valor KLA, es decir el producto de k_1 y a_s debería ser máximo en la ecuación de transferencia de sustancias

$$j = k_1 \cdot a_s \cdot (C^* - C)$$

con

j [mol/s] el flujo en moles de los componentes en reacción que pasa a través de la superficie límite de las fases (por ejemplo entrada de acetileno en la fase de catalizador),

k_1 [m/s] coeficiente de transferencia de sustancia,

a_s [m^2] superficie límite de fases en el reactor,

C^* [mol/m^3] caracteriza la solubilidad máxima del educto en la segunda fase (por ejemplo entrada de acetileno en la fase de catalizador), y

C [mol/m^3] concentración real del educto, que de nuevo está asociada con la velocidad de reacción.

En relación a las consideraciones anteriores, existe la necesidad de un procedimiento para la ejecución de reacciones de varias fases, el cual evite las desventajas anteriormente mencionadas y que, además, se pueda realizar de manera sencilla.

Por consiguiente, es misión de la presente invención el desarrollo de un procedimiento para llevar a cabo reacciones de varias fases, que sea adecuado para la preparación de ésteres vinílicos por la reacción catalizada de ácidos carboxílicos con acetileno.

El nuevo procedimiento debería cumplir técnicamente los siguientes requisitos de un procedimiento de varias fases:

- Creación de una elevada y estable transferencia de sustancia entre las fases participantes
- Fácilmente ejecutable, a ser posible con los aparatos técnicos habituales
- Extracción del calor sencilla y segura

ES 2 301 459 T3

- Elevada seguridad de funcionamiento
- Transferencia de escalas sencilla y segura.

5 En lo referente a la reacción a realizar de acetileno con ácido carboxílico, se añaden especialmente:

- Elevada selectividad, evitando especialmente productos secundarios de elevado punto de ebullición
- Ninguna o sólo escasa evacuación de catalizador
- Elevado rendimiento espacio-tiempo, reactores pequeños
- Elevada reacción del acetileno en paso lineal, evitando la conducción en circuito del acetileno
- Manipulación sencilla y segura con acetileno
- Elevada pureza del producto.

20 Con el procedimiento conforme a la invención se encontró un procedimiento sorprendentemente sencillo para llevar a cabo reacciones de varias fases, el cual se puede llevar a cabo en un reactor tubular - eventualmente repleto con cuerpos de relleno o piezas insertadas - y que es adecuado para la vinilación de ácidos carboxílicos con acetileno bajo rendimientos espacio-tiempo y selectividades, elevados.

25 Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la realización catalítica de reacciones de varias fases en un reactor tubular, en el cual el catalizador está contenido en la fase continua y al menos un educto, en una fase dispersa, y el factor de carga B del reactor es igual o mayor de 0,8.

30 Por medio de la reacción de varias fases se hacen reaccionar ácidos carboxílicos con acetileno para dar los correspondientes ésteres vinílicos.

35 El procedimiento conforme a la invención es adecuado para la vinilación de ácidos carboxílicos, éstos pueden tener 2 a 16, preferentemente 4 a 13 átomos de carbono. De modo particularmente preferido se emplean ácido pivalínico (C₅), ácido 2-etilhexanocarboxílico (C₈), ácido neononanoico (C₉), ácido decanoico (C₁₀), ácido undecanoico (C₁₁), ácido láurico (C₁₂) o ácido tridecanoico (C₁₃).

40 Como ya se ha indicado, el reactor tubular puede contener cuerpos de relleno o piezas insertadas. Los cuerpos de relleno en el sentido de la presente invención son por ejemplo: anillos Rasching, apoyos, anillos de choque, platillos, anillos de malla de alambre, tejidos de malla de alambre. Ejemplos de piezas insertadas son placas de filtro, rompe-flujos, fondos de columnas, chapas perforadas u otros dispositivos de mezcladura. Pero como piezas insertadas en el sentido de la presente invención cabe pensar también en varios tubos estrechos, conectados en paralelo, por lo que resulta un reactor multitubular. Particularmente preferidas son las empaquetaduras estructuradas para mezcladura o empaquetaduras Demister.

45 En el procedimiento conforme a la invención tiene una importancia decisiva el mantener o, respectivamente, sobrepasar una mínima carga por sección del reactor tubular. En el caso de un funcionamiento en sentido ascendente del reactor (dirección del flujo de abajo arriba) se debería sobrepasar el punto de inundación. Por lo tanto, el reactor se hace funcionar por encima del punto en el cual habitualmente se hacen funcionar las columnas de burbujas. En el caso de un funcionamiento en sentido descendente (dirección del flujo de arriba abajo) hay que ajustar la carga por sección de tal modo que el reactor esté totalmente inundado. Por consiguiente, se trabaja por encima del punto en el que aún se puede hablar de una fase de aspersión (trickle bed).

50 Para ajustar con más precisión la carga mínima que debe mantener el reactor, se calcula el factor de carga B del reactor tubular como una pérdida de presión adimensional con

$$55 \quad B = PD/PS$$

60 en donde PD [Pa/m] significa una pérdida de presión a lo largo del reactor bajo las condiciones de trabajo, referida a la longitud, y PS [Pa/m] una magnitud de cálculo con las dimensiones de una presión referida a la longitud, definida como la relación del caudal másico M [kg/s] de todos los componentes en el reactor, a caudal volumétrico V [m³/s] de todos los componentes bajo las condiciones de reacción, multiplicado por $g = 9,81 \text{ m/s}^2$, es decir $PS = (M/V) \cdot g$.

65 Evidentemente, PS sería la presión estática por metro de una mezcla de varias fases en un tubo dispuesto de forma vertical, si todas las fases fluyesen con igual velocidad. PS es una magnitud puramente de cálculo que resulta de los flujos cuantitativos aportados al reactor y que se puede indicar independientemente de la dirección de flujo del reactor, de la velocidad de flujo de todas las fases o del estado de flujo del reactor.

ES 2 301 459 T3

La pérdida de presión PD [Pa/m] se utiliza como magnitud de cálculo para fijar las condiciones del proceso y se puede calcular según los métodos convencionales para flujos de una fase o varias fases. Procedimientos convencionales para el cálculo de la pérdida de presión PD en tubos, piezas insertadas o vertidos de cuerpos de relleno etc., se pueden consultar, por ejemplo, en VDI-Wärmeatlas 7ª edición aumentada, editorial-VDI GmbH, Düsseldorf 1994 secciones La1 a Lgb7, así como en el manual estándar Heinz Brauer, Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, editorial Sauerländer, Aarau y Frankfurt am Main, 1971.

La pérdida de presión PD en el caso del flujo de una fase a través de un tubo vacío viene dada por

$$PD = C_w * \rho / 2 * w^2 / D$$

con

ρ [kg/m³] densidad del medio que fluye bajo condiciones de funcionamiento,

w [m/s] velocidad de flujo (caudal volumétrico/superficie de la sección),

D [m] diámetro del tubo, y

C_w [-] coeficiente de resistencia del tubo por el que circula el flujo.

En el caso de una flujo a través de cuerpos de relleno, vertidos o piezas insertadas, la velocidad w debe ser reemplazada por la velocidad efectiva (w/ψ), así como el diámetro del tubo D, por el diámetro hidráulico del canal d_H de los cuerpos de relleno o de las piezas insertadas, de manera que vale:

$$PD = C_w * \rho / 2 * (w/\psi)^2 * 1/d_H$$

con

d_H [m] diámetro hidráulico del canal

ψ [-] proporción de tubo vacío

C_w [-] coeficiente de resistencia del aparato con relleno, por el que circula el flujo.

Los datos específicos d_H y ψ de los cuerpos de relleno forman parte frecuentemente de las especificaciones del suministrador de los cuerpos de relleno. En el VDI-Wärmeatlas, antes mencionado, se indican datos para una serie de cuerpos de relleno.

La proporción de tubo vacío ψ se puede determinar también experimentalmente midiendo el volumen en litros del reactor antes y después del rellenado con los cuerpos de relleno. Por otra parte, el diámetro del canal hidráulico se puede calcular, si no se conoce, a partir de la superficie específica F [m²/m³] de los cuerpos de relleno o de las piezas insertadas (por lo general, es conocido o determinable experimentalmente) según la sencilla relación

$$d_H = 4\psi/F$$

El coeficiente de resistencia de tubos, piezas insertadas y cuerpos de relleno se describe por lo regular en función del número de Reynolds Re, el cual proporciona información sobre el estado del flujo bajo las condiciones elegidas. En el caso de cuerpos de relleno, piezas insertadas, etc. se puede aplicar casi siempre la siguiente relación:

$$C_w = K_1/Re^n + K_2/Re^m$$

en donde con frecuencia se utiliza n = 1, m = 0 (premisa según S. Ergun, Chem. Engng. Progr. 48, (1948), 89), o n = 1, m = 0,1 (premisa según Brauer *et al.*). K₁, K₂ son constantes específicas de los cuerpos de relleno, conocidas por los datos del suministrador o de la bibliografía (en el VDI-Wärmeatlas y en Brauer *et al.* se pueden encontrar ejemplos). Pero también se pueden determinar experimentalmente, haciendo funcionar el reactor tubular con cuerpos de relleno con un líquido y bajo diferentes velocidades, y calcularlas en función de Re a partir de los datos conocidos y de la medida de la pérdida de presión C_w.

Finalmente, el número de Reynolds adimensional se define como

$$Re = w * (\rho/\eta) * D \text{ para tubos vacíos o, respectivamente}$$

ES 2 301 459 T3

$Re = (w/\psi) * (\rho/\eta)*d_H$ para tubos con piezas insertadas o cuerpos de relleno. η [Pa*s] designa en cada caso la viscosidad y ρ [kg/m³] la densidad del medio que fluye.

5 La pérdida de presión en el caso de flujos de dos fases (gas-líquido para acetileno/ácido carboxílico) aumenta de forma más rápida que proporcionalmente. Generalmente, la pérdida de presión del flujo de dos fases P_{lg} se refiere según Lockhart-Martinelli (en Brauer *et al.*) a la pérdida de presión de una de las dos fases referida, por ejemplo a la pérdida de presión de la fase líquida P_l que fluye pura, y en referencia a la relación de la pérdida de presión de las dos fases P_l y P_g consideradas como que fluyen solas.

10 Para el cálculo de pérdidas de presión en flujos de dos fases se emplean frecuentemente presiones adimensionales según $\Phi^2 = P_{lg}/P_l$ y $X^2 = P_l/P_g$. La otra relación $\Phi^2 = \text{función}(X^2)$ se ha examinado numerosas veces. Se encuentran ejemplos en las siguientes citas bibliográficas:

15 **Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda:** "Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Down Flow"; *J. Chem. Eng. Of Japan*, vol 6 (nº 2), 1973, 147-152;

D. Sweeney: "A Correlation for Pessure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds"; *AIChE-Journal*, Vol. 13, 7/1967, 663-669;

20 **V. W. Weekman, J. E. Myers:** "Fluid-Flow Characteristics of Concurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds"; *AIChE-Journal*, Vol. 10 (nº 6), 11/1964, 951-957;

R. P. Larkins, R. P. White, D. W. Jeffrey: "Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds"; *AIChE-Journal*, Vol. 7 (nº 2), 6/1961, 231-239 o

25 **N. Midoux, M. Favier, J.-C. Charpentier:** "Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Down-Flow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Liquids"; *J. Chem. Eng. of Japan*, Vol. 9 (nº 5), 1976, 350-356.

30 Con frecuencia se emplea para el cálculo la relación propuesta por Midoux, que se comprobó para muchos sistemas gas-líquido. En el caso de sistemas no formadores de espuma es, por ejemplo,

$$\Phi^2 = 1 + 1/X + 1, 14/X^{0.54}$$

35 Esta relación mencionada por Lockart-Martinelli se representa gráficamente en muchos artículos, trabajos detallados sobre ella se encuentran en muchos libros de estudio sobre técnica de procedimientos y en publicaciones, así como también en Brauer *et al.*

40 La pérdida de presión del flujo de varias fases P_{lg} resulta de la pérdida de presión determinada experimentalmente, o estimada tal como se indicó anteriormente, de la fase líquida P_l que fluye pura, luego con

$$P_{lg} = \Phi^2 * P_l$$

45 y con la longitud del reactor L [m] se tiene

$$PD = P_{lg}/L$$

50 La pérdida de presión de un flujo de varias fases se puede determinar, por lo tanto, mediante los medios habituales de la técnica de procedimientos químicos. Lo mismo sirve para la pérdida de presión adimensional B anteriormente definida, es decir para el factor de carga del reactor de varias fases.

55 La magnitud del factor de carga adimensional B representa una necesaria condición de base del procedimiento conforme a la invención; B debería ser mayor o igual a 0,8, preferentemente mayor o igual a 0,9 o, de modo particularmente preferido, mayor o igual a 1. En el intervalo de B mayor o igual a 0,8 comienza a inundarse un reactor que funciona de arriba abajo. Se debe advertir expresamente, que manteniendo estas condiciones también se consiguen las ventajas del procedimiento conforme a la invención cuando el reactor funciona de abajo arriba o en otra dirección.

60 Cargas por sección más elevadas del reactor ($B \gg 1$), reconocibles en el aumento de la diferencia de presión a lo largo del reactor, son posibles en cualquier momento e incluso deseadas, siempre que rendimientos crecientes espacio-tiempo justifiquen en igual medida el creciente consumo de energía. Por lo tanto, un límite superior viene dado sólo por consideraciones prácticas, tales como consumo de energía o dificultades en la separación de las fases una vez realizada la reacción.

65 Por lo tanto, es evidente que, junto a los caudales volumétricos de las fases individuales o, respectivamente, de las velocidades del tubo vacío $w = V/(\pi D^2/4)$, derivadas de ello, juegan un importante papel las dimensiones del

ES 2 301 459 T3

aparato del reactor (longitud L, diámetro D), así como en especial los datos de los cuerpos de relleno utilizados (diámetro hidráulico d_H , proporción de tubo vacío ψ). El procedimiento se puede adaptar fácilmente a las más variadas exigencias a través de la elección correcta de estos parámetros, solamente es importante mantener la exigencia $B \geq 0,8$, preferentemente $B \geq 0,9$, de modo particularmente preferido, $B \geq 1$.

5 En el caso de una reacción lenta, el diámetro hidráulico de los cuerpos de relleno se elegirá, por ejemplo, pequeño o su superficie específica, respectivamente, alta, de modo que las condiciones exigidas para B se consigan ya con pequeñas velocidades de flujo. De esta manera se obtienen suficientes tiempos de permanencia a lo largo de un reactor dimensionado técnicamente de forma razonable. En el caso de reacciones muy rápidas se recomienda un modo de proceder invertido.

Otro criterio en la forma de llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención es la relación del flujo másico de la fase líquida M_1 que contiene el catalizador, al flujo másico de la o las fases dispersas M_2 . En el caso de la vinilación de ácidos carboxílicos, el flujo másico de la fase de catalizador M_1 es esencialmente mayor que el flujo másico de la fase dispersa, es decir de la fase de acetileno M_2 . En el procedimiento conforme a la invención, la relación másica M_1/M_2 de la fase continua (M_1) a las fases dispersas (M_2) puede ser mayor de 2, preferentemente vale $M_1/M_2 > 10$. Relaciones de flujo con $M_1/M_2 > 100$ son totalmente posibles y frecuentemente incluso ventajosas. Bajo la condición $M_1/M_2 > 2$ la fase de catalizador es la fase continua, mientras que la fase dispersa se divide en finas burbujas o, respectivamente, en finas gotas. En el procedimiento conforme a la invención es posible que al menos un educto sea dispersado por la energía de la fase continua introducida en el reactor tubular. Esto conduce a una distribución en burbujas o gotas de al menos un educto dentro de la fase continua de catalizador.

Esto también se puede estimar con habituales medios de ingeniería técnica. Para ello son adecuadas premisas con índices adimensionales tales como

$$d_s/d_H = k * Re_{gl}^m * We_{gl}^n$$

30 con

d_s diámetro de las gotas o, respectivamente, burbujas según Sauter (en Brauer *et al.*)

d_H diámetro hidráulico de los cuerpos de relleno,

35 Re_{gl} número de Reynolds del flujo de varias fases = $W_{gl} * (\rho_i/\eta_i) * (d_H/\psi)$,

We_{gl} índice de Weber del flujo de varias fases = $W_{gl} * (\rho_i/\sigma_{gl}) * (d_H/\psi)^2$,

40 k, m, n constantes empíricas (conocidas u obtenibles por ensayos),

w velocidades en el tubo vacío [m/s] = $V/(\pi D^2/4)$,

V caudal volumétrico bajo condiciones de funcionamiento [m^3/s],

45 ρ densidad bajo condiciones de funcionamiento [kg/m^3],

η viscosidad bajo condiciones de funcionamiento [$Pa*s$], y

50 γ tensión de superficie límite bajo condiciones de funcionamiento [N/m]

y los índices l (fase líquida), g (fase gaseosa), gl (flujo de dos fases gas/líquido).

55 En el caso de empaquetaduras estructuradas, tales como Sulzer-SMV o de tubos estrechos como piezas insertadas, parece plausible que no sea razonable un diámetro de gotas o, respectivamente de burbujas, d_s mayor que el diámetro del canal. Pero esto no es válido para empaquetaduras y cuerpos de relleno permeables tales como, por ejemplo, anillos de malla de alambre o tejido de malla de alambre (las denominadas empaquetaduras Demister o separadores de gotas). En el procedimiento conforme a la invención se pueden utilizar diámetros de gotas calculados que sean al menos igual o menores que el diámetro hidráulico del canal:

$$d_s/d_H \leq 1, \quad \text{preferentemente} \quad < 0,9$$

65 A partir de los diámetros calculados de las gotas, se puede calcular finalmente una superficie de transferencia de sustancia según

$$A_s = 6\varphi_g d_s [m^2/m^3]$$

ES 2 301 459 T3

Para la proporción de fase φ_g de la fase dispersa (en el caso de la vinilación, la fase gaseosa o, respectivamente, el acetileno está dispersa), con las velocidades en tubo vacío de las fases se puede establecer

$$\varphi_g \sim w_g/w_{gl}$$

5

El tiempo de permanencia τ de las fases que fluyen a través del reactor se puede calcular aproximadamente según $\tau \sim L^*/\psi/w_{lg}$. Por lo regular, en el procedimiento conforme a la invención el tiempo de permanencia τ es bastante inferior a una hora y se puede situar en el intervalo de minutos o incluso por debajo. A pesar de ello, en esta forma de trabajar totalmente inhabitual - elevada cantidad de catalizador en el reactor, comparativamente muy poca proporción de educto en la masa de reacción, y condicionado de nuevo por ello, tiempo de permanencia muy corto - en muchas reacciones de varias fases se alcanzan rendimientos espacio-tiempo sorprendentemente elevados. Alternativamente, para los mismos rendimientos espacio-tiempo se puede trabajar a temperaturas claramente más bajas de lo habitual, puesto que lo permite económicamente el incremento de la velocidad de reacción, que puede traer consigo, por ejemplo, minimizar las reacciones consecutivas y, con ello, una mejor selectividad.

10

15

El procedimiento conforme a la invención se puede adaptar de forma muy flexible a las exigencias más diversas. Para exigencias especiales se ofrecen las siguientes formas de ejecución del procedimiento conforme a la invención:

20

Si el motivo de su empleo exige una zona de mezcladura muy larga o si se requieren zonas de parada, por ejemplo para la toma de flujos de sustancias, entonces se ofrece una disposición de reactores tubulares en cascada, con piezas insertadas o cuerpos de relleno.

25

Si se desea una pérdida de presión particularmente baja, se recomienda una disposición en cascada de reactores tubulares o la disposición alternativa de sectores de tubo compactados y vacíos.

30

Por otra parte, se puede pensar en una disposición paralela de reactores tubulares o la utilización de un reactor de múltiples tubos, en el cual los tubos pueden asumir la función de las piezas insertadas. Además, los reactores pueden ir provistos de una alimentación múltiple de gas a lo largo de la longitud del reactor, cuando el consumo de gas es tan elevado que resultan relaciones de fase gas a líquido desfavorables cuando se juntan las dos fases antes del reactor.

35

40

Las condiciones especiales del procedimiento conforme a la invención permiten otras formas de ejecución del procedimiento. Así, el necesariamente alto circuito de la fase de catalizador o, respectivamente, de la fase continua, se puede aprovechar para accionar adicionalmente una boquilla de chorro, que se coloca delante del reactor tubular propiamente dicho como compresor de gas por chorro de líquido. Esto se puede utilizar para mezclar previamente a fondo las dos fases, así como para comprimir la fase gaseosa, lo que hace posible la forma de trabajo a presiones previas más altas en el reactor. Por último, si al contrario, en lugar de la compresión del gas se aprovecha el efecto de succión, es posible incluso llevar un circuito de gas con simultánea mezcladura previa de las fases. De esta manera, la energía introducida en el reactor tubular por la fase continua que contiene el catalizador, se puede utilizar para la dispersión de la fase de educto o, respectivamente, al menos de un educto.

45

50

En el caso de reacciones con acetileno, tales como en la vinilación de ácidos carboxílicos, el riesgo de una descomposición del acetileno a elevada presión (sin dilución) superior a 1,3 bar es absolutamente posible. Pero esto no es válido para el acetileno que se encuentre finamente distribuido en un líquido, puesto que entonces la posible descomposición en una única burbuja se frena inmediatamente por el líquido del entorno. Puesto que en el compresor de gas por chorro de líquido la compresión tiene lugar precisamente por la fina mezcladura en el chorro de arrastre, es posible con ello una mayor compresión del acetileno sin riesgos. Si la bomba de circulación falla, falta la energía para la compresión, el reactor funciona en vacío y el acetileno que se libera carece nuevamente de presión. Finalmente, el reactor repleto de cuerpos de relleno o de piezas insertadas actúa como una barrera a la descomposición, de manera que se tiene una doble seguridad.

55

60

En el procedimiento conforme a la invención tampoco es crítica la extracción de calor en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas como en el caso de la vinilación. El elevado caudal del circuito de catalizador actúa como transmisor de calor, de manera que incluso en la modalidad de trabajo adiabático del reactor tan sólo aparecen pequeñas diferencias de temperatura y resulta una distribución homogénea de temperaturas en el reactor, sin puntas de temperatura. El calor generado se puede evacuar entonces cómodamente por medio de un intercambiador de calor convencional colocado arbitrariamente en el circuito exterior del catalizador o bien aprovecharlo para la obtención de energía. Para evacuar mejor el calor, en ocasiones puede ser favorable conducir el circuito del catalizador de modo aún más elevado (o sea a un valor B más alto) de lo necesario según los resultados de los ensayos, puesto que a través del circuito de catalizador se puede ajustar un pequeño gradiente de temperatura a lo largo del reactor.

En comparación con el estado actual de la técnica el procedimiento conforme a la invención ofrece considerables ventajas, se mencionan:

65

- Para temperaturas comparativamente bajas se pueden conseguir elevados rendimientos espacio- tiempo.
- La formación de productos secundarios es extremadamente baja, son posibles valores de 1 - 2 % en peso y más bajos.

ES 2 301 459 T3

- El catalizador se conserva bien, su desactivación es muy baja, se excluye una continua pérdida por evacuación.
- La transformación del acetileno es muy alta y puede suponer un 98% y superior, de manera que se excluye un retroceso de acetileno. En la práctica se ajustará incluso intencionadamente una pequeña tasa de gas de escape, en sí no necesaria para el procedimiento, puesto que el acetileno contiene sustancias inertes, las cuales se concentran debido a la elevada tasa de transformación y tiene que ser evacuadas.
- Por la particular forma de trabajar se consigue que a pesar de la baja presión previa permitida del acetileno, de tan sólo 300 mbar, también puede funcionar un reactor técnico con muchos metros de longitud.

El tiempo de permanencia específico y el factor de carga se han de seleccionar de forma correspondiente al procedimiento conforme a la invención. Para ello se puede trabajar en uno o varios reactores con piezas insertadas, de forma correspondiente a la descripción anterior.

En el procedimiento conforme a la invención en el caso de la vinilación de ácidos carboxílicos, una relación másica entre la fase de catalizador y la fase gaseosa a la entrada del reactor se puede situar en el intervalo de 1000/1 hasta 2/1, preferentemente en el intervalo de 200/1 hasta 50/1.

Los reactivos se pueden añadir precalentados, es decir en el intervalo de la temperatura de la reacción, o en frío. En razón de la alta relación de las fases a la fase de catalizador el precalentamiento también puede tener lugar por el calor del proceso.

El calor de la reacción se puede evacuar a través de distintos intercambiadores de calor. En este caso, los intercambiadores de calor no tienen por qué estar en las proximidades del recinto de reacción, sino que también pueden estar arbitrariamente fuera del reactor. Los distintos flujos de calor son función del calor de reacción específico, así como de las temperaturas deseadas en el reactor y en los dispositivos de elaboración.

De este modo, el calor de reacción evacuado se puede aprovechar de manera muy sencilla, por ejemplo en el mismo proceso, para la calefacción de un dispositivo de destilación o para la producción de vapor.

En la figura 1 se muestra una posible forma de ejecución del procedimiento conforme a la invención, en el cual se supone que un educto A en forma de gas reacciona con un educto líquido B en presencia de una fase líquida de catalizador K. La fase de catalizador K se bombea directamente en el flujo 3 de circulación del catalizador a la cabeza del reactor R, pudiéndose haber dispuesto opcionalmente delante del reactor un compresor de gas G por chorro de líquido, es decir una boquilla de chorro. El gas empleado en el flujo 1 se aporta a G a través del lado de succión del compresor de gas por chorro de líquido (o respectivamente de la boquilla de chorro). Si este compresor no está presente, los dos flujos se juntan simplemente sin más medidas. Una vez realizada la reacción, en el reactor R se separa el gas excedente con habituales medios técnicos (flujo 5), por ejemplo a través de un extractor de gas o un recipiente de tiempo de permanencia P. La fase orgánica va al recipiente D para la separación de productos propiamente dicha. El producto bruto VE se puede separar de la fase de catalizador, por ejemplo por destilación o descompresión rápida, si el catalizador y el disolvente eventualmente utilizado tienen un punto de ebullición más alto que el producto. También son posibles otros métodos técnicos apropiados al correspondiente problema tales como extracción, pervaporación, etc., decisivo es que el catalizador se pueda recuperar y reciclar (flujo 3). Junto con la bomba de circulación H, se muestra con el intercambiador de calor W la posibilidad de calentar la mezcla del reactor en el caso de reacciones endotérmicas o, respectivamente, de enfriar en el caso de reacciones exotérmicas o, por ejemplo aprovechar en otro lugar el calor de reacción por medio de la generación de vapor.

Por lo regular, a continuación del recipiente D será necesaria una purificación del producto, la cual puede tener lugar como es habitual por destilación, extracción u otros procedimientos arbitrarios para la purificación del producto (no representado).

Además, el gas residual se puede llevar al circuito a través del conducto 4 entre el flujo 5 y el flujo 1.

El reactor también se puede hacer funcionar de abajo arriba o en otra posición cualquiera. En el caso del funcionamiento de abajo arriba, gas y catalizador se alimentan al reactor por la base, la unidad de salida de gases está dispuesta en la cabeza del reactor. Después de la separación de las fases de producto y catalizador, el catalizador se lleva de nuevo a la base del reactor.

El procedimiento de la presente invención es particularmente adecuado para la vinilación de ácidos carboxílicos con acetileno. Esto se representa esquemáticamente en la figura 2. El proyector de chorro líquido (boquilla de chorro) según la figura 1 se puede considerar opcionalmente. De manera conveniente, el reactor se hace funcionar de arriba abajo y se diseña para una carga adimensional a la entrada del reactor con B mayor a 0,8. En la zona de carga $B = 0,8$ a 1, la pérdida de presión se iguala aproximadamente a la presión estática, de modo que en la parte de gas aparentemente no se produce una caída de presión. Por consiguiente, el acetileno se puede aportar exento de presión o tan sólo con una ligera sobrepresión de máximo 300 mbar. El educto A (flujo 1) es en este caso acetileno, el educto B (flujo 2), el ácido carboxílico que se ha de vinilizar. El circuito del catalizador (flujo 3) se compone de una solución de la sal de cinc del ácido a vinilizar con ácido carboxílico B en exceso.

ES 2 301 459 T3

En el procedimiento conforme a la invención se puede emplear como catalizador una sal metálica, preferentemente la sal de cinc del ácido carboxílico a vinilizar.

5 El catalizador se disuelve en el ácido carboxílico en exceso, de manera que en el presente caso la fase continua se forma por la solución de catalizador y la fase dispersa, por acetileno.

Como evacuador de gases detrás del propio reactor R sirve un recipiente de tiempo de permanencia B1, el cual se puede diseñar simultáneamente como volumen amortiguador y recipiente de trabajo.

10 Puesto que los ésteres vinílicos tienen un punto de ebullición más bajo que el ácido carboxílico empleado, la separación del catalizador puede tener lugar térmicamente, por ejemplo por destilación. Como particularmente favorable, porque respeta el producto, ha resultado una separación previa de catalizador de los productos por una expansión rápida F (flash), llevándose directamente los vapores resultantes de la expansión rápida (es decir producto en forma de gas) a una columna de destilación D, en la cual tiene lugar la separación de los ésteres vinílicos VE (flujo 6) del ácido carboxílico restante (flujo 7), el cual en el caso de la separación de una sola fase en el recipiente de expansión es evacuado conjuntamente según la presión parcial de vapor.

20 El ácido carboxílico que resulta en el fondo se puede llevar nuevamente a la reacción por el flujo 7 junto con ácido carboxílico nuevo para completar la parte gastada. El dispositivo de expansión rápida F y la columna D se hacen funcionar a vacío en el caso de ésteres vinílicos con peso molecular más elevado y, con ello, de punto de ebullición más elevado, debiéndose ajustar convenientemente el vacío de manera que el punto de ebullición se sitúe escasamente por debajo de la temperatura de reacción deseada. Por esto, el calor de reacción se puede aprovechar directamente para la destilación.

25 En la cabeza de la columna D aparecen sustancias L de bajo punto de ebullición, las cuales por lo regular se pueden separar eventualmente del retorno mediante una rasera. El éster vinílico succionado en el flujo lateral 6 es altamente puro y se puede emplear directamente, por ejemplo en reacciones de homo- o copolimerización. Para un almacenamiento de mayor duración se le debería añadir un estabilizante para evitar una autopolimerización no deseada.

30 La cabeza del reactor R se puede proveer todavía con una alimentación de vapor D. Aquí se pueden introducir dosificadamente pequeñas cantidades de vapor, de modo que el catalizador contenga constantemente una pequeña cantidad de agua, por ejemplo 0,1-0,5% en peso. Esto frena ciertamente un poco la reacción, pero impide la formación de anhídridos del ácido carboxílico, los cuales ya no serían accesibles a la reacción y tendrían que ser evacuados como sustancias inertes.

40 El circuito del catalizador 3 se conduce preferentemente a caudal constante (FC en la figura 2), lo que tiene como consecuencia un comportamiento muy tranquilo y estable del reactor. El producto bruto resultante en el evacuador de gases B1 se lleva al dispositivo de expansión rápida F de forma regulada por su nivel, la mezcla líquida de catalizador-ácido carboxílico, aquí separada, va aun recipiente previo B2 de la bomba de circulación del catalizador.

45 En toda la instalación el volumen es constante, excepto en el recipiente previo B2. La toma de nivel de éste es una medida directa de la parte de producto succionada en forma de vapor en la columna de destilación D, de modo que la medición del nivel del recipiente B2 es directamente la magnitud rectora de la parte de ácido carboxílico que ha de ser completado.

Los siguientes ejemplos deben describir con más detalle la invención, sin limitar su amplitud de aplicación.

50 Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

55 La vinilación tuvo lugar en un aparato para ensayos (véase fig. 3) tal como se describe de forma parecida en la bibliografía (G. Hübner, Fette, Seifen, Anstrichm. 68, 290 (1966), documentos DE 1210810, DE 1238010). El reactor R tenía una altura de 20 cm, un diámetro de 10 cm y para mejorar la transferencia de sustancia se rellenó con anillos Rasching. Por medio de una camisa doble se pudo termostatar el reactor. El acetileno A y el ácido carboxílico C a transformar se alimentaron por la base del reactor R a través de una frita.

60 El catalizador estaba constituido por la sal de cinc del ácido a vinilizar, disuelta en un exceso de ácido. La reacción se llevó a cabo en ácido en exceso con un contenido en sal de cinc del 55 a 80% en peso. El relleno del reactor era 1,35 litros.

65 El acetileno empleado, como modificación de la prescripción de la patente DE 1238010, se saturó con agua a 40°C en lugar de 20°C, de otro modo el catalizador se resinifica demasiado deprisa. El producto P se evacuó con el ácido carboxílico sin reaccionar en el gas de escape y se condensó en el intercambiador de calor W. El gas de escape G se condujo a una tubería de evacuación.

ES 2 301 459 T3

Como ácido carboxílico se emplearon ácidos nonanoicos terciarios con una pureza del 99,73%, referida al contenido en ácidos nonanoicos terciarios, con la siguiente composición (datos en % en peso):

5	Ácido 2,2-dimetil-heptanoico	7,31
	Ácido 2-metil-2-etil-hexanoico	54,30
	Ácido 2-metil-2-propil pentanoico	7,09
10	Ácido 2,2-dietil-pentanoico	3,40
	Ácido 2,2,5-trimetil-hexanoico	0,83
15	Ácido 2,2,4-trimetil-hexanoico	0,81
	Ácido 2,4-dimetil-2-etil-pentanoico	1,76
	Ácido 2,2,3-trimetil-hexanoico	2,54
20	Ácido 2-metil-2-isopropil-pentanoico	5,44
	Ácido 2,3-dimetil-2-etil-pentanoico A	7,27
25	Ácido 2,3-dimetil-2-etil-pentanoico B	7,59
	Ácido 2-etil-2-isopropil-butanoico	1,19
	Otros ácidos-C ₉	0,20
30	Impurezas no determinadas	0,27

En una serie de ensayos se obtuvo el rendimiento espacio-tiempo en función de la temperatura (RZA).

35 Con una temperatura de 190°C apenas hubo reacción, sólo en el intervalo a partir de 230°C se consiguieron RZA de 0,3 t/m³/h técnicamente interesantes. En todos los ensayos sólo se pudo reseñar una escasa transformación del acetileno, aun cuando el ácido carboxílico estaba presente en elevado exceso. Hay que contar con flujos gaseosos de acetileno en circulación en la magnitud de 100 mol por cada mol de éster vinílico formado a 190°C (en el mejor de los casos) ~ 6 mol por cada mol a 235°C.

40 A partir de análisis del gas de escape se estimó que a 235°C ya habían reaccionado aproximadamente el 10% del acetileno transformado en acetaldehído. Junto a ello se encontraron en el gas de escape benceno, butenina, aldehído crotonico y otras sustancias de bajo punto de ebullición, no determinadas. La necesaria presión previa del acetileno era ~ 0,09 bar/m, de manera que con la presión previa permitida de 0,3 bar se podría hacer funcionar un reactor con 3 m de altura, puesto que técnicamente hay que tener en cuenta una cierta reserva de presión para la pérdida de presión en tuberías y regulaciones.

50	Ensayo n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Temperatura [°C]	190	210	220	225	231	235	235	235	235
55	Acetileno [mol/h]	22,00	22,00	22,00	22,0	22,00	22,00	16,50	19,25	24,75
60	éster vinílico [mol/h]	0,22	1,10	1,69	2,27	2,71	3,30	3,01	3,28	3,45

65

ES 2 301 459 T3

5 10 15	Rendimiento en éster vinílico referido a carga de acetileno	1,0%	5,0%	7,7%	10,3%	12,3%	15,0%	18,2%	17,0%	13,9%
	RZA [t/m ³ /h]	0,03	0,15	0,23	0,31	0,37	0,45	0,41	0,45	0,47

Ejemplo 2

(Ejemplo comparativo)

En este ensayo se empleó conforme a la figura 4 un reactor R con doble camisa termostatizable, equipado con mezcladoras Sulzer para mejorar la transferencia de sustancias. El catalizador y el ácido carboxílico nuevo C, con la composición indicada en el ejemplo 1, se aportaron al reactor R por su base con constantes 8 l/h. El acetileno A se alimentó a través de una frita a razón de constantes 4,5 mol/h. El producto extraído del reactor, después de la despresurización se llevó a través de un evaporador de capa fina F, que funcionaba a 80 mbar, para separar por destilación el éster vinílico formado junto con aproximadamente 15% de ácido carboxílico. Esto se tiene en cuenta en el balance del éster vinílico.

En el intercambiador de calor W se evacuó el gas residual G, la fase de producto P se recogió en el recipiente B.

El reactor se hizo funcionar bajo las típicas condiciones de una columna de burbujas y por lo tanto no bajo las condiciones del procedimiento conforme a la invención ($B = 0,27-0,52$). En condiciones por lo demás constantes, se examinó adicionalmente la influencia del contenido de agua en el catalizador. Esto se ajustó por alimentación de una pequeña cantidad de vapor de agua en el acetileno aportado y se determinó en muestras de la solución de catalizador por valoración por Karl-Fischer.

En las mismas muestras también se llevaron a cabo determinaciones analíticas del contenido de cinc, así como determinaciones de densidad y viscosidad en función de la temperatura. Los respectivos datos para el acetileno se interpolaron a partir de tablas.

Magnitudes características de los aparatos

Reactor DN40	Longitud de la zona L de cuerpos de relleno	1 m
	Diámetro D	0,0431 m
Cuerpos de relleno	SMV 8 DN 40	razón social (Sulzer)
	Diámetro hidráulico d_H	0,0072 m
	Proporción de tubo vacío	$\square = 83\%$
Catalizador	Circuito	0,008 m ³ /h
	Sal de cinc/ácido carboxílico	55-60% en peso de sal de Zn

ES 2 301 459 T3

Resultados

	Ensayo n°	10	11	12	13
5	Temperatura [°C]	190	190	190	190
	Contenido de agua	0,12%	0,21%	0,38%	0,72%
10	Circuido del catalizador [m ³ /h]	0,008	0,008	0,008	0,008
	Circuido del catalizador [kg/h]	7,336	7,336	7,336	7,336
15	ρ del catalizador [kg/m ³]	917	917	917	917
20	η del catalizador [Pa*s]	1,92E-02	1,53E-02	9,27E-03	2,07E-03
25	ρ del acetileno [kg/m ³]	0,68	0,68	0,68	0,68
	η del acetileno [Pa*s]	1,53E-05	1,53E-05	1,53E-05	1,53E-05
30	Acetileno entrada [mol/h]	4,50	4,50	4,50	4,50
35	Acetileno salida [mol/h]	2,16	2,72	2,97	3,36
40	Acetileno entrada [kg/h]	0,117	0,117	0,117	0,117
	Acetileno salida [kg/h]	0,056	0,071	0,077	0,087
45	Acetileno entrada [m ³ /h]	0,171	0,171	0,171	0,171
50	Acetileno salida [m ³ /h]	0,048	0,061	0,067	0,075
	Acetileno reaccionado	52,1%	39,6%	34,0%	25,3%
55	PD [bar]	2,14E-03	1,98E-03	1,68E-03	1,10E-03
60	PS [bar]	4,09E-03	4,09E-03	4,09E-03	4,09E-03
	B	0,52	0,49	0,41	0,27
	Éster vinílico [kg/h]	0,42	0,31	0,28	0,18
65	RZA [t/m ³ /h]	0,27	0,20	0,18	0,12

ES 2 301 459 T3

Aún se perciben pequeñas transformaciones de acetileno, a pesar de que la desventaja del ejemplo 1, el que el producto tenga que ser evacuado con el gas de escape, haya sido paliada por el funcionamiento de la separación rápida (flash). Sin embargo, en el caso de una solución a gran escala esto exige todavía un circuito de gas acetileno en la magnitud de 2-4 mol/mol, referido al éster vinílico formado. Además, la necesaria presión previa se encuentra en un intervalo parecido al del ejemplo 1, de manera que técnicamente es posible una altura del reactor de aproximadamente 3 m.

Ejemplo 3

(Procedimiento conforme a la invención)

El procedimiento conforme a la invención se puso a prueba en una instalación técnica conforme a la figura 2, se empleó el mismo ácido nonanoico terciario que en los ejemplos 1 y 2.

Como reactor R sirvió un tubo DN 40, que estaba repleto con un tricotado de alambre de la razón social VFF (Vereinigte Füllkörper Fabriken, tipo T-20-M), como se utiliza para la preparación de separadores de gotas, las denominadas empaquetaduras Demister (ensayos 14, 15, 16). El tricotado de alambre de enrolló de forma más compacta que lo habitual y se empaquetó en el reactor de manera que resultó una mayor densidad de empaquetadura y, con ello, un diámetro hidráulico más pequeño y una menor proporción de tubo vacío. La longitud de la empaquetadura era 2000 mm. La proporción de tubo vacío se determinó midiendo el volumen en litros del reactor vacío y repleto y la densidad de empaquetadura, por pesada de la empaquetadura incorporada. Las magnitudes características resultantes de los cuerpos de relleno se indican en cada uno de los ensayos. En los ensayos 14, 15 y 16 se había dispuesto delante del reactor un compresor por chorro de líquido. En la base del reactor se pudo instalar un diafragma anular, que hacía posible un aumento de la presión en la salida del reactor. La caída de presión a lo largo de la longitud de la empaquetadura se tomó con una medición de la diferencia de presión.

Para el ensayo 17 se retiró el tricotado de alambre y se reemplazó por mezcladoras de la razón social Sulzer (tipo SMV 8 DN 40). Además se prescindió del compresor de gas por chorro de líquido.

A la cabeza del reactor se aportó el flujo de catalizador, el cual se componía de 65% en peso de sal de cinc del ácido carboxílico a vinilizar, disuelto en un exceso de ácido. El acetileno se introdujo dosificadamente por el lado de succión del compresor por chorro de líquido (ensayos 14, 15, 16). En el ensayo 17 el acetileno de añadió directamente al circuito del catalizador a través de un tubo inmediatamente antes de la cabeza del reactor, sin más ayudas de mezcla. En este ensayo se renunció a cualquier tipo de regulación del aporte de acetileno. Se midió únicamente el consumo, el cual se ajustaba por sí mismo a la presión previa conveniente del acetileno de la tubería (aproximadamente 200 mbar).

En todos los ensayos se alimentó el acetileno con pequeñas cantidades de vapor, de tal modo que el catalizador presentaba según los análisis un contenido de agua de 0,25 +/- 0,05% en peso.

El producto extraído del reactor se desgasificó en el recipiente de tiempo de permanencia B1 y se aportó de forma regulada por nivel al evaporador F (vaporización rápida en vacío). Los vapores llegaron a una columna de destilación D y se separaron en sustancias de bajo punto de ebullición L, las cuales se quitaron por rasera de vez en cuando del retorno de la columna, sustancias de alto punto de ebullición (conforme a la presión parcial con el ácido carboxílico) que se iban al fondo, y el éster vinílico del ácido carboxílico empleado, el cual se succionó por el flujo lateral 6. La columna y el descompresor rápido se mantuvieron en un vacío de 80 - 100 mbar con ayuda de un compresor de vacío.

El extracto líquido del evaporador fue devuelto al reactor a través de un recipiente intermedio B2 y una bomba de circulación LC. A través de la regulación de nivel B2 se controló el aporte de ácido carboxílico, que se componía del ácido del fondo de la columna de destilación, completado por ácido carboxílico nuevo.

La formación de productos secundarios fue tan escasa que ya no era posible incluirlo en el balance. A partir de ensayos continuos a lo largo de respectivamente una semana se estimó que la formación total de productos secundarios estaba por debajo de 1%.

Tampoco se pudo observar una disminución del rendimiento del catalizador. Evidentemente, bastaba ya con la toma regular de muestras para análisis como evacuación de las sustancias de elevado punto de ebullición posiblemente formadas y de otras sustancias perturbadoras.

ES 2 301 459 T3

Resultados de los ensayos

Ensayo	N ^{os} correlativos	-	14	15	16	17
Reactor	Longitud	M	2	2	2	2
	Diámetro	M	4,30E-02	4,30E-02	4,30E-02	4,30E-02
Cuerpos de relleno	Tipo	-	T-20-M	T-20-M	T-20-M	SMV8DN40
	Diámetro hidráulico	M	4,71E-03	4,71E-03	4,71E-03	7,20E-03
	Proporción de tubo vacío	%	96,7%	96,7%	96,7%	83,0%
Datos de funcionamiento	Temperatura	°C	190	190	190	191
	Presión previa	bar	1,46	1,9	1,73	1,04
	Presión posterior	bar	1,04	1,7	1,35	1,04
Catalizador	Circuito 1)	m ³ /h	1,1	1,1	1,1	1,3
	Sal de cinc	% en peso	65 +/- 5%	65 +/- 5%	65 +/- 5%	65 +/- 5%
Acetileno	Entrada	mol/h	17,43	21,62	21,62	10,86
Éster vinílico	Producción	mol/h	16,50	20,82	20,11	9,33
Acetileno	Exceso	mol/mol	1,056	1,038	1,075	1,163
Éster vinílico	RZA	t/m ³ /h	1,047	1,321	1,276	0,592
PS entrada	M/v*g entrada	mbar/m	63	64	62	69
PS salida	M/v*g salida	mbar/m	85	89	87	87
PD entrada	P _{1g} /L entrada	mbar/m	472	492	492	86
PD salida	P _{1g} /L salida	mbar/m	143	141	141	67
Factor B	Reactor entrada	-	7,45	7,66	7,87	1,24

En el ensayo 14 se alcanzó un rendimiento espacio-tiempo extraordinariamente elevado, de más de 1 t/m³/h con una temperatura típica del procedimiento muy baja de tan sólo 190°C. Por ligera subida de la presión se pudo alcanzar una mejora más del rendimiento espacio-tiempo (ensayos 15, 16).

El exceso de acetileno fue mínimo, de manera que se pudo prescindir de un circuito de acetileno. Especialmente en el ensayo 15 el gas de escape ya no era mensurable.

Finalmente, en el ensayo 17 el circuito de acetileno se ajustó de tal modo, que la diferencia de presión del lado del gas a lo largo del reactor era cero, es decir que la pérdida de presión y la presión estática se compensaron. A pesar de ello, el reactor estaba inundado y funcionaba tranquilamente y sin perturbaciones. La toma de acetileno, que se ajustaba por sí sola, conducía a un rendimiento espacio-tiempo todavía aún muy elevado, de casi 0,6 t/m³/h, de modo que se pudo hacer funcionar sin problemas un reactor de longitud arbitraria (eventualmente con una alimentación múltiple de acetileno) con la presión previa de acetileno permitida de máximo 300 mbar.

ES 2 301 459 T3

Ejemplo 4

(Procedimiento conforme a la invención)

- 5 En la instalación para ensayos descrita en el ejemplo 3 se examinó de forma orientativa la vinilación de ácido 2-etil-hexanoico (2-EHS). Sin más optimización, se alcanzaron ya aquí rendimientos espacio-tiempo interesantes de 0,3 t/m³/h, aún cuando este ácido es mucho más difícil de vinilizar que un ácido carboxílico terciario

10	Ejemplo	N ^{os} correlativos	-	18	19	20
15	Ácido carboxílico			2EHS	2EHS	2EHS
	Reactor	Longitud	m	2	2	2
		Diámetro	m	4,30E-02	4,30E-02	4,30E-02
20	Cuerpos de relleno	Tipo	-	SMV8DN40	SMV8DN40	SMV8DN40
		Diámetro hidráulico	m	7,20E-03	7,20E-03	7,20E-03
25		Proporción de tubo vacío	%	83,0%	83,0%	83,0%
30	Datos de funcionamiento	Temperatura	°C	200	195	190
35		Presión previa	bar	1,114	1,114	1,114
		Presión posterior	bar	1,04	1,04	1,04
40	Catalizador	Circuito	m ³ /h	1,33	1,33	1,32
		Sal de cinc peso	% en	65 +/-5%	65 +/-5%	65 +/-5%
45	Acetileno	Entrada	mol/h	8,739	6,757	7,432
	Éster vinílico	Producción	mol/h	5,65	3,70	4,90
	Acetileno	Exceso	mol/mol	1,548	1,825	1,518
50	Éster vinílico	RZA	t/m ³ /h	0,331	0,217	0,287
	PS entrada	M/V·g entrada	mbar/m	73	76	75
55	PS salida	M/V·g salida	mbar/m	83	86	85
	PD entrada	P _g /L entrada	mbar/m	129	134	140
60	PD salida	P _g /L salida	mbar/m	106	110	116
65	Factor B	Reactor entrada	-	1,78	1,76	1,86

ES 2 301 459 T3

Ejemplo 5

(Procedimiento conforme a la invención)

5 Ácidos carboxílicos con cadenas alifáticas relativamente pequeñas tales como, por ejemplo, ácido butírico, por lo regular no son accesibles a la vinilación según el procedimiento de la sal de cinc, puesto que debido a la elevada presión de vapor de los ácidos no se pueden alcanzar las temperaturas de reacción necesarias de habitualmente > 200°C. Por ejemplo, el ácido butírico a presión normal de 1013 mbar tiene un punto de ebullición de 165,5°C.

10 Los ensayos se llevaron a cabo como en los ejemplos 3 y 4, habiéndose dispuesto delante del reactor un compresor de gas por chorro de líquido (boquilla de chorro) para la alimentación con acetileno. La temperatura de reacción se eligió tan baja, que se encontraba por debajo del punto de ebullición de la mezcla sal de cinc-ácido butírico.

15 En el ensayo 21 se utilizó un reactor que estaba repleto con anillos de malla de alambre 6*6 mm. Estos anillos de malla de alambre son habituales en la técnica de la destilación (VFF Vereinigte Füllkörper Fabriken).

Resultados de los ensayos

Ensayo	N ^{os} corretativos	-	21	22	23	24
Reactor	Longitud	m	2	2	2	2
	Diámetro	m	6,40E-02	4,30E-02	4,30E-02	4,30E-02
Cuerpos de relleno	Tipo	-	MDR 6*6	SMV8DN 40	SMV8DN 40	SMV8DN 40
	Diámetro hidráulico	m	2,55E-03	7,20E-03	7,20E-03	7,20E-03
	Proporción de tubo vacío	%	91,5%	83,0%	83,0%	83,0%
Datos de funcionamiento	Temperatura	°C	180	167	177	177
	Presión previa	bar	1,06	2	2	2,35
	Presión posterior	bar	1,04	2,00	2	2,3
Catalizador	Circuito 1)	m ³ /h	1,04	1,59	1,26	1,26
	Sal de cinc	% en peso	50,0%	55,0%	84,2%	84,2%
Acetileno	Entrada	mol/h	5,14	6,31	10,405	11,937
Éster vinílico	Producción	mol/h	1,52	1,91	4,20	5,34
Acetileno	Exceso	mol/mol	3,37	3,30	2,48	2,23
Éster vinílico	RZA	t/m ³ /h	0,027	0,075	0,17	0,21
PS entrada	M/V·g entrada	mbar/m	88	97	90	90
PS salida	M/V·g salida	mbar/m	99	103	99	100
PD entrada	P ₁₃ /L entrada	mbar/m	239	146	99	99
PD salida	P ₁₄ /L salida	mbar/m	113	119	78	78
Factor B	Reactor entrada	-	2,72	1,50	1,10	1,10

ES 2 301 459 T3

En el ensayo 21 (sin presión) se observó una pequeña formación de éster vinílico. Pero por incremento de la presión, subida del contenido en sal de cinc en el catalizador y un moderado exceso de acetileno (modo de funcionar en circuito de gas) se alcanza nuevamente un claro incremento del rendimiento espacio-tiempo. En el ensayo 24, con 0,21 t/m³/h, se alcanza ya una magnitud técnicamente razonable. Por consiguiente, por el procedimiento conforme a la invención también se puede acceder a la vinilación de ácidos carboxílicos inferiores tales como ácido butírico.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 301 459 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la realización catalítica de reacciones de varias fases en un reactor tubular, **caracterizado** porque el catalizador está contenido en la fase continua y al menos un educto, en una fase dispersa, y el factor de carga B del reactor tubular es igual o mayor de 0,8, y porque por la reacción de varias fases se hacen reaccionar ácidos carboxílicos con acetileno para dar los correspondientes ésteres vinílicos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido carboxílico contiene 2 a 16 átomos de carbono.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el catalizador es una sal metálica del ácido carboxílico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el catalizador es la sal de cinc del ácido carboxílico.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el factor de carga B es mayor o igual a 0,9.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el factor de carga B es mayor o igual a 1,0.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la relación másica de la fase continua a la o las fases dispersas es mayor de 2.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la fase continua delante del reactor de tubos acciona una boquilla de chorro.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque al menos un educto se dispersa por la energía introducida en el reactor tubular por la fase continua.

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

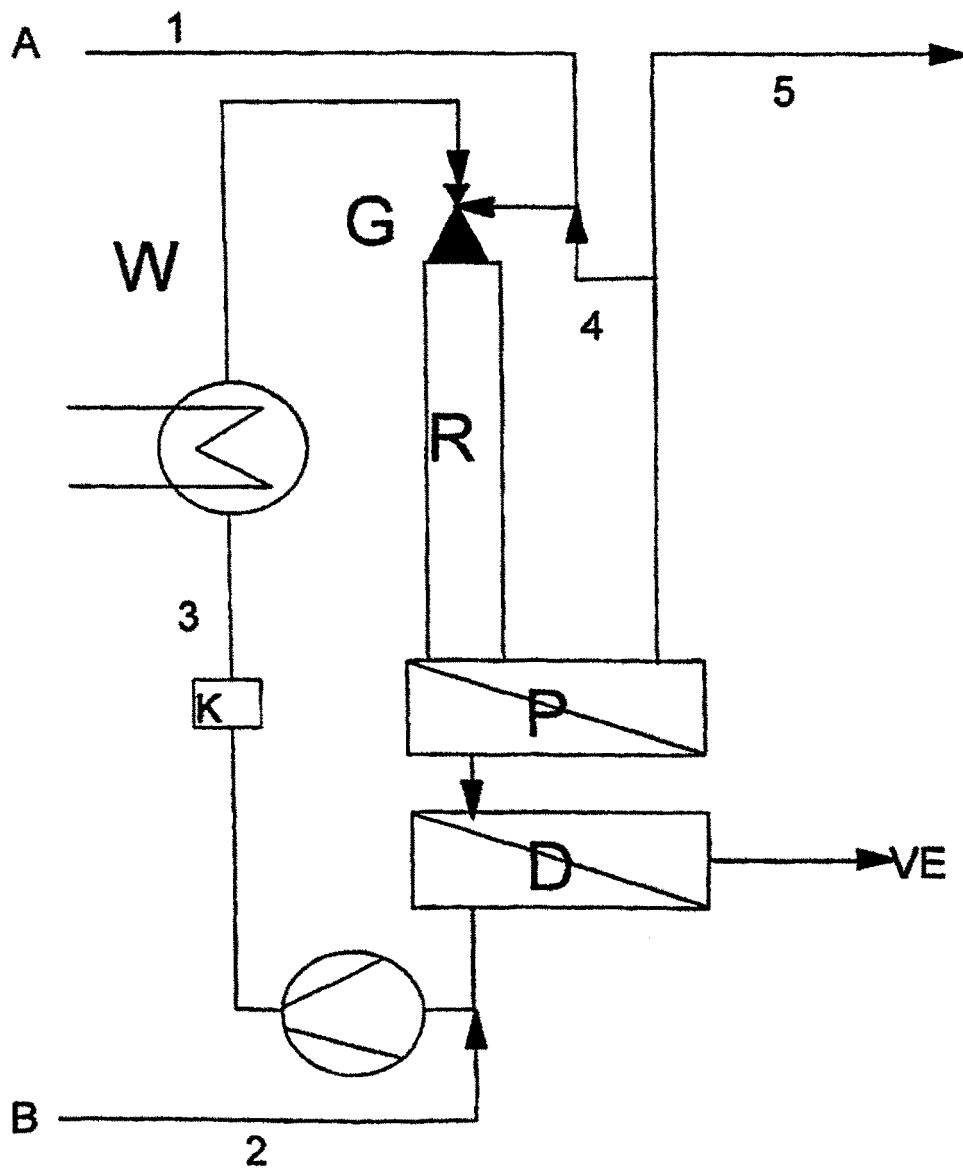


Fig. 2

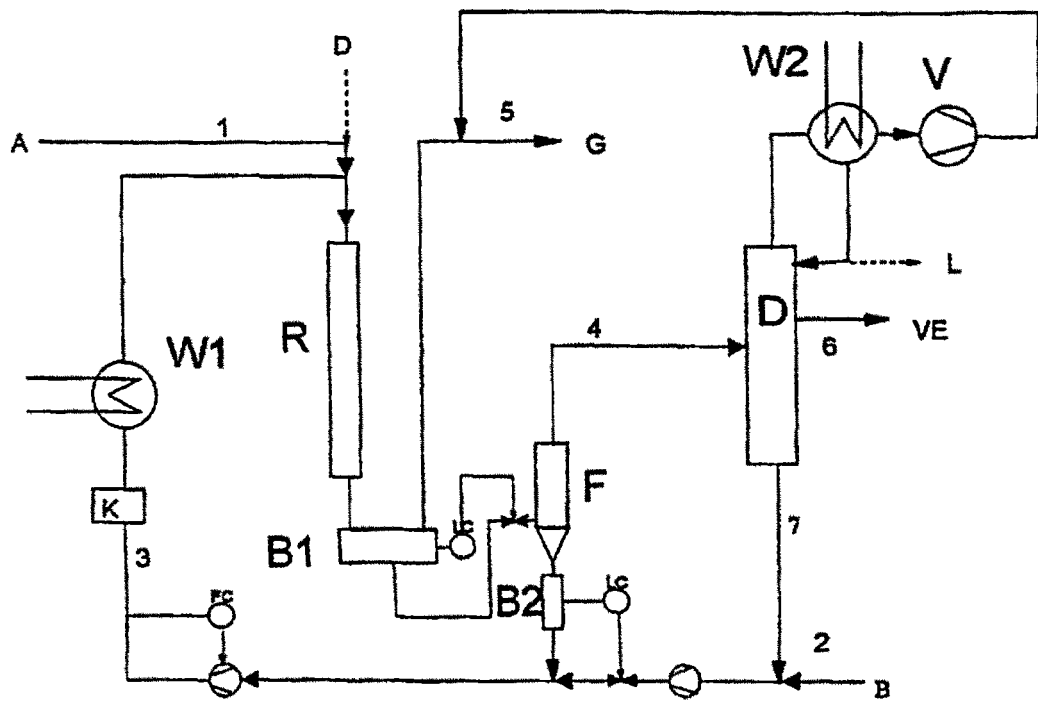


Fig. 3

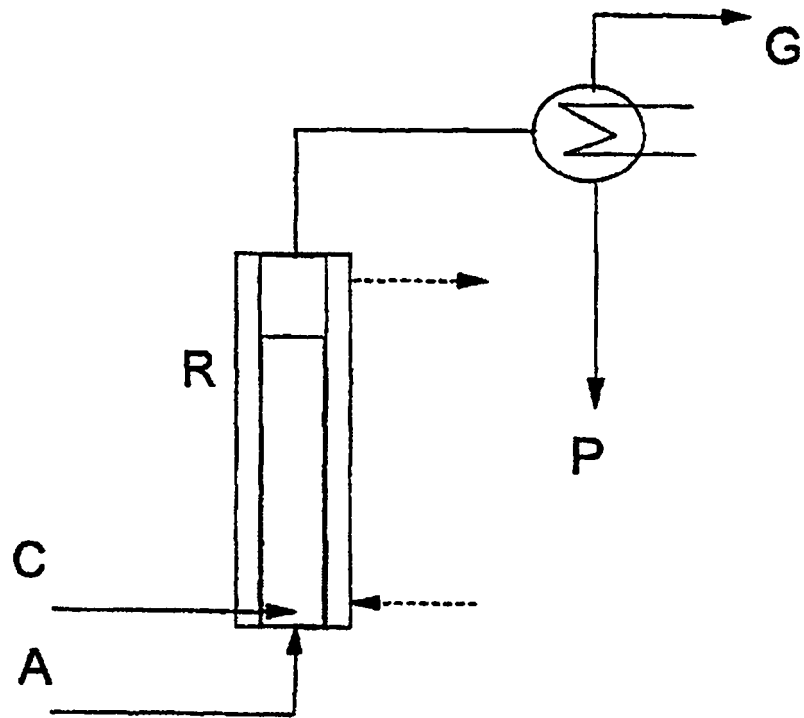


Fig. 4

