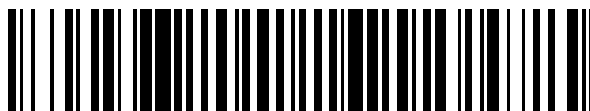


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 026**

51 Int. Cl.:

B01J 8/04 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C07C 29/152 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2012 E 12710531 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2531286**

54 Título: **Proceso para la síntesis de metanol**

30 Prioridad:

27.04.2011 GB 201107072

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

16.02.2015

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES
LIMITED (100.0%)**

**10 Eastbourne Terrace
London W2 6LG, GB**

72 Inventor/es:

GAMLIN, TIMOTHY DOUGLAS

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 529 026 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la síntesis de metanol

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para la conversión de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, conocidos colectivamente como gas de síntesis, en productos líquidos en presencia de un catalizador de síntesis de metanol. El gas de síntesis puede derivar de un número de fuentes, tales como gas natural reformado o mediante la gasificación de carbón o biomasa.
- 10 **[0002]** El campo de la síntesis de metanol se ha convertido en un área de interés renovado en los últimos años ya que los usos del metanol se han extendido a áreas, tales como aditivos de combustible y para su uso en la producción de olefinas. Gran parte del interés ha surgido de China, donde se han construido plantas de "carbón para productos químicos" y "carbón para combustible" en zonas donde se encuentran grandes cantidades de carbón. Esto ofrece la oportunidad de monetizar este carbón cuando se encuentra en zonas remotas, y puede ser difícil y/o costoso el transporte.
- 15 **[0003]** Por consiguiente, es deseable optimizar el proceso de producción de metanol. Se han desarrollado varias estrategias para esto y éstas generalmente se han dirigido al diseño del reactor o en la formulación del catalizador. Uno de los principales problemas con el proceso es que el calor desprendido, siendo aproximadamente la mitad del producido en una reacción de Fischer-Tropsch para la misma cantidad de óxido de carbono convertido, las mejoras en la actividad del catalizador y/o el uso de gases derivados del carbón más reactivos están empezando a cuestionar la capacidad de transferencia de calor de los diseños actuales.
- 20 **[0004]** Un estrategia para la manipulación del calor desprendido es llevar a cabo la reacción en un reactor de lecho fijo. Un ejemplo de un diseño de reactor adecuado se puede encontrar en el documento GB 1364357. En esta disposición, se cargan gránulos de catalizador dentro de los tubos de un reactor axial. Se suministra un medio de refrigeración, tal como agua de vaporización, alrededor de los tubos. Se pasan a continuación gases reactivos a través de los tubos en los que entran en contacto con el catalizador y tiene lugar la reacción de formación de metanol. El calor desprendido se transfiere a través de la pared de los tubos al medio de refrigeración circundante. Sin embargo, la resistencia a la transferencia de calor del centro del tubo a la pared puede ser significativa y, por lo tanto, en vista de la necesidad de controlar el calor dentro del tubo, el tamaño de los tubos está limitado para permitir que el calor pase fácilmente desde el centro de los tubos a las paredes donde se produce el intercambio de calor. En general, por tanto, los tubos tienen un diámetro de menos de aproximadamente 40 mm para garantizar el nivel requerido de transferencia de calor y para evitar que el catalizador situado hacia el centro del tubo se sobrecaliente, lo cual aumentará la producción de subproductos.
- 25 **[0005]** Esto representa no sólo una pérdida en la conversión en el producto deseado, sino también conduce a la necesidad de separar los subproductos lo que aumenta los costes. El tamaño pequeño de los tubos contribuye al alto coste de la construcción de estos reactores.
- 30 **[0005]** Además, la selección cuidadosa de las condiciones, tales como la velocidad superficial y la velocidad espacial horaria del gas tiene que realizarse con el fin de mantener la transferencia de calor requerida y alcanzar la conversión requerida en una caída de presión global razonable.
- 35 **[0006]** Estos reactores son difíciles de cargar con catalizador, ya que se debe cargar en tubos individuales mientras se toman medidas para asegurar que los tubos se cargan de manera uniforme.
- 40 **[0007]** Una estrategia alternativa es llevar a cabo la reacción en un reactor de suspensión de burbujas, tal como el descrito en el documento US 4628066. En esta disposición, se suspenden pequeñas partículas de catalizador, tales como de 150 μm o menos, en el producto hidrocarburo y se agitan mediante la inyección de gas de reacción en la parte inferior del reactor. El gas queda muy dispersado por todo el reactor y el calor generado por la reacción se puede transferir de manera eficaz, en particular, con gases del carbón altamente reactivos. Existe un límite de lo concentrada que puede ser la suspensión y por lo tanto una proporción significativa del reactor es ocupada con líquido de transferencia de calor.
- 45 **[0008]** Cuando estos reactores están en funcionamiento, las retenciones de gas dentro de la suspensión son significativas. Esto requiere una capacidad del reactor adicional para acomodar el lecho en suspensión en el estado gaseado. Para acomodarlo, los reactores son generalmente grandes en comparación con los utilizados en reacciones en fase gas. Aunque estos reactores ofrecen la ventaja de una carga de catalizador más sencilla, no parecen haber sido ampliamente utilizados.
- 50 **[0009]** Una estrategia alternativa es utilizar un denominado catalizador en un reactor de diseño con coraza, tal como el descrito en el documento US 4778662, en el que el gas reactivo enfriado fluye axialmente en contracorriente al gas de reacción en una serie de tubos dispuestos verticalmente a lo largo del lecho del catalizador. El gas reactivo frío alimentado al reactor se calienta mediante la absorción del calor de reacción del metanol producido en el lecho del catalizador que rodea el tubo. En el momento en el gas emerge del tubo abierto por encima del lecho del catalizador, está a temperatura de reacción. A continuación, fluye hacia abajo a través del lecho del catalizador donde se desprende metanol. Como la reacción está limitada en equilibrio, en muchos casos, se puede disponer fácilmente el reciclaje
- 55
- 60
- 65

necesario para absorber el calor de reacción. Como la longitud axial de los reactores de este tipo puede estar limitada por consideraciones de caída de presión, el diámetro del reactor tiene que incrementarse para acomodar la capacidad requerida. Si las consideraciones logísticas limitan el tamaño del reactor que se puede utilizar, la capacidad del reactor también puede estar limitada.

[0010] El diseño descrito en el documento US 4339413 es complicado y caro de construir en tamaños más grandes y no ha habido un uso amplio en la producción de metanol.

[0011] Una estrategia alternativa es utilizar un reactor con elevación del flujo radial del tipo descrito por primera vez en el documento US 4.321.234. Los reactores de este tipo tienen diversas ventajas, incluyendo que son de un diseño simple, son fáciles de construir, fáciles de cargar y descargar, tienen una caída de presión baja y una alta capacidad en un reactor individual. Para los catalizadores actuales ofrece un diseño muy eficaz para el amplio espectro de gases de síntesis y puede alcanzar capacidades muy elevadas en un único reactor de diámetro y peso muy moderados. Sin embargo, como emerge una nueva generación de catalizadores del estado de la técnica, tal como los descritos en el documento WO 2010/0146380, la capacidad de eliminar el calor será más difícil.

[0012] Una estrategia alternativa se describe en el documento CA1251019 en el que se utiliza un sistema de reacción adiabática de cuatro etapas con refrigeración externa después de la primera y segunda etapa. Esto permite el uso eficaz de catalizador. Sin embargo, es relativamente caro de disponer.

[0013] De este modo, se entenderá que mientras que las diversas estrategias para llevar a cabo reacciones para la producción de metanol ofrecen cada una algunas ventajas, también tienen cada una sus propias desventajas. Existe, por lo tanto, todavía la necesidad de proporcionar un proceso mejorado para la síntesis de metanol, que aborda uno o más de los problemas de las disposiciones de la técnica anterior.

[0014] Según la presente invención, se proporciona un proceso para la conversión de gas de síntesis en metanol poniendo en contacto una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis con un catalizador en partículas, llevándose a cabo dicho proceso en un reactor tubular que tiene una entrada y una salida, estando dicha salida situada aguas abajo de la entrada, comprendiendo dicho reactor uno o más tubos que tienen situados en los mismos uno o más portadores para dicho catalizador en partículas y medio de refrigeración en contacto con dicho al menos un tubo; en el que dicho portador de catalizador comprende:

un recipiente anular que contiene catalizador, teniendo dicho recipiente una pared interior perforada que define un tubo, una pared exterior perforada, una superficie superior que cierra el recipiente anular y una superficie inferior que cierra el recipiente anular;

una superficie que cierra la parte inferior de dicho tubo formada por la pared interior del recipiente anular; una falda que se extiende hacia arriba desde la pared exterior perforada del recipiente anular desde una posición en o cerca de la superficie inferior de dicho recipiente hasta una posición por debajo de la posición de una junta; y una junta situada en o cerca de la superficie superior y que se extiende desde el recipiente en una distancia que se extiende más allá de una superficie exterior de la falda; comprendiendo dicho proceso:

(a) introducir los reactivos gaseosos a través de la entrada;

(b) pasar dichos reactivos hacia abajo a través de dicho al menos un tubo a la superficie superior de dicho, o el primer, portador de catalizador, donde pasan en el pasaje definido por la pared interior perforada del recipiente antes de pasar radialmente a través del lecho del catalizador hacia la pared exterior perforada;

(c) permitir que se produzca la reacción a medida que el gas de síntesis entra en contacto con el catalizador;

(d) pasar el reactivo sin reaccionar y el producto fuera del recipiente a través de la pared exterior perforada y, a continuación, hacia arriba entre la superficie interior de la falda y la pared exterior del recipiente anular hasta que alcanzan la junta, donde se dirigen sobre el extremo de la falda y se hace que fluyan hacia abajo entre la superficie exterior de la falda y la superficie interior del tubo del reactor donde tiene lugar la transferencia de calor;

(e) repetir las etapas (b) a (d) en cualquier portador de catalizador posterior; y

(f) extraer el producto de la salida.

[0015] El portador del catalizador se describe en detalle en el documento PCT/GB2010/001931, presentada el 19 de octubre de 2010, que se incorpora aquí por referencia.

[0016] El recipiente del catalizador generalmente será de un tamaño tal que es de unas dimensiones menores que las dimensiones internas del tubo del reactor en el que se coloca. La junta es de un tamaño tal que interacciona con la pared interior del tubo del reactor cuando el portador del catalizador de la presente invención está en posición dentro del tubo. La junta no necesita ser perfecta, siempre que sea suficientemente eficaz para hacer que la mayor parte del gas que fluye pase a través del portador.

[0017] Generalmente, una pluralidad de portadores del catalizador estarán apilados dentro del tubo del reactor. En esta disposición, los reactivos/productos fluyen hacia abajo entre la superficie exterior de la falda de un primer portador y la superficie interior del tubo del reactor hasta que entran en contacto con la superficie superior y la junta de un segundo portador y se dirigen hacia abajo en el tubo del segundo portador definido por la pared interior perforada de su recipiente anular. A continuación, se repite la trayectoria del flujo descrito anteriormente.

[0018] El portador del catalizador puede estar formado de cualquier material adecuado. Dicho material se elegirá generalmente para soportar las condiciones de funcionamiento del reactor. Generalmente, el portador del catalizador se fabrica a partir de acero al carbono, aluminio, acero inoxidable, otras aleaciones o cualquier material capaz de soportar las condiciones de reacción.

[0019] La pared del recipiente anular puede ser de cualquier grosor adecuado. El grosor adecuado será del orden de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 1,0 mm, preferiblemente del orden de aproximadamente 0,3 mm a aproximadamente 0,5 mm.

[0020] El tamaño de las perforaciones en las paredes interior y exterior del recipiente anular se seleccionará de manera que permite el flujo uniforme del reactivo o reactivos y el producto o productos a través del catalizador, mientras se mantiene el catalizador dentro del recipiente. Por lo tanto, se entenderá que su tamaño dependerá del tamaño de las partículas del catalizador que se utiliza. En una disposición alternativa, las perforaciones pueden ser de un tamaño tal que son más grandes, pero tienen una malla de filtro que cubre las perforaciones para asegurar que el catalizador se mantiene dentro del recipiente anular. Esto permite utilizar perforaciones más grandes que facilitarán la libre circulación de los reactivos sin una pérdida significativa de presión.

[0021] Se entenderá que las perforaciones pueden ser de cualquier configuración adecuada. De hecho, cuando se describe que una pared es perforada, todo lo que se requiere es que haya medios para permitir que los reactivos y los productos pasen a través de las paredes. Estas pueden ser pequeñas aberturas de cualquier configuración, pueden ser ranuras, pueden estar formadas por una rejilla de alambre o por cualquier otro medio de creación de una superficie porosa o permeable.

[0022] Aunque la superficie superior que cierra el recipiente anular generalmente se situará en el borde superior de la pared del recipiente anular o cada pared del mismo, puede ser deseable situar la superficie superior por debajo del borde superior, de manera que una parte del borde superior de la pared exterior forma un borde. De manera similar, la superficie inferior puede estar situada en el borde inferior de la pared, o de cada pared, del recipiente anular o puede ser deseable situar la superficie inferior, de manera que está por encima del borde inferior de la pared del recipiente anular, de manera que la pared forma un borde.

[0023] La superficie inferior del anillo y la superficie que cierra la parte inferior del tubo pueden estar formadas como una sola unidad o pueden ser dos piezas separadas conectadas entre sí. Las dos superficies pueden ser coplanares, pero en una disposición preferida, están en diferentes planos. En una disposición, la superficie que cierra la parte inferior del tubo está en un plano inferior a la superficie inferior del recipiente anular. Esto sirve para ayudar en la colocación de un portador sobre un portador dispuesto debajo del mismo cuando se utilizan una pluralidad de recipientes. Se entenderá que en una disposición alternativa, la superficie que cierra la parte inferior del tubo puede estar en un plano más elevado que la superficie inferior del recipiente anular.

[0024] Aunque la superficie inferior generalmente será sólida, puede incluir uno o más orificios de drenaje. Cuando están presentes uno o más orificios de drenaje, pueden estar cubiertos por una malla de filtro. Del mismo modo, puede estar presente un orificio de drenaje, opcionalmente cubierta con una malla de filtro, en la superficie que cierra la parte inferior del tubo. Cuando el portador se utiliza en una orientación no vertical, el orificio de drenaje, cuando está presente, estará situado en una posición alternativa, es decir, aquella que es el punto más bajo en el portador cuando está en uso.

[0025] Se pueden extender uno o más medios espaciadores hacia abajo desde la superficie inferior del recipiente anular. El medio espaciador, o cada uno de los medios espaciadores, pueden estar formados como componentes separados o pueden estar formados mediante depresiones en la superficie inferior. Cuando estos medios espaciadores están presentes, ayudan a proporcionar un pasaje claro para que los reactivos y los productos fluyan entre la superficie inferior del primer portador y la superficie superior de un segundo portador inferior en uso. El espaciador puede ser del orden de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 15 mm, o aproximadamente de 6 mm de profundidad. Alternativamente, o adicionalmente, pueden estar presentes medios espaciadores en la superficie superior.

[0026] La superficie superior que cierra el recipiente anular puede incluir en su superficie superior medios para colocar el recipiente contra un portador de catalizador apilado sobre el recipiente en uso. Los medios para colocar el recipiente pueden ser de cualquier disposición adecuada. En una disposición, comprende un cuello vertical que tiene aberturas o espacios en el mismo para permitir la entrada de reactivos.

[0027] La falda que se extiende hacia arriba puede ser lisa o puede tener forma. Se puede utilizar cualquier forma adecuada. Las formas adecuadas incluyen pliegues, ondulaciones, y similares. Los pliegues, ondulaciones y similares se dispondrán generalmente longitudinalmente a lo largo de la longitud del portador. La conformación de la falda vertical aumenta el área superficial de la falda y ayuda con la inserción del portador del catalizador en el tubo de reacción, ya que permitirá cualquier rugosidad de la superficie en la superficie interior del tubo del reactor o diferencias en las tolerancias en los tubos a alojar.

[0028] Cuando la falda que se extiende hacia arriba tiene forma, en general, se aplanará hasta una configuración lisa hacia el punto en el que está conectada al recipiente anular para permitir que se forme una junta de los gases con el

recipiente anular. La falda vertical estará conectada generalmente a la pared exterior del recipiente anular en o cerca de la base del mismo. Cuando la falda está conectada en un punto por encima de la parte inferior de la pared, la pared estará libre de perforaciones en el área por debajo del punto de conexión. La falda vertical puede ser flexible.

5 **[0029]** Generalmente, la falda vertical se detendrá en aproximadamente 0,5 cm a aproximadamente 1,5 cm, preferiblemente aproximadamente 1 cm, de la superficie superior del recipiente anular.

10 **[0030]** Sin desear estar ligado por ninguna teoría, se cree que la falda vertical sirve para reunir los reactivos/productos de la pared exterior perforada del recipiente anular y dirigirlos a través de las formas hacia la parte superior del portador del catalizador que recoge más reactivos/productos que salen de la pared exterior del recipiente anular a medida que se mueven hacia arriba. Tal como se describió anteriormente, los reactivos/productos se dirigen entonces hacia abajo entre la pared del tubo y el exterior de la falda vertical. Mediante este método, se mejora la transferencia de calor por debajo de toda la longitud del portador, pero a medida que el intercambio de calor se separa del catalizador, se puede utilizar un fluido de intercambio de calor más caliente o más frío, según sea apropiado, sin interrumpir la reacción en la pared del tubo y, al mismo tiempo, asegurando que la temperatura del catalizador hacia el centro del portador se mantiene adecuadamente.

20 **[0031]** La junta se puede formar en cualquier forma adecuada. Sin embargo, será generalmente suficientemente compresible para acomodar el diámetro más pequeño del tubo del reactor. La junta será generalmente una junta deslizante flexible. En una disposición, se puede utilizar un anillo O. Se podría utilizar un anillo partido compresible o un anillo que tiene un alto coeficiente de expansión. La junta puede estar formado de cualquier material adecuado siempre que pueda soportar las condiciones de reacción. En una disposición, puede ser una brida deformable que se extiende desde el portador. La brida puede tener un tamaño para que sea más grande que el diámetro interno del tubo, de manera que cuando el recipiente se inserta en el tubo se deforma para ajustarse en el interior e interaccione con el tubo.

25 **[0032]** En la presente invención, el espacio anular entre la superficie exterior del recipiente del catalizador y la superficie interior de la pared del tubo es pequeño, generalmente del orden de aproximadamente 3 mm a aproximadamente 15 mm o aproximadamente 10 mm. Este espacio estrecho permite conseguir un coeficiente de transferencia de calor, de manera que se puede conseguir una diferencia de temperatura aceptable del orden de aproximadamente 10°C a 30 aproximadamente 40°C entre el gas de salida enfriado y el refrigerante.

[0033] El tamaño del anillo entre la falda y la pared del catalizador y la falda y la pared del tubo se seleccionará generalmente para acomodar el caudal de gas requerido mientras se mantiene una alta transferencia de calor y una baja caída de presión. De este modo, el proceso de la presente invención puede incluir adicionalmente la etapa de seleccionar el tamaño adecuado del anillo para satisfacer estos criterios.

40 **[0034]** El proceso de la presente invención permite utilizar tubos de reactor relativamente grandes. En particular, se pueden utilizar tubos que tienen diámetros en la región de aproximadamente 75 mm a aproximadamente 130 mm o incluso aproximadamente 150 mm en comparación con diámetros de menos de aproximadamente 40 mm utilizados en los sistemas convencionales. Los tubos de diámetro más grande permitirán una capacidad en la región de aproximadamente 5.000 toneladas por día de metanol en un único reactor de aproximadamente 5 m y 500 toneladas de peso.

45 **[0035]** Tal como se describió anteriormente la naturaleza exotérmica de la reacción de síntesis del metanol es un factor importante en el diseño de un reactor en el que puede llevarse a cabo la reacción. El uso del portador del catalizador en el proceso de la presente invención permite que los tubos en un reactor axial generador de vapor que comprende una pluralidad de portadores de catalizadores se conviertan, a la práctica, en una pluralidad de reactores adiabáticos con inter-refrigeración.

50 **[0036]** Se puede utilizar cualquier catalizador adecuado en el proceso de la presente invención. Se pueden utilizar formas en polvo, espuma, estructuradas, u otras formas adecuadas.

55 **[0037]** Una ventaja del proceso de la presente invención es que el portador permite la utilización de catalizadores de diferente diámetro, tales como los que tienen diámetros de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 1 mm. Dado que éstos se utilizan en un lecho fijo, la resistencia de transferencia de masa puede reducirse considerablemente con respecto a disposiciones de la técnica anterior en las que no se utiliza un lecho fijo. Esto conducirá a una mayor selectividad de los productos requeridos.

60 **[0038]** Además, como los catalizadores con diámetros en el extremo inferior del intervalo tienen una elevada área superficial y se encuentran en el flujo directo del gas de reacción, se mantienen a una temperatura que es muy similar a la del gas que fluye. Esto reducirá la tendencia a la formación de subproductos.

65 **[0039]** En una disposición alternativa, puede utilizarse un catalizador monolítico. En esta disposición, la estructura del recipiente del catalizador puede modificarse. Los detalles completos de un recipiente del catalizador adecuado para su uso con un catalizador monolítico se describe en la solicitud de patente GB nº 1105691.8 presentada el 4 de abril 2011, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia.

[0040] De este modo, según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la conversión de gas de síntesis en metanol poniendo en contacto una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis con un catalizador monolítico, llevándose a cabo dicho proceso en un reactor tubular que tiene una entrada y una salida, estando dicha salida situada aguas abajo de la entrada, comprendiendo dicho reactor uno o más tubos que tienen situados en los mismos uno o más portadores para dicho catalizador monolítico y medio de refrigeración en contacto con dichos tubos;

en el que dicho portador de catalizador comprende:

un recipiente que contiene un catalizador monolítico, teniendo dicho recipiente una superficie inferior que cierra el recipiente y una falda que se extiende hacia arriba desde la superficie inferior de dicho recipiente hasta una posición por debajo de la posición de una junta y espaciada de la misma, estando dicha falda colocada, de manera que existe un espacio entre una superficie exterior del catalizador monolítico y la falda; y

una junta situada en o cerca de la superficie superior del catalizador monolítico y que se extiende desde el catalizador monolítico en una distancia que se extiende más allá de una superficie exterior de la falda; comprendiendo dicho proceso:

(a) introducir los reactivos gaseosos a través de la entrada;

(b) pasar dichos reactivos hacia abajo a través de dicho al menos un tubo a la superficie superior de dicho, o el primer, catalizador monolítico, donde pasan a través del catalizador monolítico;

(c) permitir que se produzca la reacción a medida que el gas de síntesis entra en contacto con el catalizador;

(d) pasar el reactivo sin reaccionar y el producto fuera del catalizador y, a continuación, hacia arriba entre la superficie interior de la falda y la superficie exterior del catalizador monolítico hasta que alcanzan la junta, donde se dirigen sobre el extremo de la falda y se hace que fluyan hacia abajo entre la superficie exterior de la falda y la superficie interior del tubo del reactor donde tiene lugar la transferencia de calor;

(e) repetir las etapas (b) a (d) en cualquier portador de catalizador posterior; y

(f) extraer el producto de la salida.

[0041] En una disposición, el catalizador monolítico es un sólido, en que sustancialmente no hay espacio dentro del cuerpo del monolito que no esté ocupado por el catalizador. Cuando el monolito está en uso en un reactor vertical con flujo descendente, el reactivo o reactivos fluyen hacia abajo a través del tubo del reactor, el reactivo o reactivos entran en contacto primero con la cara superior del catalizador monolítico y fluyen a través del mismo en una dirección paralela al eje del cilindro. La junta del recipiente evita que el reactivo o reactivos fluyan alrededor del monolito y ayuda a dirigir los reactivos en el catalizador. A continuación, la reacción tendrá lugar dentro del catalizador monolítico. A continuación, el producto también fluirá hacia abajo a través del monolito en una dirección paralela al eje del cilindro.

[0042] Una vez que el reactivo o reactivos y el producto alcanzan la superficie inferior del portador del catalizador, se dirigen hacia la falda del portador. Para facilitar este flujo, se pueden proporcionar pies dentro del portador en la cara superior de la superficie inferior, de manera que, cuando se usa, el monolito del catalizador está soportado en los pies y existe un hueco entre la parte inferior del monolito del catalizador y la superficie inferior del portador del catalizador. La falda que se extiende hacia arriba dirige entonces el reactivo o reactivos y el producto hacia arriba entre la superficie interior de la falda y la superficie exterior del catalizador monolítico hasta que alcanzan la parte inferior de la junta. A continuación, se dirigen, por la parte inferior de la junta, sobre el extremo de la falda y a continuación fluyen hacia abajo entre la superficie exterior de la falda y la superficie interior del tubo del reactor donde tiene lugar la transferencia de calor.

[0043] En una disposición alternativa, el catalizador monolítico tiene un canal que se extiende longitudinalmente a través del mismo. Generalmente, el canal estará situado en el eje central del catalizador monolítico. De este modo, cuando el tubo del reactor es de sección transversal circular, el catalizador monolítico de esta disposición tendrá una sección transversal anular. En esta disposición, cuando se utiliza, en un reactor vertical con flujo descendente, el reactivo o reactivos fluyen hacia abajo a través del tubo del reactor y, de este modo, entran en contacto primero con la superficie superior del catalizador monolítico. La junta bloquea el paso del reactivo o reactivos alrededor de la cara del catalizador. Dado que la trayectoria de flujo del reactivo o reactivos está impedido por el catalizador, generalmente tomará la trayectoria más fácil y entrará en el canal en el monolito. El reactivo o reactivos entran a continuación en el catalizador monolítico anular y pasan radialmente a través del catalizador hacia la superficie exterior del monolito del catalizador. Durante el paso a través del monolito del catalizador se produce la reacción. El reactivo sin reaccionar y el producto fluyen a continuación fuera del catalizador monolítico a través de la superficie exterior del mismo. La falda que se extiende hacia arriba dirige a continuación el reactivo y el producto hacia arriba entre la superficie interior de la falda y la pared exterior del catalizador monolítico hasta que alcanzan la junta. A continuación, por la parte inferior de la junta, sobre el extremo de la falda y fluyen hacia abajo entre la superficie exterior de la falda y la superficie interior del tubo del reactor donde tiene lugar la transferencia de calor.

[0044] En la disposición en la que el catalizador monolítico incluye el canal, el portador del catalizador puede incluir una superficie superior que se extenderá sobre el catalizador monolítico, pero que deja el canal descubierto. Esta superficie superior sirve para garantizar que el reactivo o reactivos no entran en el monolito del catalizador desde la parte superior, sino que se dirigen hacia el canal para el flujo radial.

[0045] La descripción de las características específicas del portador del catalizador anterior en relación con la primera realización se aplica igualmente en conexión con el portador del catalizador para un catalizador monolítico de la segunda realización en la medida en que las características relevantes estén presentes.

5 **[0046]** Sea cual sea el tipo de portador que se utilice, el número de portadores presentes por tubo variará con la actividad del catalizador, pero para longitudes de tubo actualmente disponibles en el mercado se pueden acomodar hasta aproximadamente 200 portadores por tubo. Esto permitirá un aumento de temperatura razonable del orden de aproximadamente 10°C a aproximadamente 20°C.

10 **[0047]** El flujo radial a través del portador del catalizador, o de cada uno de los mismos, dentro del tubo significa que la longitud de la trayectoria del flujo de gas también es muy baja, del orden de 1 m en total, en comparación con las disposiciones de la técnica anterior. Se pueden incluso conseguir profundidades totales del catalizador del orden de aproximadamente 2 metros con un tubo de hasta 20 metros de longitud de velocidades espaciales horarias del catalizador de aproximadamente 4.000. Una trayectoria de flujo baja significa que la caída de presión global conseguida es de un orden de magnitud inferior al que se experimentaría con el mismo catalizador en un tubo axial sin usar el proceso de la presente invención.

15 **[0048]** Una ventaja de ser capaz de lograr una baja caída de presión total mediante el proceso de la presente invención es que los tubos largos con gases con velocidades superficiales del gas elevadas, que contienen altas cantidades de sustancias inertes o un reciclado de gases se pueden acomodar fácilmente sin las desventajas de caída de presión y la potencial destrucción del catalizador experimentadas con sistemas de lecho fijo con una corriente de flujo elevado. La capacidad de acomodar el reciclado permitirá conseguir una conversión global a conversiones por paso inferiores a una alta productividad y selectividad del catalizador.

20 **[0049]** El catalizador se puede reducir y cargar de forma repetida y fiable en el portador en una instalación de fabricación. Los recipientes se pueden ensamblar en unidades conectadas que simplificarán la carga del reactor y, en particular, significará que los operadores no tienen que entrar en contacto con el catalizador. El proceso de descarga también se simplifica ya que los portadores se pueden descargar fácilmente antes de recogerse para el reprocesamiento.

25 **[0050]** En una disposición de la presente invención, pueden utilizarse en paralelo una pluralidad de reactores.

30 **[0051]** Se recuperará la corriente de producto líquido separado de la corriente que sale del reactor. En el proceso de la presente invención, el gas sin reaccionar que sale de la salida del reactor o de cada uno de los mismos se trata adicionalmente para eliminar el calor. El calor eliminado se puede reutilizar y/o devolver para enfriamiento. Se recuperará el producto líquido separado de la corriente enfriada que sale del reactor. Los gases sin reaccionar pueden reciclarse.

35 **[0052]** En una disposición, dos o más reactores pueden estar situados en comunicación de fluidos en serie con instalaciones situadas entre cada reactor para eliminar el calor. El calor se puede reutilizar y/o devolver para enfriamiento. En una disposición, se puede reciclar la corriente que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono que sale de la última etapa de una serie de reactores interconectados a cualquier punto adecuado en el proceso. En una disposición, se reciclará a la entrada del primer reactor.

40 **[0053]** En una disposición alternativa, se pueden situar en serie dos o más grupos de reactores en paralelo. En esta disposición, los grupos de reactores en paralelo están en comunicación en serie con instalaciones situadas entre cada grupo para eliminar el calor. El calor se puede reutilizar y/o devolver para enfriamiento. En una disposición, el producto líquido se puede extraer entre cada etapa pasando una corriente que contiene hidrógeno y monóxido de carbono a un grupo posterior de reactores en serie. Se puede reciclar al menos parte de la corriente que contiene hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono que sale de la última etapa de una serie de reactores interconectados a cualquier punto adecuado en el proceso. En una disposición, se reciclará a la entrada del primer reactor. Cuando el proceso incluye una pluralidad de etapas de reacción, se puede alimentar una corriente de gas de síntesis nueva a la segunda y/o una o más de cualquiera de las etapas posteriores.

45 **[0054]** En una disposición, la reacción comprende una serie de etapas de reactor cada una formada de un único reactor o una pluralidad de reactores en paralelo. La serie se puede construir, de manera que al menos parte del gas sin reaccionar que sale de una etapa del reactor pasa a una etapa posterior. El gas se puede enfriar antes de pasar a la siguiente etapa.

50 **[0055]** Se puede utilizar cualquiera de las condiciones de reacción adecuadas. En una disposición, la temperatura de reacción será de aproximadamente 150°C a aproximadamente 330°C. La presión de reacción puede ser de aproximadamente 20 bara a aproximadamente 130 bara.

55 **[0056]** La presente invención se describirá a continuación, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:
la figura 1 es una vista en perspectiva desde arriba del portador del catalizador de la presente invención;

- la figura 2 es una vista en perspectiva del portador del catalizador desde abajo;
 la figura 3 es una sección transversal parcial vista desde el lateral;
 la figura 4 es un diagrama simplificado del portador del catalizador de la presente invención;
 la figura 5 es una ilustración esquemática de un portador de la presente invención desde abajo cuando está situado dentro de un tubo;
- la figura 6 es una sección transversal esquemática de tres portadores de catalizador situados dentro de un tubo;
 la figura 7 es una sección transversal ampliada de la sección A de la figura 6;
 la figura 8 es una representación esquemática de una realización alternativa de la presente invención, que ilustra la trayectoria del flujo;
- la figura 9 es una representación esquemática de la tercera realización de la presente invención, que ilustra la trayectoria del flujo; y
 la figura 10 es una representación esquemática de la trayectoria del flujo entre dos portadores apilados del tipo ilustrado en la figura 9.
- [0057]** Un portador de catalizador -1- de la presente invención se ilustra en las figuras 1 a 3. El portador comprende un recipiente anular -2- que tiene paredes perforadas -3-, -4-. La pared perforada interior -3- define un tubo -5-. La superficie superior -6- cierra el recipiente anular en la parte superior. Se encuentra en un punto hacia la parte superior de las paredes -3-, -4- del recipiente anular -2-, de manera que se forma un borde -6-. La superficie inferior -7- cierra la parte inferior del recipiente anular -2- y la superficie -8- cierra la parte inferior del tubo -5-. La superficie -8- está situada en un plano inferior al de la superficie inferior -7-. Los medios espaciadores en forma de una pluralidad de depresiones -9- se encuentran presentes en la superficie inferior -7- del recipiente anular -2-. Los agujeros de drenaje -10-, -11- se encuentran en la superficie inferior -7- y la superficie -8-.
- [0058]** La junta -12- se extiende desde la superficie superior -6- y se dispone un cuello vertical -13- de forma coaxial con el tubo -5-.
- [0059]** La falda vertical ondulada -14- rodea el recipiente -2-. Las ondulaciones se aplanan en la región -L- hacia la base del portador -1-.
- [0060]** El portador del catalizador -1- de la presente invención se encuentra en un tubo del reactor -15-. El flujo del gas se ilustra esquemáticamente en la figura 4 mediante flechas.
- [0061]** Cuando una pluralidad de portadores de catalizador de la presente invención se encuentra dentro de un tubo del reactor -15- están conectados tal como se ilustra en las figuras 6 y 7. El efecto sobre la trayectoria del flujo se ilustra en la sección ampliada mostrada en la figura 7.
- [0062]** El portador del catalizador -101- de una segunda realización se ilustra en la figura 8. La superficie inferior -102- cierra la parte inferior del recipiente -101-. Los pies -103- se extienden hacia arriba desde la superficie inferior para soportar un catalizador monolítico -104-. La falda vertical -105- se extiende desde la superficie inferior -102-. La falda puede ser ondulada y puede estar aplanada como en una región hacia la superficie inferior -102-.
- [0063]** Se dispone la junta -106- para extenderse desde el catalizador monolítico -104- e interactuar con la pared del tubo del reactor -107-. Los deflectores -108- se extienden hacia arriba hacia la junta. Estos sirven para dirigir el flujo y para separar el portador de la superficie inferior de un portador situado por encima del portador. El flujo de gas se ilustra esquemáticamente mediante flechas.
- [0064]** Una realización alternativa de la presente invención se ilustra en la figura 9. En esta disposición, el catalizador monolítico -104- tiene un canal longitudinal -109- a través del mismo. En esta disposición, se pueden omitir los pies de la primera realización. Este portador es similar en la disposición de la primera realización. Sin embargo, adicionalmente, se dispone una superficie superior -110- para cubrir la superficie superior del catalizador monolítico. El flujo de gas en la disposición de la figura 9 se ilustra esquemáticamente mediante flechas.
- [0065]** Cuando una pluralidad de portadores de catalizador de la presente invención se encuentra dentro de un tubo del reactor -107-, el efecto sobre la trayectoria del flujo se ilustra en la sección ampliada mostrada en la figura 10.
- [0066]** Se entenderá que si bien los portadores de catalizador se han descrito con referencia particular a un uso en un tubo de sección transversal circular, el tubo puede ser de sección transversal no circular, por ejemplo, puede ser un reactor de placa. Cuando el tubo es de sección transversal no circular, el portador tendrá la forma apropiada. En esta disposición, en la realización descrita en la que se utiliza un monolito anular, se entenderá que el monolito no será un anillo circular y este término se debe interpretar en consecuencia.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la conversión de gas de síntesis en metanol mediante el contacto de una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis con un catalizador en partículas, llevándose a cabo dicho proceso en un reactor tubular que tiene una entrada y una salida, estando dicha salida situada aguas abajo de la entrada, comprendiendo dicho reactor uno o más tubos que tienen situados en los mismos uno o más portadores para dicho catalizador en partículas y medio de refrigeración en contacto con dichos tubos;
 en el que dicho portador de catalizador comprende:
 un recipiente anular para contener el catalizador en uso, teniendo dicho recipiente una pared interior perforada que define un tubo, una pared exterior perforada, una superficie superior que cierra el recipiente anular y una superficie inferior que cierra el recipiente anular;
 una superficie que cierra la parte inferior de dicho tubo formada por la pared interior del recipiente anular;
 una falda que se extiende hacia arriba desde la pared exterior perforada del recipiente anular desde una posición en o cerca de la superficie inferior de dicho recipiente hasta una posición por debajo de la posición de una junta; y
 una junta situada en o cerca de la superficie superior y que se extiende desde el recipiente en una distancia que se extiende más allá de una superficie exterior de la falda; comprendiendo dicho proceso:
 (a) introducir los reactivos gaseosos a través de la entrada;
 (b) pasar dichos reactivos hacia abajo a través de dicho al menos un tubo a la superficie superior de dicho, o el primer, portador de catalizador, donde pasan en el pasaje definido por la pared interior perforada del recipiente antes de pasar radialmente a través del lecho del catalizador hacia la pared exterior perforada;
 (c) permitir que se produzca la reacción a medida que el gas de síntesis entra en contacto con el catalizador;
 (d) pasar el reactivo sin reaccionar y el producto fuera del recipiente a través de la pared exterior perforada y, a continuación, hacia arriba entre la superficie interior de la falda y la pared exterior del recipiente anular hasta que alcanzan la junta, donde se dirigen sobre el extremo de la falda y se hace que fluyan hacia abajo entre la superficie exterior de la falda y la superficie interior del tubo del reactor donde tiene lugar la transferencia de calor;
 (e) repetir las etapas (b) a (d) en cualquier portador de catalizador posterior; y
 (f) extraer el producto de la salida.
2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene un diámetro de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 6 mm.
3. Proceso para la conversión de gas de síntesis en metanol mediante el contacto de una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis con un catalizador monolítico, llevándose a cabo dicho proceso en un reactor tubular que tiene una entrada y una salida, estando dicha salida situada aguas abajo de la entrada, comprendiendo dicho reactor uno o más tubos que tienen situados en los mismos uno o más portadores para dicho catalizador monolítico y medio de refrigeración en contacto con dichos tubos;
 en el que dicho portador de catalizador comprende:
 un recipiente que contiene un catalizador monolítico, teniendo dicho recipiente una superficie inferior que cierra el recipiente y una falda que se extiende hacia arriba desde la superficie inferior de dicho recipiente hasta una posición por debajo de la posición de una junta y espaciada de la misma, estando dicha falda colocada, de manera que existe un espacio entre una superficie exterior del catalizador monolítico y la falda; y
 una junta situada en o cerca de la superficie superior del catalizador monolítico y que se extiende desde el catalizador monolítico en una distancia que se extiende más allá de una superficie exterior de la falda; comprendiendo dicho proceso:
 (a) introducir los reactivos gaseosos a través de la entrada;
 (b) pasar dichos reactivos hacia abajo a través de dicho al menos un tubo a la superficie superior de dicho, o el primer, catalizador monolítico, donde pasan a través del catalizador monolítico;
 (c) permitir que se produzca la reacción a medida que el gas de síntesis entra en contacto con el catalizador;
 (d) pasar el reactivo sin reaccionar y el producto fuera del catalizador y, a continuación, hacia arriba entre la superficie interior de la falda y la superficie exterior del catalizador monolítico hasta que alcanzan la junta, donde se dirigen sobre el extremo de la falda y se hace que fluyan hacia abajo entre la superficie exterior de la falda y la superficie interior del tubo del reactor donde tiene lugar la transferencia de calor;
 (e) repetir las etapas (b) a (d) en cualquier portador de catalizador posterior; y
 (f) extraer el producto de la salida.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una pluralidad de portadores del catalizador están apilados dentro del tubo del reactor.
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se selecciona el espacio anular entre la superficie exterior del recipiente del catalizador y la superficie interior de la pared del tubo para acomodar el caudal de gas requerido manteniendo una transferencia de calor elevada y una caída de presión baja.
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el espacio anular entre la superficie exterior del recipiente del catalizador y la superficie interior de la pared del tubo es del orden de aproximadamente 3 mm a aproximadamente 15 mm.

7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los tubos tienen un diámetro en la región de aproximadamente 75 mm a aproximadamente 200 mm.
- 5 8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que aproximadamente 200 o más portadores están situados dentro de un único tubo.
9. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se utiliza una pluralidad de reactores en paralelo.
- 10 10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el gas sin reaccionar que sale de la salida del reactor, o cada uno de los mismos, se trata para eliminar el calor.
11. Proceso, según la reivindicación 10, en el que se reutiliza el gas sin reaccionar extraído.
12. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dos o más reactores se encuentran en serie.
- 15 13. Proceso, según la reivindicación 12, en el que los reactores situados en serie están situados en comunicación de fluidos con instalaciones situadas entre cada reactor para eliminar el calor.
- 20 14. Proceso, según la reivindicación 12 ó 13, en el que se recicla a cualquier punto adecuado del proceso la corriente que contiene hidrógeno y óxidos de carbono que sale de la última etapa de la serie de reactores interconectados.
15. Proceso, según la reivindicación 14, en el que se recicla al primer reactor la corriente que contiene hidrógeno y óxidos de carbono que sale de la última etapa de la serie de reactores interconectados.
- 25 16. Proceso, según la reivindicación 9, en el que los grupos de reactores paralelos están en comunicación en serie con instalaciones situadas entre cada grupo para eliminar el calor.
17. Proceso, según la reivindicación 12 ó 16, en el que el calor se reutiliza y/o se devuelve a refrigeración.
- 30 18. Proceso, según la reivindicación 16, en el que se extrae el producto líquido entre cada grupo de reactores paralelos pasando una corriente que contiene hidrógeno y monóxido de carbono a un grupo posterior de reactores en la serie.
19. Proceso, según la reivindicación 18, en el que se recicla a cualquier punto adecuado del proceso la corriente que contiene hidrógeno y monóxido de carbono que sale de la última etapa de una serie de reactores interconectados.
- 35 20. Proceso, según la reivindicación 19, en el que la corriente se recicla a la entrada del primer reactor.
21. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 20, en el que se puede alimentar una corriente rica en hidrógeno al segundo y/o uno o más de cualquiera de los reactores posteriores o los reactores posteriores.
- 40 22. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la temperatura de reacción es de aproximadamente 150°C a aproximadamente 330°C.
- 45 23. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que la presión de reacción es de aproximadamente 20 bara a aproximadamente 130 bara.

Fig. 1

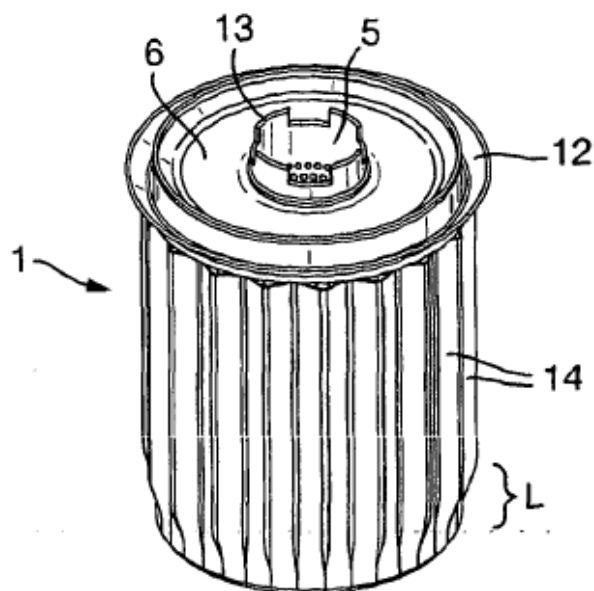


Fig. 2

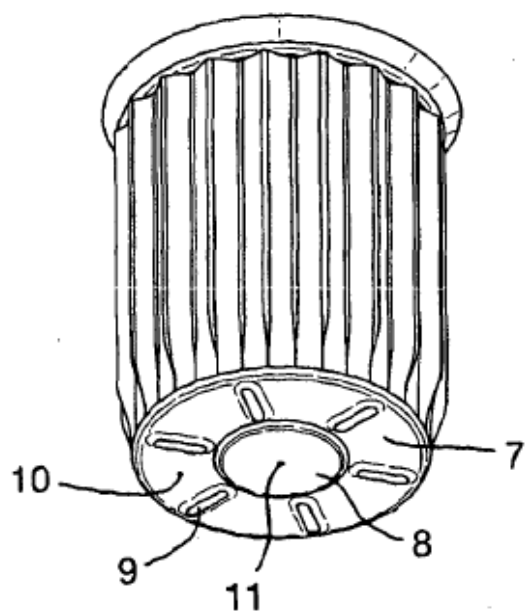


Fig. 3

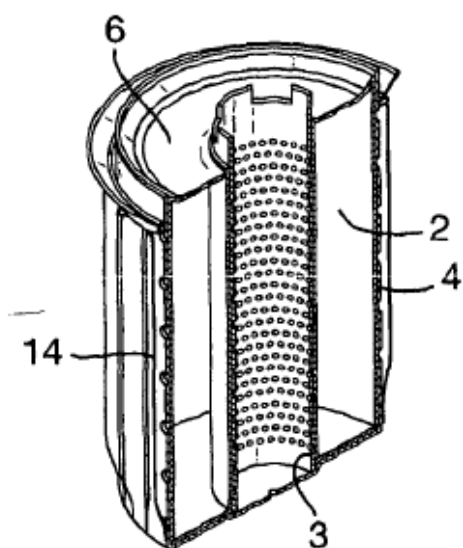


Fig. 4

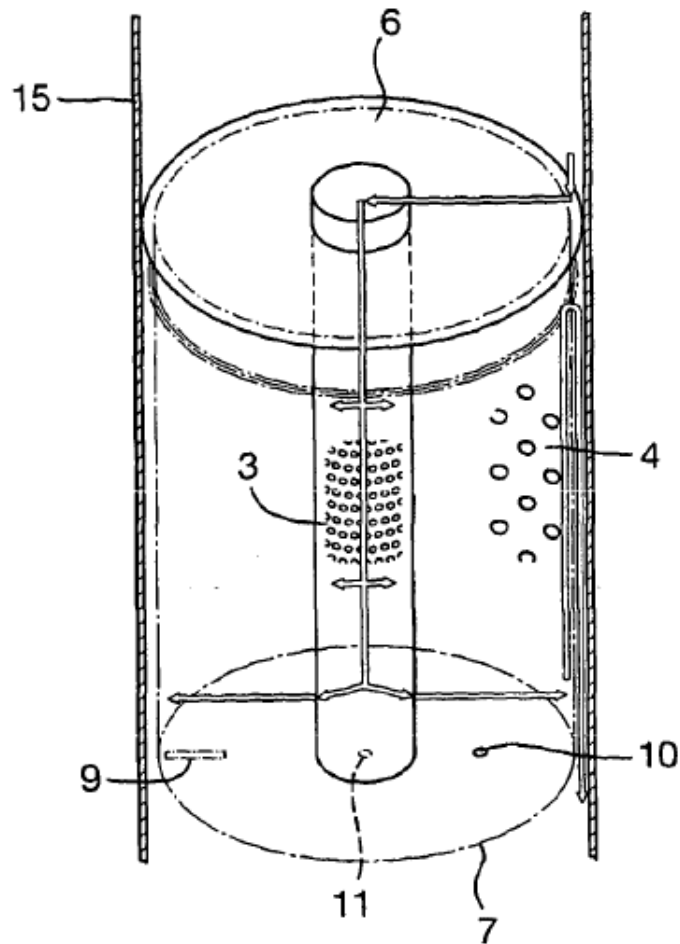


Fig. 5

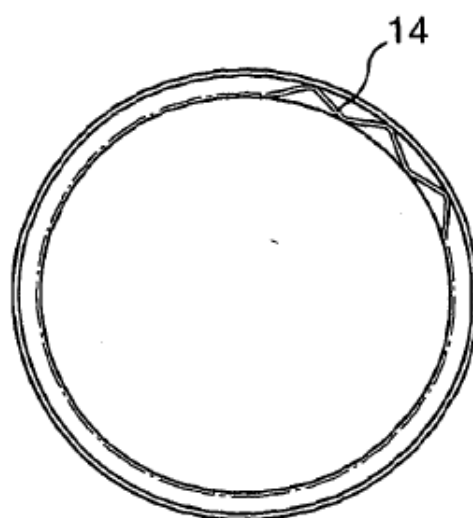


Fig. 6

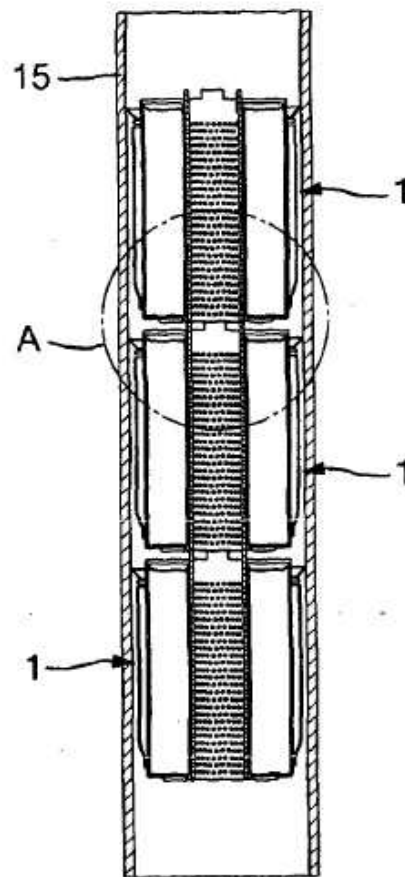
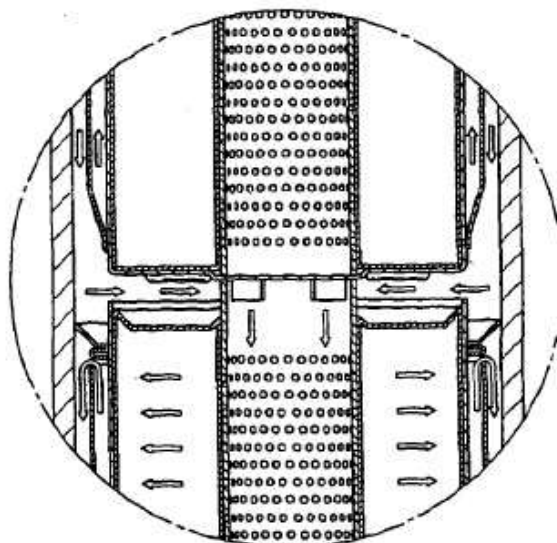


Fig. 7



Detalle A

Fig. 8

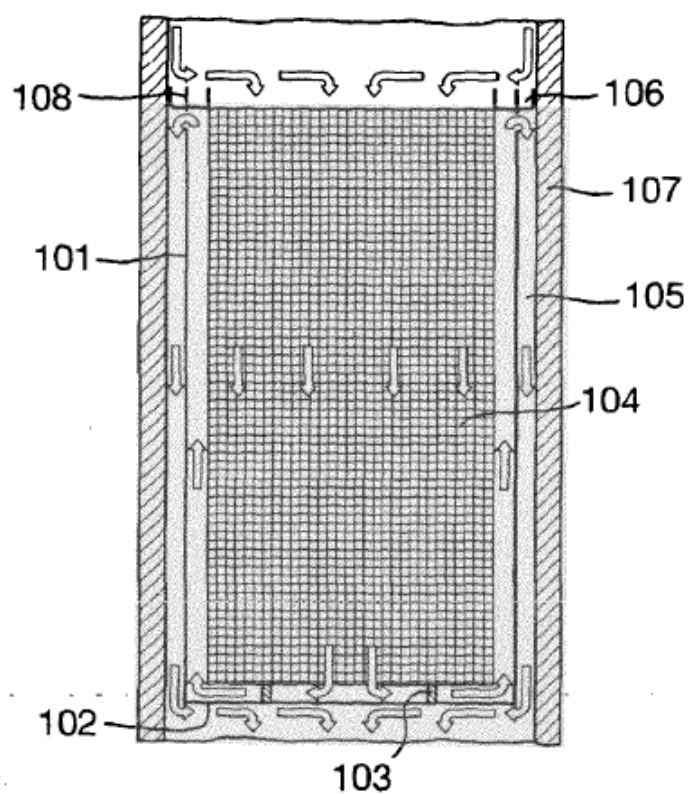


Fig. 9

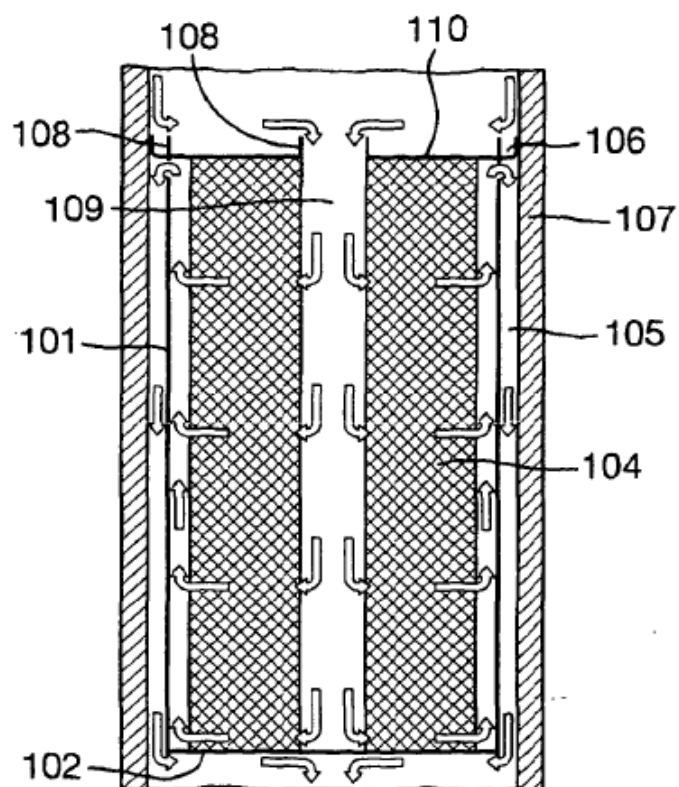


Fig. 10

