

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 793**

51 Int. Cl.:

B01J 8/06 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2010 PCT/EP2010/070590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11080196**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10799040 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2519344**

54 Título: **Reactor con sistema de distribución de gas en la parte inferior**

30 Prioridad:

28.12.2009 EP 09180825

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

22.05.2018

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es:

SCHRAUWEN, FRANCISCUS JOHANNES MARIA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 668 793 T3

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

DESCRIPCIÓN

Reactor con sistema de distribución de gas en la parte inferior

5 La presente invención está relacionada con un reactor para llevar a cabo un proceso exotérmico, tal como un proceso Fischer-Tropsch. Especialmente está relacionada con un reactor de lecho fijo que comprende un sistema de distribución de gas en la parte inferior del reactor. En una realización preferida el reactor comprende catalizadores sumamente porosos. La invención además está relacionada con el uso del reactor.

10 Como se explica en el documento WO 2005/075065, a menudo se usan procesos Fischer-Tropsch para la conversión de materias primas de alimentación de hidrocarburos gaseosos en hidrocarburos líquidos y/o sólidos. La materia prima de alimentación, p. ej. gas natural, gas asociado, metano en lecho de carbón, fracciones residuales (crudo) de aceite, carbón y/o biomasa es convertida en una primera etapa a una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, también conocida como gas de síntesis. El gas de síntesis es convertido entonces en una segunda etapa sobre un catalizador adecuado a temperatura elevada y presión en compuestos parafínicos que van desde metano a moléculas de alto peso molecular que comprenden hasta 200 átomos de carbono, o, bajo circunstancias particulares, más.

15 Se han desarrollado numerosos tipos de sistemas de reactor para llevar a cabo la reacción Fischer-Tropsch. Los sistemas de reactor Fischer-Tropsch incluyen reactores de lecho fijo, en particular reactores de lecho fijo multi-tubulares, reactores de lecho fluidizado, tales como reactores de lecho fluidizado arrastrado y reactores de lecho fluidizado fijo, y reactores de lecho en suspensión, tales como columnas de burbuja en suspensión trifásicas y reactores de lecho bullente.

20 La reacción Fischer-Tropsch es sumamente exotérmica y sensible a la temperatura y así requiere control cuidadoso de temperatura para mantener unas condiciones de funcionamiento óptimas y selectividad de producto de hidrocarburo.

25 Los reactores comerciales en suspensión trifásicos y de Fischer Tropsch de lecho fijo típicamente utilizan agua en ebullición para retirar calor de reacción. En reactores de lecho fijo, se ubican tubos de reactor individuales dentro de una carcasa que contiene agua/vapor de agua típicamente alimentados al reactor por medio de bridas en la pared de carcasa. El calor de reacción sube la temperatura del lecho de catalizador dentro de cada tubo. Esta energía térmica es transferida a la pared de tubo forzando a que bulla el agua circundante. En el diseño en suspensión, se colocan tubos de enfriamiento dentro del volumen en suspensión y se trasfiere calor desde la matriz continua de líquido a las paredes de tubo. La producción de vapor de agua dentro de los tubos proporciona enfriamiento.

30 Un objeto de la presente invención es proporcionar un reactor mejorado para llevar a cabo un proceso exotérmico, tal como un proceso Fischer-Tropsch.

35 La presente invención concierne a un reactor (1) para llevar a cabo un proceso exotérmico que comprende una carcasa de reactor (2), entradas (3, 7) para introducir reactantes y refrigerante en la carcasa de reactor (2), salidas (4, 8) para retirar producto y refrigerante de la carcasa de reactor (2), al menos dos tubos de reactor (9), una cámara de refrigerante (6), placas paralelas (16, 17) que separan la cámara de refrigerante (6) del espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6) y del espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6), y un sistema de distribución de gas (11) por debajo de la cámara de refrigerante (6) que tiene una salida colocada en cada tubo de reactor (9), por lo que al menos dos tubos de reactor (9) se extienden a través de la cámara de refrigerante (6) para permitir comunicación de fluidos entre el espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6) y el espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6), y en donde uno o más tubos de reactor comprenden un retenedor de catalizador en la parte superior y en la parte inferior del tubo de reactor. El reactor (1) según la presente invención comprende uno o más catalizadores sumamente porosos. Los catalizadores tienen un tamaño de al menos 1 mm. Los catalizadores comprenden un cuerpo poroso y un material catalizador. El cuerpo poroso tiene una porosidad dentro del intervalo entre el 50 y el 98 % en volumen.

45 Los catalizadores que tienen un tamaño de al menos 1 mm se definen como catalizadores que tienen una longitud recta interna más larga de al menos 1 mm. Preferiblemente, el catalizador sumamente poroso tiene poros con un tamaño de más de 10 mm. El material catalizador comprende un portador y un componente catalíticamente activo o precursor para el mismo. Un precursor de un componente catalíticamente activo se puede hacer catalíticamente activo sometiéndolo a hidrógeno o a un gas que contiene hidrógeno.

50 Un reactor según la presente invención tiene varias ventajas. Una ventaja de un reactor según la presente invención es que es posible tener una transferencia de calor muy buena entre el catalizador y el medio de enfriamiento en la cámara de refrigerante en comparación con la transferencia de calor entre el catalizador y el medio de enfriamiento en un reactor de lecho fijo que comprende un relleno de partículas de catalizador sólido. La transferencia de calor en un reactor según la presente invención también es mejor en comparación con un reactor de lecho fijo multi-tubular que comprende un catalizador sumamente poroso en los tubos de reactor, en donde los gases de reactante fluyen desde
55 la parte superior de los tubos de reactor hacia abajo a través de los tubos de reactor.

Una buena transferencia de calor permite usar diámetros de tubo más grandes, y así menos tubos por volumen de

reactor. Esto hace el reactor más simple de construir y funcionar.

5 Otra ventaja de un reactor según la presente invención es que se puede obtener una baja caída de presión a lo largo del tubo de reactor en comparación con un reactor de lecho fijo que comprende un relleno de partículas de catalizador sólido. Una baja caída de presión reduce los costes y el consumo de energía de los compresores de gas de alimentación y/o de gas de reciclaje.

10 Una ventaja adicional de un reactor según la presente invención es que se puede realizar más fácilmente y más fiable el aumento de escala en comparación con reactores en suspensión que comprenden partículas de catalizador fluidizado. Esto es porque el diseño de un reactor comercial se puede basar en pruebas a pequeña escala de un único tubo. El aumento de escala puede ser realizado simplemente y de manera fiable por multiplicación del número de tubos de reactor.

15 Otra ventaja de un reactor según la presente invención es que se puede obtener una distribución uniforme de catalizador dentro del reactor, independiente de condiciones de funcionamiento hidrodinámicas. Incluso se puede aplicar apilamiento de diferentes estructuras de catalizador dentro de un único tubo de reactor. Esto es una gran ventaja sobre los reactores en suspensión que comprenden un recipiente o carcasa con una pluralidad de tubos de refrigerante. Preferiblemente, se aplica un catalizador sumamente poroso como se describe más adelante, o un apilamiento o gradiente de diferentes catalizadores sumamente porosos como se describe más adelante.

Una ventaja adicional de un reactor según la presente invención es que el producto se puede separar fácilmente del catalizador. Esto es una gran ventaja sobre los reactores en suspensión que comprenden partículas de catalizador fluidizado.

20 La cámara de refrigerante (6) comprende al menos dos placas sustancialmente paralelas (16, 17) que separa la cámara de refrigerante (6) del espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6) y el espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6). Tales placas sustancialmente paralelas (16, 17) preferiblemente son sustancialmente horizontales. Preferiblemente al menos dos tubos de reactor (9) que se extienden a través de la cámara de refrigerante (6) también se extienden a través de las placas al menos sustancialmente paralelas (16, 17) de la cámara de refrigerante (6).

25 El reactor preferiblemente comprende menos de 50000 tubos de reactor, más preferiblemente menos de 30000, incluso más preferiblemente menos de 10000, lo más preferiblemente menos de 5000. El reactor preferiblemente comprende al menos 10 tubos de reactor, más preferiblemente al menos 100, incluso más preferiblemente al menos 1000, lo más preferiblemente al menos 2000.

30 Los tubos de reactor preferiblemente tienen una longitud de más de 1 metro, más preferiblemente más de 5 metros, incluso más preferiblemente más de 7 metros. Los tubos de reactor preferiblemente tienen una longitud de menos de 70 metros, más preferiblemente menos de 40 metros, incluso más preferiblemente menos de 20 metros.

35 Los tubos de reactor preferiblemente tienen un diámetro interior de al menos 1 cm, más preferiblemente al menos 2 cm, incluso más preferiblemente al menos 5 cm. Los tubos de reactor preferiblemente tienen un diámetro interior de menos de 30 cm, más preferiblemente menos de 20 cm, incluso más preferiblemente menos de 15 cm.

Preferiblemente al menos el 70 %, más preferiblemente al menos el 80 % de cada tubo de reactor está en la cámara de refrigerante.

40 Las entradas para introducir refrigerante en la carcasa de reactor y las salidas para retirar refrigerante de la carcasa de reactor están preferiblemente entre las placas paralelas que separan la cámara de refrigerante del espacio por debajo de y del espacio por encima de la cámara de refrigerante. Más preferiblemente, se colocan una o más entradas de refrigerante justo por encima de la placa paralela más baja de la cámara de refrigerante, y una o más salidas de refrigerante se colocan justo por debajo de la placa paralela más alta de la cámara de refrigerante.

45 Las entradas para introducir reactantes en la carcasa de reactor preferiblemente están por debajo de la cámara de refrigerante. Una o más entradas para introducir reactantes se pueden situar a través de la carcasa de reactor sustancialmente vertical por debajo de la cámara de refrigerante y/o se pueden situar a través de la cúpula en la parte inferior del reactor. Una entrada para introducir reactantes preferiblemente comprende una tobera.

50 El gas reactante se distribuye y suministra a tubos de reactor individuales. El sistema de distribución de gas 11 pasa gas desde la entrada 3 a tubos de reactor 9 por medio de salidas de sistema de distribución que se colocan en tubos de reactor. El gas reactante, por ejemplo gas de síntesis, fluye hacia arriba a través de los catalizadores en los tubos de reactor y es convertido en productos. Generalmente no todo el gas de síntesis que atraviesa un catalizador es convertido en productos.

55 En una realización, el sistema de distribución de gas comprende un sistema de tuberías sustancialmente horizontales que se instala por debajo de los tubos, p. ej. en filas. Las tuberías tienen varias salidas de gas reactante. Las tuberías, por ejemplo, pueden ser perforadas. Adicionalmente o como alternativa, las tuberías, por ejemplo, pueden tener pequeñas tuberías en dirección vertical que guían el gas adentro de los tubos individuales. En

una realización preferida las pequeñas tuberías se extienden adentro de la parte inferior de los tubos.

A fin de tener un mínimo número de entradas de gas reactante a través de la carcasa de reactor, una realización comprende un sistema de distribución de gas con filas de tuberías que comprenden salidas de gas reactante, y por lo que las filas de tuberías se conectan a un sistema de tuberías de distribución más grande. El sistema de tuberías de distribución más grande puede ser, por ejemplo, en forma de anillo.

En una realización preferida, el sistema de distribución de gas se diseña de manera que cada tubo de reactor que es suministrado con gas reactante recibe una cantidad similar de gas reactante. Esto asegura una conversión uniforme por todo el reactor. Esto también contribuye a una buena transferencia de calor tanto por conversión uniforme como por movimiento de líquido uniforme en el reactor.

Las salidas para retirar producto pueden estar por encima y/o por debajo de la cámara de refrigerante. Las salidas para retirar producto pueden adicionalmente o como alternativa estar al nivel de la cámara de refrigerante. Una salida por encima de la cámara de refrigerante puede, por ejemplo, comprender un rebosadero. La extracción de líquido a través de una salida por debajo de la cámara de refrigerante puede, por ejemplo, basarse en control de nivel. En caso de control de nivel, el nivel de producto líquido en el reactor proporciona un punto establecido para extracción por medio de un controlador flujo. Preferiblemente el reactor comprende una salida por debajo de la cámara de refrigerante. Cuando se retira producto por debajo de la cámara de refrigerante nada o casi nada de gas será extraído con el producto líquido. Producto retirado por debajo de la cámara de refrigerante probablemente contendrá así menos productos gaseosos, p. ej. H_2O , productos de C_4 , CO_2 , CO y H_2 , en comparación con producto retirado por encima de la cámara de refrigerante. Una salida por debajo de la cámara de refrigerante también proporciona la posibilidad de vaciar el reactor

Lo más preferiblemente la descarga de producto es según el control de nivel. Por ejemplo, un control de nivel con un intervalo de varios metros se puede colocar por encima de la cámara de refrigerante para regular una válvula en una salida para retirar producto por debajo de la cámara de refrigerante. En ese caso se descarga producto líquido por medio de la salida por debajo de la cámara de refrigerante según el control de nivel por encima de la cámara de refrigerante.

En una realización preferida, durante el uso del reactor según la invención, la cantidad de líquido en el reactor es suficientemente grande como para tener el catalizador en los tubos de reactor sumergido en líquido, incluso cuando no está fluyendo gas reactante al reactor. Esto se puede ajustar por medio de control de nivel.

Durante el uso del reactor según la invención, hay flujo ascendente de gas, o flujo ascendente de corriente simultánea de gas y líquido.

En una realización preferida, el reactor comprende tubos de reactor así como uno o más tubos de reciclaje de líquido. Los tubos de reactor contienen catalizador durante el uso del reactor. Los tubos de reciclaje de líquido son tubos que no contienen catalizador durante el uso del reactor. Un tubo de reciclaje de líquido (18) se puede extender a través de la cámara de refrigerante (6) para permitir comunicación de fluidos entre el espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6) y el espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6). Durante el uso, se trasfiere líquido hacia arriba en los tubos de reactor (9) debido al gas reactante que pasa a través de los tubos de reactor, y se mueve líquido hacia abajo en uno o más tubos de reciclaje de líquido (18). Se encontró que se puede lograr una transferencia de calor óptima usando un reactor que comprende tubos de reciclaje de líquido.

El reactor puede comprender tubos de reciclaje de líquido de un tamaño diferente a los tubos de reactor: pueden tener un diámetro interior diferente y/o una longitud diferente. Como alternativa, los tubos de reciclaje de líquido pueden tener el mismo tamaño que los tubos de reactor. En ese caso, se puede elegir llenar la mayoría de tubos con catalizador y dejar algunos tubos vacíos, es decir, usar la mayoría de tubos como tubos de reactor y algunos tubos como tubos de reciclaje de líquido, antes de usar el reactor. Preferiblemente no se alimenta gas reactante al tubo de reciclaje de líquido.

En caso de que un tubo que se puede usar como tubo de reactor no se llene con catalizador a fin de usar este tubo como tubo de reciclaje de líquido, no se alimenta gas reactante a este tubo de reciclaje de líquido. En un caso de este tipo puede así ser necesario cerrar una salida del sistema de distribución de gas si este está presente por debajo o en el tubo.

En una realización, el reactor comprende uno o más tubos de reciclaje de líquido que se sitúan fuera de la carcasa de reactor. Un tubo de reciclaje de líquido de este tipo atraviesa la carcasa de reactor en dos ubicaciones diferentes. Un tubo de reciclaje de líquido (18) situado fuera de la carcasa de reactor se puede extender a través de la carcasa de reactor (2) por encima y por debajo de la cámara de refrigerante (6) para permitir comunicación de fluidos entre el espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6) y el espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6). Esto permite un flujo de líquido bajando por los tubos de reciclaje de líquido fuera de la carcasa de reactor durante el uso del reactor.

En una realización preferida, el reactor comprende una salida superior 5. En ese caso gas que no ha reaccionado y opcionalmente producto gaseoso pueden dejar el reactor por medio de la salida superior 5. Si está presente,

preferiblemente se sitúa una o más salidas superiores 5 por encima de la cámara de refrigerante, y pueden ser situadas a través de la carcasa de reactor sustancialmente vertical por encima de la cámara de refrigerante y/o pueden ser situadas a través de la cúpula en la parte superior del reactor. La salida superior preferiblemente comprende una tobera.

- 5 En una realización preferida, el reactor comprende una salida superior a través de la cúpula en la parte superior del reactor y un separador gas-líquido, p. ej. un desnebulizador o un ciclón, en el reactor por debajo de la salida superior. Se puede usar un separador gas-líquido para limitar la cantidad de material que deja el reactor a través de la salida superior, y aumentar la cantidad de material que deja el reactor por medio de una salida de producto.

- 10 El reactor de la presente invención es especialmente adecuado para llevar a cabo un proceso Fischer-Tropsch. Cuando se usa como reactor Fischer-Tropsch, un reactor según la presente invención permite comunicación de fluidos de gas de síntesis e hidrocarburos fluidos entre el espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6) y el espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6) a través de los al menos dos tubos de reactor (9) que se extienden a través de la cámara de refrigerante (6).

- 15 Cuando se usa como reactor Fischer-Tropsch, el gas de síntesis es convertido a hidrocarburos. Los productos de conversión pueden estar en fase líquida, o fase parcial líquida y parcial gas bajo condiciones de funcionamiento de reactor.

- 20 Durante funcionamiento normal, los tubos de reactor son llenados con producto líquido y se burbujea el gas reactante a través del producto líquido. Se esta manera se obtiene una transferencia de calor óptima desde el catalizador a la cámara de refrigerante por medio del producto líquido. De esta manera también se puede lograr una buena transferencia de reactantes a las estructuras de catalizador. Durante funcionamiento normal como reactor Fischer Tropsch, los tubos de reactor se llenan con hidrocarburos líquidos y se burbujea el gas de síntesis a través de los hidrocarburos líquidos. De esta manera se obtiene una transferencia de calor óptima desde el catalizador a la cámara de refrigerante por medio de los hidrocarburos líquidos.

- 25 Preferiblemente se suministra refrigerante a la cámara de refrigerante por medio de una o más entradas en el lado inferior de la cámara de refrigerante, y preferiblemente deja la cámara de refrigerante por medio de una o más salidas en el lado superior de la cámara de refrigerante. Un refrigerante muy adecuado es agua y/o vapor de agua. Se puede hacer circular agua en ebullición a través de un sistema de termosifón de circulación natural con un tambor de vapor de agua. Como alternativa, como refrigerante se pueden usar hidrocarburos en ebullición tal como queroseno.

- 30 Un reactor según la presente invención comprende un catalizador sumamente poroso. El catalizador tiene un tamaño de al menos 1 mm. Catalizadores que tienen un tamaño de al menos 1 mm se definen como catalizador que tienen una longitud recta interna más larga de al menos 1 mm. Cuando es de suficiente tamaño, el catalizador sumamente poroso se puede fijar en un tubo de reactor.

- 35 El catalizador preferiblemente comprende un cuerpo poroso y un material catalizador. Al catalizador también se le hace referencia como cuerpo de catalizador. El cuerpo poroso actúa como soporte para el material catalizador. El material catalizador comprende un portador y un componente catalíticamente activo o precursor para el mismo. Un precursor de un componente catalíticamente activo se puede hacer catalíticamente activo sometiéndolo a hidrógeno o a un gas que contiene hidrógeno.

- 40 Un catalizador, o cuerpo de catalizador, se define para esta memoria descriptiva como cuerpo que es catalíticamente activo, o que se puede hacer catalíticamente activo al someterlo a hidrógeno o a un gas que contiene hidrógeno. Por ejemplo, el cobalto metálico es catalíticamente activo en una reacción Fischer-Tropsch. En caso de que el catalizador, o cuerpo de catalizador, comprenda un compuesto de cobalto, el compuesto de cobalto se puede convertir a cobalto metálico al someterlo a hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno. A someter a hidrógeno o a un gas que contiene hidrógeno a veces se le hace referencia como reducción o activación.

- 45 Cuando a un catalizador se le hace referencia como que comprende una cierta cantidad de metal catalíticamente activo, se hace referencia a la cantidad de átomos de metal en el catalizador que son catalíticamente activos cuando está en forma metálica. Un catalizador que comprende un compuesto de cobalto, por ejemplo, es considerado así como catalizador que tiene una cierta cantidad de átomos de cobalto catalíticamente activos. Un catalizador comprende así una cierta cantidad de metal catalíticamente activo, independientemente de su estado de oxidación.

- 50 Los cuerpos porosos pueden ser de formas regulares o irregulares, o una mezcla de las mismas. Se incluyen cilindros, cubos, esferas, ovoides y polígonos de otras formas.

En una realización preferida los cuerpos porosos tienen una forma seleccionada del grupo que consiste en forma de gaza, panal, monolito, esponja, espuma, malla, tela de araña, construcción en lámina y estera tejida, o cualquier combinación de estas.

- 55 Los cuerpos porosos pueden ser una combinación de formas tales como las enumeradas anteriormente. Por ejemplo, los cuerpos porosos pueden hacerse de material en forma de panal y tener una forma exterior circular. Otro

ejemplo es un cilindro hecho de estera tejida.

Los cuerpos porosos se pueden hacer de cualquier material inerte que pueda aguantar condiciones dentro del reactor. Los cuerpos porosos se pueden hacer de óxidos refractarios, por ejemplo óxido de titanio, sílice, alúmina. Los cuerpos porosos se hacen preferiblemente de metales, por ejemplo acero inoxidable, hierro o cobre.

5 La porosidad dentro de los cuerpos porosos, es decir, la oquedad interna de los cuerpos porosos antes de la aplicación del material catalizador sobre los cuerpos porosos, está dentro del intervalo entre el 50 y el 98 % en volumen; preferiblemente la oquedad interna es menos del 95 % en volumen; preferiblemente la oquedad interna es más del 60 % en volumen, más preferiblemente más del 70 % en volumen, incluso más preferiblemente más del 80 % en volumen, y lo más preferiblemente más del 90 % en volumen, calculado sobre el volumen circunferencial de los cuerpos porosos.

10 La porosidad del catalizador, o cuerpo de catalizador, es decir, que incluye el material catalizador y el cuerpo poroso, es al menos el 50 % en volumen y es preferiblemente al menos el 65 % en volumen, más preferiblemente alrededor del 85 % en volumen, calculado sobre el volumen circunferencial del cuerpo de catalizador.

15 La oquedad externa de los catalizadores, o cuerpos de catalizador, es decir, que incluye el material catalizador y los cuerpos porosos, in situ en un tubo de reactor está en el intervalo entre el 0 y el 60 % en volumen, calculado sobre el volumen de tubo de reactor fuera de los volúmenes circunferenciales de los catalizadores, o cuerpos de catalizador, en el tubo de reactor.

20 En otras palabras, tubos de reactor pueden ser llenados completamente con uno o más catalizadores porosos (cuerpos de catalizador). En ese caso la oquedad externa in situ en el tubo de reactor es el 0 % en volumen, y todo el gas reactante y producto líquido atravesarán la estructura porosa de los cuerpos de catalizador. Como alternativa, puede haber espacio alrededor de los volúmenes circunferenciales de los cuerpos de catalizador in situ en un tubo de reactor. En ese caso la oquedad externa in situ en el tubo de reactor puede ser hasta el 60 % en volumen, y gas reactante y producto líquido atravesarán la estructura porosa de los cuerpos de catalizador y alrededor de los volúmenes circunferenciales de los cuerpos de catalizador.

25 Por ejemplo, en caso de un cuerpo de catalizador poroso en forma de rosquilla hecho de alambres de metal cubiertos con material catalizador, el volumen circunferencial no incluirá el orificio interior de la forma de rosquilla. En caso de cuerpos de catalizador en forma de rosquilla apilados irregularmente, gas reactante y producto líquido atravesarán la estructura porosa de los cuerpos de catalizador y alrededor de los volúmenes circunferenciales de los cuerpos de catalizador. Cuando pasan alrededor del volumen circunferencial de un cuerpo de catalizador, fluidos pueden pasar el cuerpo de catalizador por todos lados, incluso a través del orificio interior del cuerpo de catalizador en forma de rosquilla.

30 La porosidad de los cuerpos de catalizador, en otras palabras los volúmenes abiertos dentro de los cuerpos de catalizador, deben ser suficientes para facilitar un flujo a través eficiente de reactantes, mientras al mismo tiempo el área superficial específica de cada cuerpo de catalizador debe ser tan grande como sea posible para aumentar la exposición de reactantes al material catalizador.

35 Cuerpos porosos adecuados sobre los que se puede aplicar el material catalizador, se pueden preparar internamente u obtenerse comercialmente. Un ejemplo de un fabricante de cuerpos porosos adecuados es el Instituto Fraunhofer para Técnicas de Fabricación y Materiales Avanzados en Dresden, Alemania. El Instituto Fraunhofer promociona y vende, por ejemplo, fibras metálicas extraídas de masa derretida, y estructuras de fibra sumamente porosas que pueden tener forma cilíndrica o esférica. Otro ejemplo de un fabricante de cuerpos porosos adecuados es Rhodius. Rhodius promociona y vende, por ejemplo, mallas de punto de alambre de diversas formas, con diversos grosores y con diversas densidades. Otro ejemplo de fabricante de cuerpos porosos adecuados es Fibretech.

40 El material catalizador puede ser aplicado a los cuerpos porosos. Preferiblemente, a los cuerpos porosos se aplica una capa delgada de material catalizador.

45 La capa de material catalizador es preferiblemente suficientemente delgada como para evitar limitación de transporte de masa por difusión (disminución de presión parcial de CO y/o hidrógeno y/o cambio desfavorable de la relación hidrógeno/monóxido de carbono dentro de la capa de catalizador) de los componentes de gas de síntesis dentro de la capa de material catalizador. El grosor de la capa de material catalizador se aumenta preferiblemente hasta el comienzo de la limitación de transporte de masa. No hay límite superior al grosor de la capa de material catalizador sobre los cuerpos porosos distinto a la oquedad restante tras la aplicación del material catalizador sobre el cuerpo poroso por razones hidrodinámicas.

50 Se prefiere que la fracción de material catalizador de los cuerpos de catalizador sea al menos aproximadamente el 1 % en volumen y preferiblemente mayor de aproximadamente el 4 % en volumen (con referencia al volumen de los cuerpos de catalizador), con un máximo preferido del 25 % en volumen.

55 Preferiblemente el material catalizador se aplica como capa a los cuerpos porosos, típicamente en un grosor de

aproximadamente 1 a aproximadamente 300 micrómetros y preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 micrómetros.

5 En la técnica se conocen métodos generales para preparar catalizador o materiales, véanse por ejemplo los documentos US 4409131, US 5783607, US 5502019, WO 0176734, CA 1166655, US 5863856 y US 5783604. Estos incluyen preparación por co-precipitación e impregnación. Tales procesos también podrían incluir cambio repentino de temperatura.

El material catalizador puede comprender uno o más metales u óxidos de metal como promotores, más particularmente uno o más d-metales u óxidos de d-metal.

10 Preferiblemente el catalizador es un catalizador Fischer-Tropsch. En la técnica se conocen catalizadores Fischer-Tropsch, y típicamente incluyen un componente de metal de Grupo 8-10, preferiblemente cobalto, hierro y/o rutenio, más preferiblemente cobalto.

Referencias a "Grupos" y a la Tabla Periódica como se emplea en esta memoria están relacionadas con la nueva versión IUPAC de la Tabla Periódica de Elementos tales como la descrita en la 87ª Edición de la Guía de Química y Física (CRC Press).

15 Promotores adecuados de óxido de metal se pueden seleccionar de los Grupos 2-7 de la Tabla Periódica de Elementos, o los actínidos y lantánidos. En particular, óxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, escandio, itrio, lantano, cerio, titanio, circonio, hafnio, torio, uranio, vanadio, cromo y manganeso son los promotores más adecuados.

20 Promotores de metal adecuados se pueden seleccionar de los Grupos 7-10 de la Tabla Periódica. Manganeso, hierro, renio y metales nobles de Grupo 8-10 son particularmente adecuados, prefiriéndose especialmente platino y paladio.

Cualquier promotor está presente típicamente en una cantidad de 0,1 a 60 partes en peso por 100 partes en peso de un portador. Sin embargo se apreciará que la cantidad óptima de promotor puede variar para los elementos respectivos que actúan como promotores.

25 Típicamente el material catalizador comprende un material portador tal como un óxido inorgánico poroso, preferiblemente alúmina, sílice, titania, circonia o mezclas del mismo. El material portador más preferido es la titania. El portador se podría añadir sobre los cuerpos porosos antes de la adición del metal catalíticamente activo, por ejemplo mediante impregnación. Adicionalmente o como alternativa, el metal catalíticamente activo y material portador podrían mezclarse y luego añadirse a los cuerpos porosos. Por ejemplo, podría formarse una forma en polvo del material catalizador en una suspensión, y entonces recubrir por rociado sobre los cuerpos porosos.

30 Un catalizador adecuado comprende cobalto como metal catalíticamente activo y circonio como promotor. Otro catalizador adecuado comprende cobalto como metal catalíticamente activo y manganeso y/o vanadio como promotor.

35 En una realización, el reactor de la presente invención comprende cuerpos porosos de los que más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 99 % en peso, lo más preferiblemente más del 99,9 % en peso, tiene un tamaño en el intervalo de 1 mm a 50 mm, preferiblemente de 1 mm a 30 mm, calculado sobre el peso total de los cuerpos porosos en el reactor.

40 Cuerpos de catalizador que comprenden cuerpos porosos con un tamaño mínimo de 1 mm y un tamaño máximo de hasta 50 mm se pueden fijar dentro de un tubo de reactor. Como alternativa, pueden ser móviles dentro de un tubo de reactor para buscar la transferencia catalítica y la transferencia de calor más uniformes, pero sin fijarse dentro del tubo de reactor. Con retenedores de catalizador se puede asegurar que los cuerpos de catalizador móviles permanezcan dentro del tubo de reactor.

45 En una realización, el reactor de la presente invención comprende cuerpos de catalizador grandes, es decir, mayores de 50 mm, por ejemplo hasta 500 mm, incluso hasta 2 m. Preferiblemente, el reactor de la presente invención comprende cuerpos porosos de los que más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 99 % en peso, lo más preferiblemente más del 99,9 % en peso, tienen un tamaño en el intervalo de 50 mm a 2 mm, preferiblemente de 50 cm a 1 mm, calculado sobre el peso total de los cuerpos porosos en el reactor. Cuerpos de catalizador de más de 50 mm pueden ser inmovilizados dentro de un tubo de reactor.

50 Un tubo de reactor en un reactor según la presente invención comprende un retenedor de catalizador en la parte superior y en la parte inferior del tubo de reactor. Lo más preferiblemente los tubos de reactor en el reactor comprenden tanto un retenedor de catalizador en la parte superior como un retenedor de catalizador en la parte inferior. Un retenedor de catalizador permite que pasee gas y líquido a través, pero no permite que los cuerpos de catalizador vayan a través. Un ejemplo de un retenedor de catalizador adecuado es un retenedor de catalizador hecho de gaza con un tamaño de malla suficiente. Un retenedor de catalizador se puede colocar en una abertura de un tubo de catalizador, y preferiblemente se coloca en el interior de un tubo de catalizador.

55

En una realización, un tubo de reactor en un reactor según la presente invención puede ser llenado con cuerpos de catalizador porosos de manera apilada. En una realización, un tubo de reactor en un reactor según la presente invención puede ser llenado con cuerpos de catalizador porosos para formar un gradiente.

5 En la longitud de un tubo de reactor se pueden variar varias propiedades. Por ejemplo, la oquedad interna de los cuerpos de catalizador en la parte superior de un tubo de reactor puede ser menor que en la parte inferior. Por ejemplo, la oquedad externa de los cuerpos de catalizador en la parte superior de un tubo de reactor puede ser menor que en la parte inferior. Por ejemplo, la cantidad de material catalizador sobre los cuerpos porosos puede ser mayor en la parte superior del tubo de reactor que en la parte inferior. La cantidad de material catalíticamente activo en el material catalizador sobre los cuerpos porosos puede ser mayor en la parte superior del tubo de reactor que en la parte inferior. Los cuerpos de catalizador en la parte superior del tubo de reactor pueden comprender un metal catalíticamente activo diferente que los cuerpos de catalizador en la parte inferior. Los cuerpos de catalizador en la parte superior del tubo de reactor pueden tener una forma diferente en comparación con los cuerpos de catalizador en la parte inferior del tubo.

15 En una realización, los tubos de reactor pueden ser llenados con cuerpos de catalizador de manera apilada, por ejemplo cargando de dos a cuatro capas una sobre otra, por lo que cada capa tiene una actividad catalítica diferente. En un caso de este tipo cada capa colocada encima de otra capa puede tener una actividad catalítica intrínseca mayor que la capa de debajo. En un reactor según la invención, el reactor así puede comprender uno o más tubos de reactor en los que una o más capas de cuerpos de catalizador en la parte superior del tubo de reactor tienen una actividad intrínseca más alta que una o más capas de cuerpos de catalizador en la parte inferior del tubo de reactor.

20 La invención se extiende al uso de un reactor según la presente invención como reactor Fischer Tropsch.

La invención además se extiende a un proceso para realizar una reacción Fischer Tropsch que comprende las etapas:

- proporcionar gas de síntesis a un reactor según la invención
- retirar producto de Fischer Tropsch del reactor.

25 La reacción Fischer-Tropsch es realizada preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 125 a 400 °C, más preferiblemente de 175 a 300 °C, lo más preferiblemente de 200 a 260 °C. La presión preferiblemente va de 5 a 150 bar, más preferiblemente de 20 a 80 bar. La velocidad espacial horaria gaseosa puede variar dentro de intervalos amplios y está típicamente en el intervalo de 500 a 10000 NI/h, preferiblemente en el intervalo de 1500 a 4000 NI/h. La relación de hidrógeno a CO de la alimentación tal como se alimenta al lecho de catalizador generalmente está en el intervalo de 0,5:1 a 2:1.

30 Productos de la síntesis Fischer-Tropsch pueden ir de metano a hidrocarburos pesados. Preferiblemente, la producción de metano se minimiza y una porción sustancial de los hidrocarburos producidos tiene una longitud de cadena de carbono de al menos 5 átomos de carbono. Preferiblemente, la cantidad de hidrocarburos C5+ es al menos el 60 % en peso del producto total, más preferiblemente, al menos el 70 % en peso, incluso más preferiblemente, al menos el 80 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 85 % en peso. La conversión de CO del proceso total es preferiblemente al menos el 50 %.

35 La forma, tamaño y configuración de los tubos de reactor y su disposición dentro de un reactor con controlados principalmente por factores tales como la capacidad, condiciones de funcionamiento y requisitos de enfriamiento del reactor. Los tubos de reactor pueden tener cualquier sección transversal que permita un relleno eficiente del catalizador dentro de un reactor, por ejemplo, los tubos de reactor pueden ser de circulares, cuadrados, triangulares, rectangulares, trapezoidales (especialmente cubriendo tres triángulos equiláteros) o sección transversal hexagonal. Un tubo de reactor que tiene una sección transversal circular es ventajoso desde el punto de vista de facilidad de fabricación, estabilidad mecánica y para proporcionar transferencia de calor uniforme.

40 Ahora se explicará más en detalle la invención con referencia al dibujo, que muestra un ejemplo de un reactor según la invención.

45 La figura 1 es una sección transversal vertical de un reactor según la presente invención; el catalizador en los tubos de reactor no se muestra.

50 La figura 1 muestra un reactor 1 para llevar a cabo un proceso exotérmico, tal como un proceso Fischer-Tropsch, que comprende una carcasa de reactor 2, una entrada de reactante 3, una salida de producto 4, una salida superior 5, una cámara de refrigerante 6 que comprende una entrada 7 y salida 8 para un refrigerante, y tubos de reactor 9. El reactor 1 comprende además un sistema de distribución de gas 11 por debajo de la cámara de refrigerante 6. El espacio por debajo de la cámara de refrigerante 6 es indicado en la figura 1 con el número 15.

Placas paralelas 16 y 17 separan la cámara de refrigerante 6 del espacio 15 por debajo de la cámara de refrigerante 6 y del espacio 13 por encima de la cámara de refrigerante 6.

Durante el funcionamiento, se alimenta gas de síntesis a través de la entrada 3 al sistema de distribución de gas 11 y adentro de los tubos de reactor 9 que comprenden el catalizador. Como se indica en la figura 1, el sistema de distribución de gas 11 pasa gas adentro de los tubos de reactor 9 por medio de salidas de sistema de distribución que, en este caso, se colocan dentro de cada tubo de reactor.

5 Los reactantes gaseosos atraviesan los tubos de reactor 9, como se indica en la figura 1 con la flecha 10.

Tendrá lugar reciclaje de líquido por medio del tubo de reciclaje de líquido 18. Como se indica con la flecha en el tubo de reciclaje de líquido 18, fluirá líquido bajando el tubo 18.

10 La parte superior del reactor 1 comprende una cúpula 12 que tiene un diámetro interior igual al de la sección cilíndrica principal del reactor 1. El espacio por encima de la cámara de refrigerante es indicado en la figura 1 con el número 13. En el espacio 13 por encima de la cámara de refrigerante 6 el producto puede subir a un cierto nivel. En la figura 1 se indica el nivel de líquido 14 del producto. Puede pasar gas saliente a través del espacio 13 por encima de la cámara de refrigerante 6 a la salida superior 5. Se descarga producto líquido por medio de la salida 4 por debajo de la cámara de refrigerante 6 según el control de nivel (no se muestra) por encima de la cámara de refrigerante 6.

15 Durante el funcionamiento, se alimenta refrigerante, típicamente agua y/o vapor de agua, a través de la entrada 7 a la cámara de refrigerante. Ahí, el refrigerante es calentado y descargado por medio de la salida 8. Se transfiere calor desde el catalizador en los tubos de reactor 9 al refrigerante en la cámara de refrigerante 6.

La invención no se limita a la realización descrita anteriormente, que puede ser variada de varias maneras dentro del alcance de las reivindicaciones. Por ejemplo, se puede usar más de una cámara de refrigerante.

20 En un ejemplo adicional, el reactor según la presente invención se puede usar para otros procesos exotérmicos, incluidos hidrogenación, hidroformilación, síntesis de alcohol, la preparación de uretanos aromáticos usando monóxido de carbono, síntesis de Kolbel-Engelhard y síntesis de poliolefina.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor (1) para llevar a cabo un proceso exotérmico que comprende una carcasa de reactor (2), entradas (3, 7) para introducir reactantes y refrigerante en la carcasa de reactor (2), salidas (4, 8) para retirar producto y refrigerante de la carcasa de reactor (2), al menos dos tubos de reactor (9), una cámara de refrigerante (6), placas paralelas (16, 17) que separan la cámara de refrigerante (6) del espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6) y el espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6), y un sistema de distribución de gas (11) por debajo de la cámara de refrigerante (6) que tiene una salida colocada en cada tubo de reactor (9), por lo que al menos dos tubos de reactor (9) se extienden a través de la cámara de refrigerante (6) para permitir comunicación de fluidos entre el espacio (15) por debajo de la cámara de refrigerante (6) y el espacio (13) por encima de la cámara de refrigerante (6), dicho reactor (1) comprende uno o más catalizadores sumamente porosos, dichos catalizadores tienen un tamaño de al menos 1 mm y comprenden un cuerpo poroso y un material catalizador, por lo que el cuerpo poroso tiene una porosidad dentro del intervalo entre el 50 y el 98 % en volumen y en donde uno o más tubos de reactor comprenden un retenedor de catalizador en la parte superior y en la parte inferior del tubo de reactor.
2. Un reactor (1) según la reivindicación 1, caracterizado por que adicionalmente comprende una salida superior (5).
3. Un reactor (1) según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que adicionalmente comprende uno o más tubos de reciclaje de líquido.
4. Un reactor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los retenedores de catalizador se colocan dentro de los tubos de reactor (9).
5. Un reactor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cuerpo poroso tiene una forma seleccionada del grupo que consiste en forma de gaza, panal, monolito, esponja, malla, tela de araña, construcción en lámina y estera tejida, o cualquier combinación de estas.
6. Un reactor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cuerpo poroso se hace de un metal, preferiblemente de acero inoxidable, hierro y/o cobre.
7. Un reactor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la porosidad de los catalizadores es al menos el 50 % en volumen, calculado sobre el volumen circunferencial de los catalizadores, y en donde la oquedad externa de los catalizadores in situ en uno o más tubos de reactor (9) está en el intervalo entre el 0 y el 60 % en volumen, calculado en el volumen de tubo de reactor más allá de los volúmenes circunferenciales de los catalizadores en el tubo de reactor.
8. Un reactor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el reactor comprende uno o más tubos de reactor en los que una o más capas de los catalizadores en la parte superior del tubo de reactor tienen una actividad intrínseca más alta que una o más capas de los catalizadores en la parte inferior del tubo de reactor.
9. Un proceso para realizar una reacción Fischer Tropsch que comprende las siguientes etapas:
- proporcionar gas de síntesis a un reactor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;
 - retirar producto de Fischer Tropsch del reactor.

Fig.1

