

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 906 104**

51 Int. Cl.:

B01J 19/08 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2013 PCT/EP2013/058799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2013 E 13734341 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.11.2021 EP 2841195**

54 Título: **Procedimiento y reactor GTL de fase móvil y plasma**

30 Prioridad:

27.04.2012 FR 1201232

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

13.04.2022

73 Titular/es:

UGOLIN, NICOLAS GILBERT (100.0%)

93 rue Réaumur

75002 Paris, FR

72 Inventor/es:

UGOLIN, NICOLAS GILBERT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 906 104 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

Procedimiento y reactor GTL de fase móvil y plasma

Introducción

5 El agotamiento de los recursos petroleros y la contaminación por dióxido de carbono (CO₂) generada por la combustión de derivados del petróleo fósil (una de las principales causas del calentamiento climático), implican el desarrollo de procedimientos de producción de petróleo no fósil más respetuosos con el medio ambiente, llamado biocombustible de segunda generación.

10 En efecto, las necesidades energéticas relacionadas con el transporte que requieren el almacenamiento y transporte de energía por el propio vehículo, y las alternativas propuestas para este problema siguen siendo insatisfactorias, especialmente para el transporte aéreo, implicando el desarrollo de combustibles no contaminantes. En efecto, este tipo de combustible representa una de las soluciones más adecuadas y mejor controladas.

15 Ahora bien, la síntesis de FischerTropsch "FT" permite producir a partir del gas de síntesis CO/H₂ diferentes parafinas e hidrocarburos olefínicos (además de agua y alcohol) que pueden utilizarse directamente en los vehículos de combustión existentes. Estos productos son respetuosos con el medio ambiente siempre que el gas de síntesis se produzca a partir de residuos domésticos o biomasa utilizando energías renovables. En efecto, siempre que se produzca a partir de carbono reciclable, el producto derivado de FT que no contiene compuestos aromáticos, ni azufre, presenta una huella de carbono muy baja en uso.

20 Desafortunadamente, la reacción de FT, que forma parte de las tecnologías "GTE" Gas-to-Liquid, es compleja y una proporción que varía del 50 al 20 % del carbono proveniente del monóxido de carbono se pierde en forma de CO₂ o metano en las reacciones catalíticas tal como se desarrollan actualmente. Incluso si este carbono no es fósil, disminuye el rendimiento ecológico de los combustibles producidos y también disminuye la eficiencia económica. Por otra parte, el suministro de una mezcla de gas de síntesis CO/H₂ de proporción constante tal como se realiza en los procedimientos actuales, generan pérdidas de eficiencia en la elongación de las cadenas carbonadas debido a las diferencias en la difusión de CO y H₂ al nivel de los sitios catalíticos y de la modificación de estas difusiones con el avance de la reacción. Se propone un procedimiento y un dispositivo que permite activar las entidades de reacción y modular los suministros ya sea en cantidad o en proporción de los diferentes elementos que intervienen en la reacción FT. Además, la nueva geometría de nuestro dispositivo facilita la carga y la descarga de catalizadores en el reactor y la separación de productos y catalizadores en comparación con las estructuras generalmente utilizadas para los reactores FT. Los documentos FR-A-2 945 033 y FR-A-2 923 731 describen procedimientos de gasificación de biomasa.

Principio de funcionamiento

35 El procedimiento consiste en activar los gases de síntesis tales como el dihidrógeno, monóxido de carbono y/o su mezcla en un plasma, luego someter a los gases activados sucesivamente a intervalos regulares una fase de partículas, eventualmente catalítico. Cada gas de síntesis eventualmente activado, por ejemplo, monóxido de carbono, dihidrógeno... se aplica alternativamente sobre la fase de partículas. En ciertas variantes, la mezcla de gases de síntesis, tales como monóxido de carbono, dihidrógeno, con proporciones variables de cada gas, eventualmente complementado con uno o varios gases aditivos plasmogénicos tales como argón, helio, nitrógeno, CO₂, se aplica alternativamente sobre la fase de partículas. El procedimiento según la invención es según la reivindicación 1. El dispositivo según la invención es según la reivindicación 7.

40 La aplicación alternativa de los gases activados sobre las partículas y, por lo tanto, la acción alternativa de los gases sobre las partículas que permite controlar el crecimiento de la síntesis, se obtiene preferentemente por circulación en un tubo reactor Fig. 1-1 de cualquier diámetro, pero preferentemente comprendido entre 1 centímetro y 20 centímetros una fase de partículas que consiste en partículas catalíticas o no. La fase de partículas, con tamaños de partículas comprendidos entre 5 nanómetros y cinco centímetros, está sujeta a intervalos regulares, a un plasma procedente de un gas. El gas utilizado para generar el plasma puede ser: - hidrógeno, permitiendo de este modo la activación de este último con el fin de hidrogenarlo, monóxido de carbono y/o superficie de partículas.

- monóxido, permitiendo el carbono la activación del monóxido de carbono para la elongación de las cadenas de carbono, o incluso una mezcla de estos dos gases.

50 Los elementos activados reaccionan entre sí y/o con las partículas catalíticas para producir los compuestos de una reacción FT, es decir, principalmente olefinas, parafinas, alcoholes y agua. En ciertos modos de realización, se pueden agregar gases adicionales al gas utilizado para producir el plasma, tal como sin ser exhaustivo, helio, argones o nitrógeno con el fin de mejorar la formación de plasma.

55 A) En un modo de realización particular, el medio utilizado para hacer avanzar la fase de partículas en el tubo del reactor es un sistema de hélice o barrena Fig. 1-2,3 incluido en el tubo reactor. La barrena comprenderá un raspador flexible o un sistema de cepillos metálicos Fig. 1-4 que permiten evitar que partículas y materiales se adhieran a las paredes del tubo reactor. La barrena puede ser de cualquier tipo de material resistente a altas temperaturas

típicamente de 600 a 1000°C tal como sin ser exhaustivo, cerámica, metal, polímero resistente al calor, etc. En ciertos modos de realización, la hélice o la barrena estarán constituidas de hierro o de una aleación de hierro, en particular, de aceros y en particular de aleaciones basado en cobalto o níquel. En efecto, el cobalto y el hierro son dos catalizadores para las reacciones Fischer-Tropsch "FT".

5 B) En ciertos modos de realización, las partículas utilizadas pueden ser, sin carácter exhaustivo, partículas de hierro, partículas de carburo de silicio recubiertas o que integran cobalto, partículas de hierro recubiertas o que integran cobalto, partículas de diamante huecas o no, nanopartículas de diamante, huecas o no, partículas o nanopartículas de diamante recubiertas o que integran cobalto, partículas de diamante recubiertas o que integran hierro, partículas de carburo de silicio que comprenden partículas de diamante, partículas de cobre que comprenden cualquier mezcla de los elementos antes mencionados.

10 B-1) En un modo de realización particular, las partículas están constituidas de un núcleo de cerámica tal como el carburo de silicio, de cerámicas, de aluminio u de óxidos tales como los óxidos de silicio, de aluminio, de titanio, de circonio, de magnesio, de silicio de magnesio, de galio, de cesio o incluso de partículas de carbono o tamices de zeolita, etc. En un modo de realización preferente, el núcleo está constituido por una esponja de carburo de silicio que comprende nanopartículas de diamante.

15 B-2) En ciertos modos de realización, los núcleos o las partículas están cubiertos por un catalizador iónico y/o de óxido metálico que está constituido por cualquier mezcla de iones u de óxidos que comprenden, entre otros, iones u óxidos de hierro (férrico, ferroso), de cobre (cúprico o cuproso), de cerio, de potasio, lantano, cobalto, calcio, zinc, aluminio, flúor, magnesio, manganeso, níquel, rutenio, rubidio, metales de grupo I (alcalinos, Li, Na, Rb, Cs, Fr) o del grupo II (alcalinos terrosos Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), etc.

B-3) En ciertos modos de realización, las partículas son reemplazadas o añadidas por plásticos u otros polímeros de materiales plásticos triturados. Preferentemente, estos plásticos se muelen con un tamaño de partícula inferior a 5 milímetros. Estos polímeros o plásticos se pueden recubrir con catalizador iónico y/u óxido metálico.

25 C) En un modo de realización particular, los plasmas de gases activados son inducidos por microondas (plasmas de origen microondas) y más particularmente por microondas generadas por magnetrones 5. En un modo de realización todavía más particular, el plasma será generado por un sistema que comprende por un tubo transparente para microondas tal como el cuarzo 6. El tubo tendrá un diámetro D preferentemente igual a $\lambda/4$ o $\lambda/2$, donde L representa la longitud de onda de las microondas utilizadas, es decir $L/4$ igual a preferentemente 6 centímetros aproximadamente para 2,45 GHz. El tubo transparente será dispuesto a través de la guía de ondas de un magnetrón preferentemente de tal manera que el eje principal del tubo está en el centro de la guía de ondas Fig. 2-7 y que las paredes de la guía de ondas están preferentemente a una distancia $\lambda/4$ o $\lambda/2$ a partir del centro del cilindro. Las microondas al propagarse en la guía de ondas, con una dirección global perpendicular al eje del tubo de cuarzo, atraviesan la pared transparente del tubo e interactúan con el gas que circula en el tubo de cuarzo según su eje, globalmente perpendicular a la propagación de las microondas. Atravesando las microondas, el gas se ioniza y forma un plasma.

35 D) En cierto modo de realización, dos electrodos energizados Fig. 3-8 se disponen en la entrada del cilindro transparente, permitiendo realizar un arco eléctrico capaz de iniciar un gas activado en forma de plasma (de origen eléctrico). En un modo de realización todavía más particular, los electrodos son divergentes Fig. 3-9, estirando el arco eléctrico que se desliza a lo largo de los electrodos bajo la acción del gas que circula en el tubo y forma un plasma de origen arcos eléctricos fuera del equilibrio. En efecto, mientras circula en el tubo, el gas sopla los arcos eléctricos que se forman entre los dos electrodos.

40 En un modo de realización todavía más particular, los electrodos a la entrada del tubo transparente se reemplazan por un trípode de tres electrodos dispuestos a 120° entre sí Fig. 3-10, siendo los tres electrodos llevados a un mismo potencial. Frente al trípode se dispone una hélice de tres palas 11, de tal manera que cada pala constituye un electrodo conectado a uno de los terminales 12 de un conector giratorio que constituye el eje de rotación de la hélice. Tres tampones conductores conectan el conector giratorio (carbón o cualquier otro material conductor) para llevar las palas de la hélice al mismo potencial, de tal modo que se establezca una diferencia de potencial de varios cientos o varios miles de voltios entre las palas de la hélice y los electrodos del trípode. La diferencia de potencial entre los electrodos del trípode y los electrodos de la hélice permite la formación de un arco eléctrico inestable entre los electrodos del trípode y los de la hélice. En efecto, bajo la acción del gas la hélice gira, cuando una hélice se encuentra frente a un electrodo del trípode, se forma un arco eléctrico entre la hélice y el electrodo del trípode. El arco se alargará con el movimiento de la hélice formando un arco fuera de equilibrio iniciando un plasma en el gas que se amplificará bajo la acción de las microondas.

45 E) En otra configuración, el plasma será de origen inductivo, generado por un solenoide 13 que rodea el tubo de cuarzo o carburo de silicio o cualquier otra cerámica o material permeable a los campos electromagnéticos 14 en donde circula el gas que ha de generar el plasma. En un modo de realización particular, el solenoide comprenderá 7 vueltas. El solenoide es atravesado por una corriente alterna de alta frecuencia, por ejemplo, 800 megahercios, conduciendo por inducción a la formación de plasma en el gas que pasa a través del tubo de cuarzo. El tubo de cuarzo y el solenoide están incluidos en otro tubo exterior 15 obligando a circular parte del gas por el solenoide permitiendo de este modo que se enfríe. Los sistemas de encendido por plasma son los mismos que los descritos para los plasmas de

microondas descritos en el capítulo D.

F) En una configuración particular, el tubo exterior 15 se describe en el capítulo E es el mismo que el tubo transparente de 1 a 50 centímetros de diámetro, pero preferentemente 6 centímetros de diámetro que se describen en el capítulo C Fig. 4-16 Fig. 3-6 de tal manera que el solenoide y el tubo de cuarzo se incluyen en el tubo transparente de microondas aguas arriba de la guía de onda en la dirección del flujo de gas. Los sistemas de iniciación de los plasmas serán los mismos que los descritos en D y serán preferentemente sistemas de arco eléctrico en no equilibrio para formar un plasma que posea la triple naturaleza de no equilibrio, inducción y microondas. Más generalmente, el procedimiento permite la formación de un plasma cuyo origen proviene de cualquier combinación de microondas, inductivos, arcos eléctricos, arcos eléctricos fuera de equilibrio. Más particularmente en ciertos modos de realización, el dispositivo permite la generación de plasmas combinados inductivos y de microondas.

G) En una configuración particular, el reactor incluirá un tubo de Fig. 1-1 metálico o cerámico como, tal como, sin ánimo de exhaustividad, aceros, titanio, alúmina, carburo de silicio, nitruro, níquel, cobre, tantalio, niobio, aleaciones de estos metales, acero al cobalto u otro material adecuado, etc., de cualquier longitud, pero preferentemente entre 50 centímetros y 20 metros y de cualquier diámetro, pero preferentemente comprendido entre 3 y 20 centímetros. Preferentemente se tratará de una aleación de hierro que puede incluir níquel, cobalto y eventualmente cualquier otro elemento favorable a la catálisis (FT), a excepción de los venenos de catálisis FT tal como el azufre y sus derivados, etc. De manera general, el tubo puede ser de cualquier aleación de materiales resistentes a altas temperaturas, preferentemente por encima de 600°C.

En la parte catalítica del reactor, el tubo del reactor irá incluido en otro tubo de mayor diámetro Fig. 1-16 constituyendo un intercambiador, en donde circula un fluido caloportador, por ejemplo agua o CO₂ Fig. 1-17,18. Este fluido circulante permite enfriar el reactor y mantener la reacción exotérmica FT que se produce en el reactor a las temperaturas deseadas preferentemente entre 100°C y 700°C. El tubo intercambiador puede ser sustituido o complementado eventualmente por aletas de radiador soldadas al tubo y refrigeradas por aire o por agua o por pulverización de agua.

H) A lo largo del reactor, están dispuestas de manera regular las entradas 19, para los sopletes de plasma 15, 16, 6 continuado por el tubo de cuarzo transparente. Por ejemplo, cada tres pasos de la hélice transportadora se colocará un soplete de plasma. Los sopletes inyectan en el reactor el plasma gaseoso que comprende los elementos constitutivos del gas activado, en forma de iones, radicales libres y otros intermediarios activos. Los elementos del plasma reaccionan con catalizadores y/o partículas, tal como nanodiamantes y/o plásticos triturados, o la fase de núcleo de las partículas, realizada, sin ser exhaustivo, reacciones de tipo o su combinación Fig. 6-Ec. 1, Ec. 2, Ec. 3, Ec. 4, Ec. 5. Los sopletes de plasmas están caracterizados por que no inyectan microondas en el interior del reactor.

Para promover el crecimiento de los hidrocarburos, los plasmas se alternarán entre plasmas a base de monóxido de carbono y plasmas a base de dihidrógeno.

En ciertos modos de realización, se producirán plasmas mixtos de dihidrógeno/monóxido de carbono. En otros modos de reacción, solo se producirán plasmas de dihidrógeno o solo plasmas de monóxido de carbono, siendo inyectado el CO o H₂ en la siguiente entrada del soplete en forma de gas.

Normalmente, en el primer soplete se sopla un plasma basado en CO, luego en el segundo soplete un plasma basado en H₂ y de este modo sucesivamente a lo largo del reactor. Por ejemplo, 10 o 100 pares de sopletes de CO y H₂ pueden seguirse, sin limitación de número. En otros modos de realización, la sucesión entre los plasmas de CO y H₂ tiene lugar en el mismo soplete.

I) El reactor se aislará de la atmósfera mediante un procedimiento de carga y descarga de partículas catalíticas y descarga de hidrocarburos y otros compuestos gaseosos o líquidos formados.

I-1) A la entrada del dispositivo de carga, se dispondrán, por ejemplo, dos cilindros anidados que giran en direcciones opuestas, el cilindro más interior 20 será macizo y estará provisto de una cavidad 21 perforada en su parte inferior por una serie de poros 22 opuestos a la abertura de la cavidad. El cilindro exterior que incluye el cilindro interior estará provisto de una abertura 23 del mismo tamaño que la abertura de la cavidad del cilindro interior. Los dos cilindros estarán incluidos en una cámara cilíndrica 23, provista de dos aberturas 25 arriba y abajo del mismo tamaño que las aberturas de los dos cilindros anteriores, y dos series de poros opuestos y dispuestos lateralmente en posición ecuatorial 26. Cada serie de poros de la cámara cilíndrica se dispondrá sobre un saliente exterior 26 que permitirá evitar la oclusión de los poros al cruzarse con los poros dispuestos sobre el cilindro interior durante el giro de los diferentes cilindros.

En posición:

Fig. 7-a) las aberturas de los cilindros están alineadas hacia arriba con la abertura de la cámara cilíndrica, y permite el llenado de la cavidad.

Fig. 7-b) girando en la dirección opuesta, por ejemplo, ¼ de vuelta, la cavidad del cilindro interior es oscurecida por el cilindro exterior mientras que los poros en la parte inferior de la cavidad están situadas frente a la abertura del tornillo de cilindro opuesto exterior del primer saliente de la cámara cilíndrica. El primer saliente está conectado a una bomba

de vacío que vacía la atmósfera de la cavidad (atmósfera externa).

Fig. 7-c) (continuando las rotaciones en sentido contrario, por ejemplo, $\frac{1}{4}$ de vuelta adicional para llegar a $\frac{1}{2}$ vuelta, las dos aberturas de los cilindros interior y exterior se alinean con la abertura inferior de la cámara cilíndrica, permitiendo que el contenido de la cavidad sea descargado dentro del reactor sin contaminación del aire exterior, los poros en el fondo de la cavidad están ocultos por el cilindro exterior.

Fig. 7-d) continuando la rotación por ejemplo $\frac{1}{4}$ de vuelta para llegar a $\frac{3}{4}$, los poros del fondo de la cavidad se alinean con la abertura del cilindro exterior opuesto al propio segundo saliente conectado a un segundo vacío que permite bombear la atmósfera procedente del reactor hacia el interior del reactor. Entonces comienza de nuevo otro ciclo. Los vacíos son producidos por bombas o Venturi bombeando las atmósferas respectivamente hacia el exterior y el interior del reactor.

En un modo de realización particular, la cavidad superior de la cámara cilíndrica está conectada a la salida inferior de un ciclón de carga 27.

I-2) En un modo de realización particular, el dispositivo de salida de los sustratos y de las partículas catalíticas consistirá en un sistema de ciclones. En una configuración particular, el sistema ciclónico estará compuesto por un ciclón de carga 30 con doble entrada longitudinal 31 para los sustratos y partículas, y tangencial 32 para los gases. El reactor 1 desemboca 37 en una primera cámara de recogida cilíndrica 33, en donde caen los sustratos provenientes de las reacciones FT y las partículas catalíticas. Esta cámara de recogida da a la entrada longitudinal 31 de un ciclón de carga cónica. La entrada longitudinal del ciclón de carga consta de palas 34 inclinadas para dejar pasar partículas y sustratos líquidos y sólidos, orientándolas en el sentido de rotación del vórtice que será inducido por el cono del ciclón. A través de la entrada longitudinal. Una tubería 35 recupera los gases que suben de la columna central de gases formada en el ciclón de carga y los conduce a través del tanque a otras unidades de destilación para ser recuperados. Un grifo ubicado al final de la tubería del reactor 36 recupera los gases que circulan en el reactor y los conduce a la entrada tangencial 32 del ciclón de carga. Bajo la acción de estos gases, se formará un vórtice descendente en el ciclón, transportando los sustratos y las partículas hacia la salida inferior del ciclón mientras que los gases subirán en una columna central hacia la tubería de recuperación. La salida inferior del ciclón de carga desemboca en la entrada de un dispositivo similar descrito en I-1. Esta salida permite evacuar sólidos y líquidos del reactor sin contaminación por el aire exterior. En la parte alta de la tubería de recuperación se puede instalar una válvula de retención. Los gases que salen de la tubería de recuperación se pueden destilar en sus diferentes fracciones.

J) En un modo de realización particular, el intercambiador de calor del reactor se interrumpe antes del final del reactor y se reemplaza por un aislador, como resultado, esta parte del reactor ya no está controlada termostáticamente, la temperatura aumenta a este nivel debido a la reacción FT. El aumento de temperatura interrumpe la reacción y provoca la vaporización de los compuestos orgánicos sintetizados que luego se recuperarán en fase gaseosa y se podrán destilar. Solo ciertos compuestos tales como el alquitrán posiblemente permanecerán eventualmente en las partículas catalíticas, que serán evacuadas con las partículas catalíticas y posteriormente craqueadas.

K) En ciertos modos de realización, las partículas catalíticas que salen del reactor se transferirán a un horno solar tal como se describe anteriormente, eventualmente incluyendo:

- una tubería de metal cerrada en los extremos, por medios para hacer que los sustratos y las partículas catalíticas penetren y salgan sin contaminación atmosférica externa y sin escape de gases internos,

- medios para concentrar la luz solar en la superficie del horno,

- medios ópticamente transparentes para aislar térmicamente el horno solar del entorno exterior, en particular por sistemas de tuberías transparentes bajo vacío y/o confinamiento por flujo de gas,

- medios para inyectar microondas eventualmente combinados con infrarrojos y plasmas, dentro del horno con el fin de hacerlos reaccionar con los sustratos, por ejemplo, para romperlos, evaporarlos o regenerar las partículas catalíticas,

- medios para inyectar gases, en particular CO₂, CO u O₂ o plasmas gaseosos de estos gases dentro del horno solar,

- medios tales como una barrena para hacer avanzar los sustratos y las partículas dentro del horno solar.

L) En ciertos modos de realización, una parte del reactor actuará como un horno solar tubular, en particular, las partes sin intercambiador al final del reactor, que estará aislada mediante tubos transparentes al vacío y sobre los que se concentrará la luz solar, formando un horno solar integrado en el reactor, e incluirá medios para la inyección de gases o plasma. Esta parte del reactor permitirá vaporizar los sustratos en gas con el fin de separarlos de las partículas catalíticas en el momento de la salida.

La presente invención también se refiere a:

1) Un procedimiento de Fischer-Tropsch para la síntesis de olefinas, parafinas, alcoholes y/o agua, caracterizado por

que comprende las etapas que consisten en hacer circular en un tubo reactor (1) una fase de partículas que comprende partículas de tamaño entre 5 nm y 5 cm, y en someter esta fase de partículas a intervalos regulares para al menos un plasma procedente de al menos una gas tal como el dihidrógeno, monóxido de carbono y/o una mezcla de los mismos;

5 2) Un procedimiento según el párrafo 1), caracterizado por que las partículas se eligen entre: partículas de hierro, partículas de carburo de silicio recubiertas o que integran cobalto, partículas de hierro recubiertas o que integran cobalto, partículas de diamante, partículas de diamante huecas, partículas de diamante recubiertas o que integran cobalto, partículas de diamante recubiertas o que integran hierro, partículas de carburo de silicio que comprenden partículas de diamante, partículas de cobre que comprenden cualquier mezcla de los elementos antes mencionados, partículas cuyos núcleos están hechos de cerámica tal como el carburo de silicio, cerámicas de aluminio u óxidos tales como óxidos de silicio, de aluminio, de titanio, de circonio, de magnesio, de silicio de magnesio, de galio, cesio o incluso partículas de carbono o tamices de zeolita, preferentemente partículas con núcleos que comprenden cada uno una esponja de carburo de silicio y preferentemente nanopartículas de diamante huecas;

10

3) Un procedimiento según el párrafo 2), caracterizado por que los núcleos o las partículas están recubiertos con catalizadores iónicos, catalizadores de óxidos metálicos, tales como una mezcla de iones y/u óxidos como óxidos, correspondiente al hierro, hierro férrico, hierro ferroso, cobre, cobre cúprico, cobre cuproso, cerio, potasio, lantano, cobalto, calcio, zinc, aluminio, flúor, magnesio, manganeso, níquel, rutenio, rubidio y/o metales del grupo I (alcalino, Li, Na, Rb, Cs, Fr) y/o del grupo II (alcalinos terrosos Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra);

15

4) Un procedimiento según cualquiera de los párrafos anteriores, caracterizado por que el plasma es de origen microondas (5), inductivos (13), arcos eléctricos (8, 9, 10, 11), arcos eléctricos fuera del equilibrio, o cualquier combinación de origen de microondas, inductivos, arcos eléctricos y arcos eléctricos fuera de equilibrio.

20

La invención también se refiere a:

5) Un dispositivo para implementar el procedimiento según uno de los párrafos 1) a 4), caracterizado por que comprende un tubo reactor (1) fabricado en metal o cerámica, tal como alúmina, AlTi, acero, titanio, níquel, cobre, cobalto, acero refractario y circonio, medios (2) para hacer avanzar las partículas en el tubo reactor, y medios (5, 8, 13) para generar un plasma en el tubo del reactor;

25

6) Un dispositivo según el párrafo 5), caracterizado por que los medios para hacer avanzar las partículas en el tubo reactor comprenden una barrena (3) o una hélice;

7) Un dispositivo según el párrafo 6), caracterizado por que comprende al menos un magnetrón de generación de microondas (5), estando este magnetrón conectado a una guía de ondas (7) que es atravesada por el tubo reactor (1) que es de un material transparente a las microondas y que tiene un diámetro igual a $\lambda/4$ o $\lambda/2$, donde λ representa la longitud de onda de las microondas, propagándose las microondas en la guía de ondas que están destinadas a pasar a través del tubo reactor e interactuar con el gas que circula en el tubo para formar el plasma;

30

8) Un dispositivo según el párrafo 6) o 7), caracterizado por que comprende un solenoide (13) que rodea el tubo reactor (14) que se realiza de un material permeable a los campos electromagnéticos y en donde circula el gas, estando el solenoide destinado a ser atravesado por una corriente alterna de alta frecuencia para inducir la formación de plasma en el gas que pasa por el tubo reactor;

35

9) Un dispositivo según uno cualquiera de los párrafos 6) a 8), caracterizado por que los electrodos (8) energizados capaces de iniciar un plasma están dispuestos en una entrada del tubo reactor y están destinados a formar arcos eléctricos no están en equilibrio bajo la acción de la forma de los electrodos y la circulación del gas en el tubo;

10) Un dispositivo según uno cualquiera de los párrafos 6) a 9), caracterizado por que el aislamiento de las atmósferas interna y externa del tubo reactor se logra mediante sistemas (20, 23) que comprenden al menos dos cilindros coaxiales anidados que giran en direcciones opuestas en una cámara cilíndrica (24), comprendiendo cada cilindro al menos una cavidad (21, 23) cuya atmósfera puede vaciarse sin que se vacíe la atmósfera de la cavidad del otro cilindro;

40

11) Un dispositivo según uno cualquiera de los párrafos 6) a 10), caracterizado por que comprende un horno solar para el calentamiento de las partículas, comprendiendo este horno solar:

45

- al menos una tubería metálica cerrada en sus extremos por medios para hacer penetrar y salir las partículas catalíticas y los sustratos sin contaminación atmosférica externa y sin escape de gas interno,

- al menos un medio para concentrar la luz solar en la superficie del horno,

- al menos un medio ópticamente transparente para aislar térmicamente el horno solar del entorno exterior, en particular por sistemas de tuberías transparentes bajo vacío y/o confinamiento por flujo de gas,

50

- al menos un medio para inyectar microondas eventualmente combinados con infrarrojos y plasmas, dentro del horno con el fin de hacerlos reaccionar con los sustratos, por ejemplo, para craquearlos o para regenerar partículas catalíticas,

- al menos un medio para inyectar al menos un gas, en particular CO₂, CO u O₂ o plasmas gaseosos de estos gases dentro del horno solar, y

- al menos un medio, tal como una barrena, para hacer avanzar los sustratos y las partículas dentro del horno solar.

Leyendas para el conjunto de las figuras

- 5 1) tubería/tubo reactor
- 2) sistema de hélice o de barrena
- 3) diagrama representativo de hélice o de barrena
- 4) raspador flexible o un sistema de cepillos metálicos sobre una hélice o de barrena
- 5) magnetrón
- 10 6) tubo transparente para las microondas tal como el cuarzo
- 7) guía de ondas
- 8) electrodos energizados dispuestos en la entrada del cilindro transparente
- 9) electrodos divergentes
- 10) trípode de tres electrodos dispuestos a 120° entre sí y llevados a un mismo potencial
- 15 11) pala de hélice con tres palas dispuestas a 120°, tales que cada pala constituye un electrodo
- 12) terminales de un conector giratorio
- 13) solenoide
- 14) el tubo de cuarzo o carburo de silicio o cualquier otra cerámica rodeada por solenoide
- 15) tubo que incluye tubo de cuarzo y solenoide
- 20 16) intercambiador que incluye el reactor
- 17) llegada de fluido caloportador
- 18) salida del fluido caloportador
- 19) entradas para los sopletes de plasma
- Ec1) M: catalizadores, iniciación
- 25 Ec2 -Ec3) interacción de hidrógeno en especies carbonosas
- Ec4-Ec5) crecimiento de las cadenas
- 20) cilindro giratorio interior
- 21) entrada de cavidad de cilindro interior
- 22) poros dispuestos en la parte inferior de la cavidad de cilindro interior
- 30 23) apertura del cilindro exterior del mismo tamaño que la apertura de la cavidad de cilindro interior
- 24) cámara cilíndrica
- 25) apertura de la cámara cilíndrica
- 26) saliente provisto de poros de la cámara cilíndrica
- 27) ciclón de carga
- 35 28) entrada de ciclón de aire más partículas
- 29) evacuación de aire de ciclón
- 30) ciclón con doble entrada longitudinal y tangencial

- 31) entrada longitudinal para los sustratos y partículas
- 32) entrada tangencial de gases
- 33) cámara cilíndrica de recogida
- 34) palas inclinadas con entrada longitudinal del ciclón
- 5 35) tubería de recuperación de gases que suben al ciclón
- 36) grifo ubicado al final de la tubería de reactor
- 37) salida de la tubería de reactor

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de Fischer-Tropsch para la síntesis de olefinas, parafinas, alcoholes y/o agua, caracterizado por que consiste en activar gases de síntesis, tales como dihidrógeno, monóxido de carbono y/o una mezcla de los mismos, en un plasma, luego someter a gases activados, en intervalos regulares, una fase de partículas, eventualmente catalítica, que consta de partículas de tamaño comprendido entre 5 nm y 5 μ m, la aplicación alternativa del o de los gases activados sobre las partículas y, por lo tanto, la acción sucesiva de los gases sobre las partículas que permite controlar el crecimiento de las síntesis, siendo obtenida por la circulación de las partículas en un reactor tubular (1), de tal manera que las entradas (9) de gas activado estén dispuestas regularmente a lo largo del reactor.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que cada gas de síntesis, dihidrógeno, monóxido de carbono, dihidrógeno, eventualmente activado, se aplica alternativamente sobre la fase de partículas.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las mezclas de gas de síntesis, tales como monóxido de carbono y dihidrógeno, con proporciones variables de cada gas, eventualmente complementado con gases aditivos plasmogénicos, tales como argón, helio, nitrógeno, CO₂, se aplican alternativamente sobre la fase de partículas.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas se eligen entre: partículas de hierro, partículas de carburo de silicio recubiertas o que integran cobalto, partículas de hierro recubiertas o que integran cobalto, partículas de diamante, partículas de diamante huecas, partículas de diamante recubiertas o que integran cobalto, partículas de diamante recubiertas o que integran hierro, partículas de carburo de silicio que comprenden partículas de diamante, partículas de cobre que comprenden cualquier mezcla de los elementos antes mencionados, partículas cuyos núcleos están hechos de cerámica tal como el carburo de silicio, cerámicas de aluminio u óxidos tales como óxidos de silicio, de aluminio, de titanio, de circonio, de magnesio, de silicio de magnesio, de galio, cesio o incluso partículas de carbono o tamices de zeolita, preferentemente partículas con núcleos que comprenden cada uno una esponja de carburo de silicio y preferentemente nanopartículas de diamante huecas.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que los núcleos o las partículas están recubiertos con catalizadores iónicos, catalizadores de óxidos metálicos, tales como una mezcla de iones y/u óxidos como óxidos, correspondiente al hierro, hierro férrico, hierro ferroso, cobre, cobre cúprico, cobre cuproso, cerio, potasio, lantano, cobalto, calcio, zinc, aluminio, flúor, magnesio, manganeso, níquel, rutenio, rubidio y/o metales del grupo I (alcalino, Li, Na, Rb, Cs, Fr) y/o del grupo II (alcalinos terrosos Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la activación de los gases en un plasma es de origen microondas (5), inductivos (13), arcos eléctricos (8, 9, 10, 11), arcos eléctricos fuera del equilibrio, o cualquier combinación de origen de microondas, inductivos, arcos eléctricos y arcos eléctricos fuera de equilibrio.
7. Dispositivo para implementar el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende un tubo reactor (1) fabricado en metal o cerámica, por ejemplo, sin ser exhaustivos, alúmina, carburo de silicio, nitruro, AlTi, acero, titanio, níquel, cobre, cobalto, acero refractario y circonio, tantalio, niobio, medios (2) para hacer avanzar las partículas en el tubo reactor, y medios (5, 8, 13) para inyectar, en el tubo reactor, un plasma que representa un gas o una mezcla de gases activados, estando las entradas (9) de gas activado dispuestas de manera regular a lo largo de dicho reactor.
8. Dispositivo según la reivindicación 7, caracterizado por que los medios para hacer avanzar las partículas en el tubo reactor comprenden una barrena (3) o una hélice.
9. Dispositivo según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que comprende al menos un magnetrón de generación de microondas (5), estando este magnetrón conectado a una guía de ondas (7) que es atravesada por el tubo reactor (1) que es de un material transparente a las microondas y que tiene un diámetro igual a $\lambda/4$ o $\lambda/2$, donde λ representa la longitud de onda de las microondas, propagándose las microondas en la guía de ondas que están destinadas a pasar a través del tubo reactor e interactuar con el gas que circula en el tubo para formar el plasma.
10. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que comprende un solenoide (13) que rodea el tubo reactor (14) que se realiza de un material permeable a los campos electromagnéticos y en donde circula el gas, estando el solenoide destinado a ser atravesado por una corriente alterna de alta frecuencia para inducir la formación de plasma en el gas que pasa por el tubo reactor.
11. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que los electrodos (8) energizados capaces de iniciar un plasma están dispuestos en una entrada del tubo reactor y están destinados a formar arcos eléctricos no están en equilibrio bajo la acción de la forma de los electrodos y la circulación del gas en el tubo.
12. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que el aislamiento de las atmósferas interior y exterior del tubo reactor durante la carga y descarga de los sustratos del reactor se realiza mediante sistemas (20, 23) de carga y descarga de los sustratos, que comprende al menos dos cilindros coaxiales anidados que giran en direcciones opuestas en una cámara cilíndrica (24), el cilindro interior comprende una cavidad

5 provista de una abertura de poros en la parte inferior de la cavidad, el cilindro exterior comprende una única abertura similar a la del cilindro interior, (21, 23) tal que, girando en la dirección inversa, los dos cilindros describen un ciclo de cuatro tiempos: a) carga, las aberturas de los dos cilindros están alineadas permitiendo la entrada de sustratos, b) vaciado de la atmósfera de carga, después de 1/4 de giro de los dos cilindros en dirección opuesta los poros del cilindro interno se alinean con la apertura del cilindro externo, que permita vaciar a través de filtros la atmósfera de la cavidad del cilindro interno proveniente de la etapa de carga, c) descarga, después de 1/2 vuelta de los dos cilindros en la dirección opuesta, las aberturas de los dos cilindros están alineadas, permitiendo vaciar los sustratos, d) después de 3/4 de vuelta de los dos cilindros en sentido contrario, la pequeña abertura del cilindro interno se alinea con la gran abertura del cilindro externo, que permita vaciar a través de filtros la atmósfera de la cavidad del cilindro interno
10 proveniente de la etapa de descarga.

13. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que comprende después de las secciones de aplicación de gas activado, un horno solar que permite calentar las partículas, comprendiendo este horno solar:

- 15 - al menos una tubería metálica cerrada en sus extremos por medios para hacer penetrar y salir las partículas catalíticas y los sustratos sin contaminación atmosférica externa y sin escape de gas interno,
- al menos un medio para concentrar la luz solar en la superficie del horno,
- al menos un medio ópticamente transparente para aislar térmicamente el horno solar del entorno exterior, en particular por sistemas de tuberías transparentes bajo vacío y/o confinamiento por flujo de gas,
- 20 - al menos un medio para inyectar microondas eventualmente combinados con infrarrojos y plasmas, dentro del horno con el fin de hacerlos reaccionar con los sustratos, por ejemplo, para craquearlos o para regenerar partículas catalíticas,
- al menos un medio para inyectar al menos un gas, en particular CO₂, CO u O₂ o plasmas gaseosos de estos gases dentro del horno solar, y
- al menos un medio, tal como una barrena, para hacer avanzar los sustratos y las partículas dentro del horno solar.

25

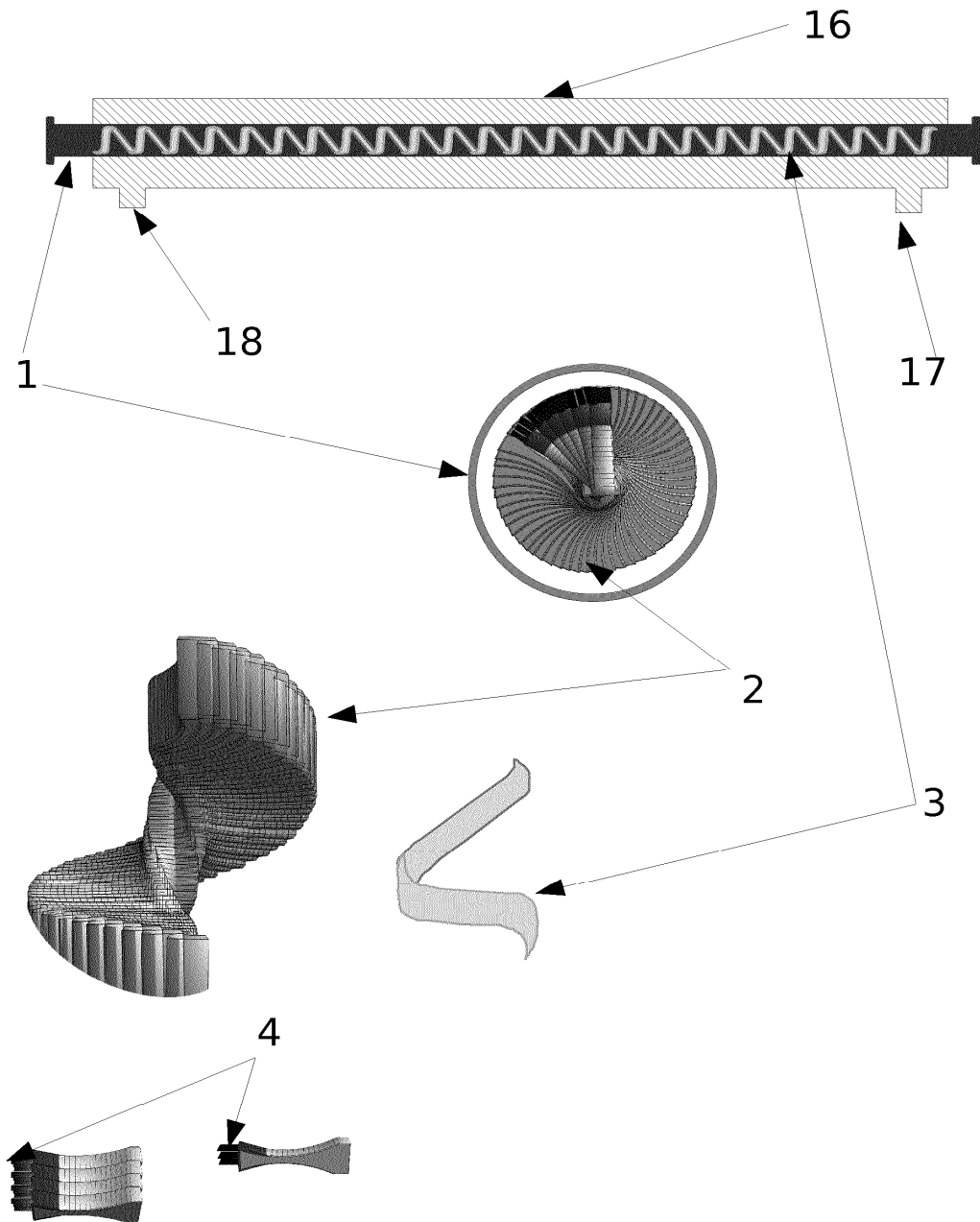


Fig1

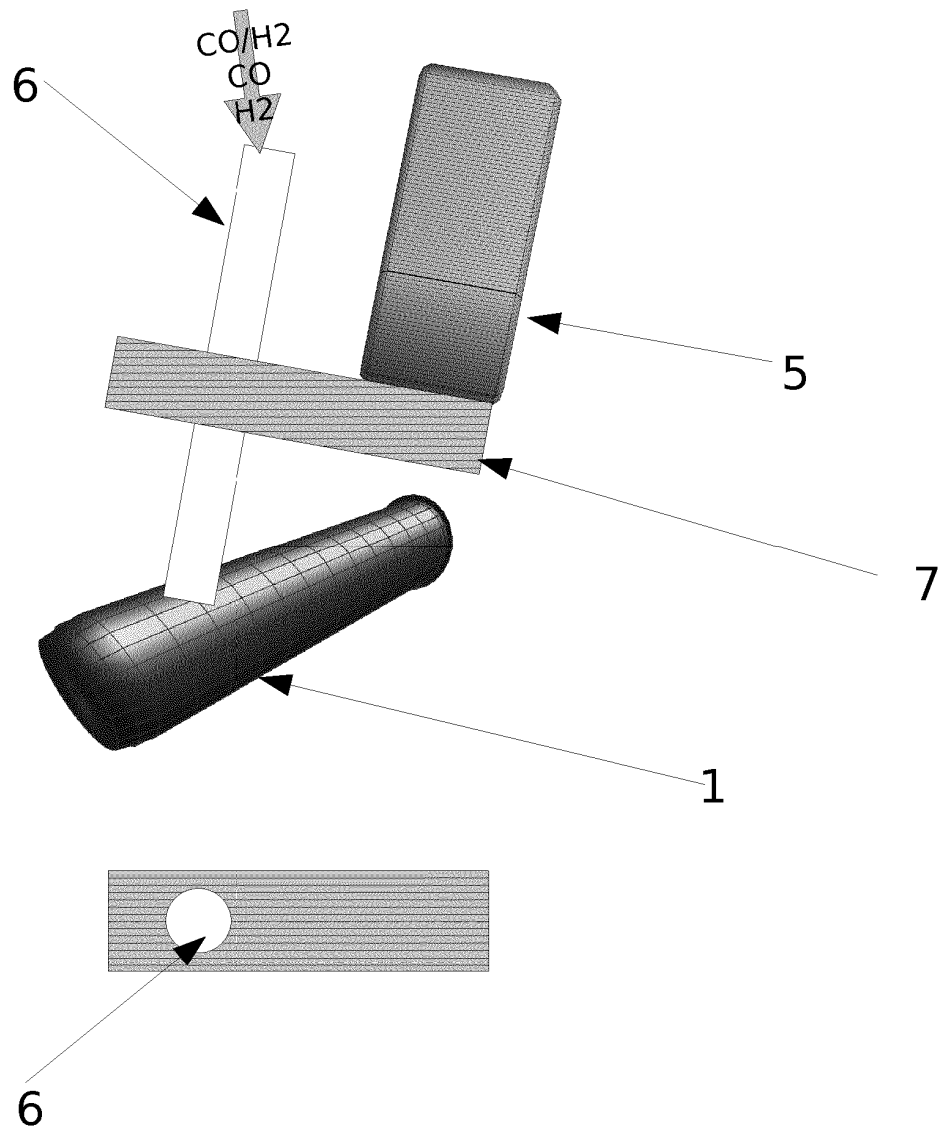


Fig2

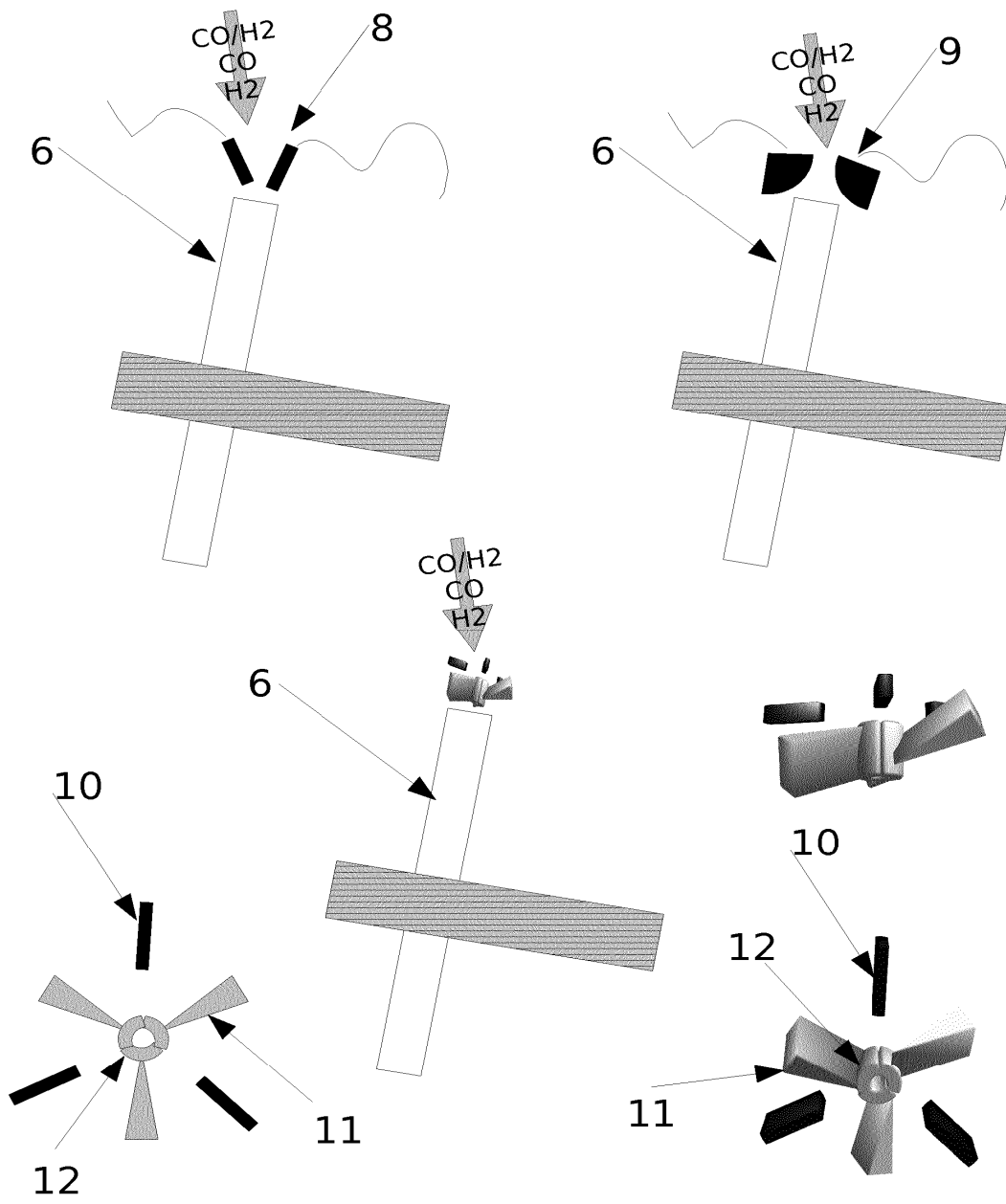


Fig3

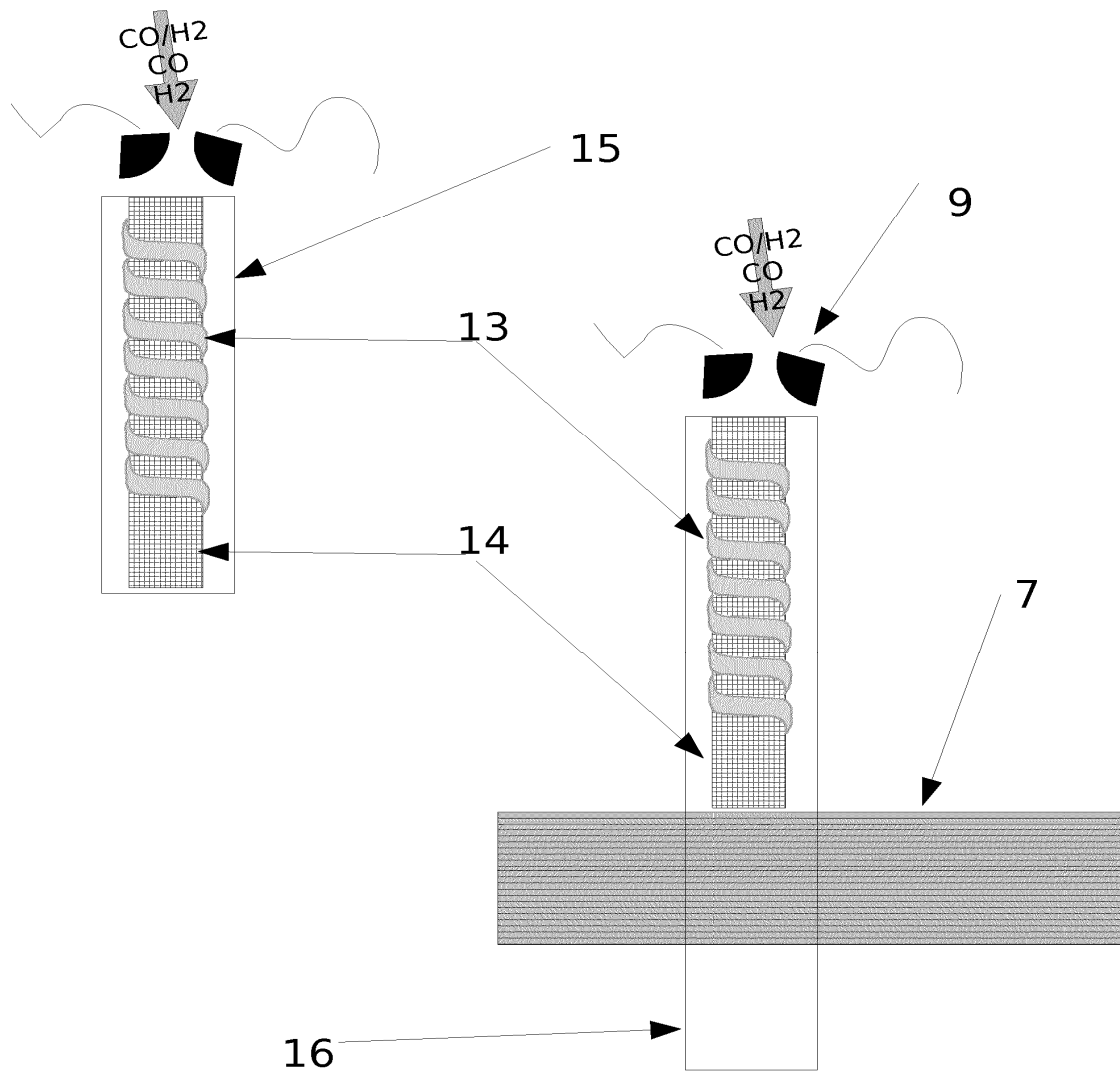


Fig4

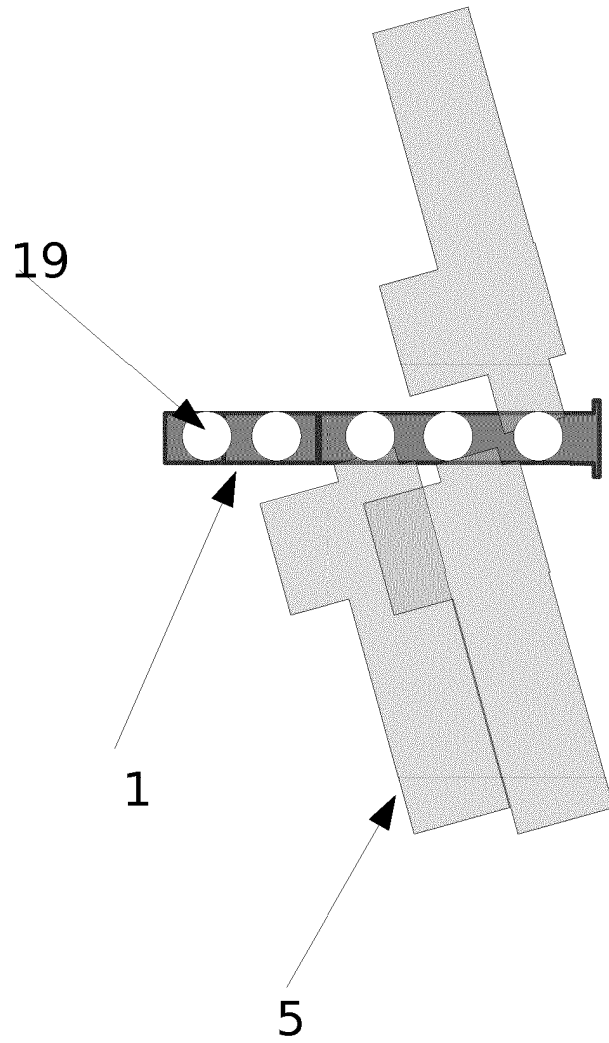


Fig5

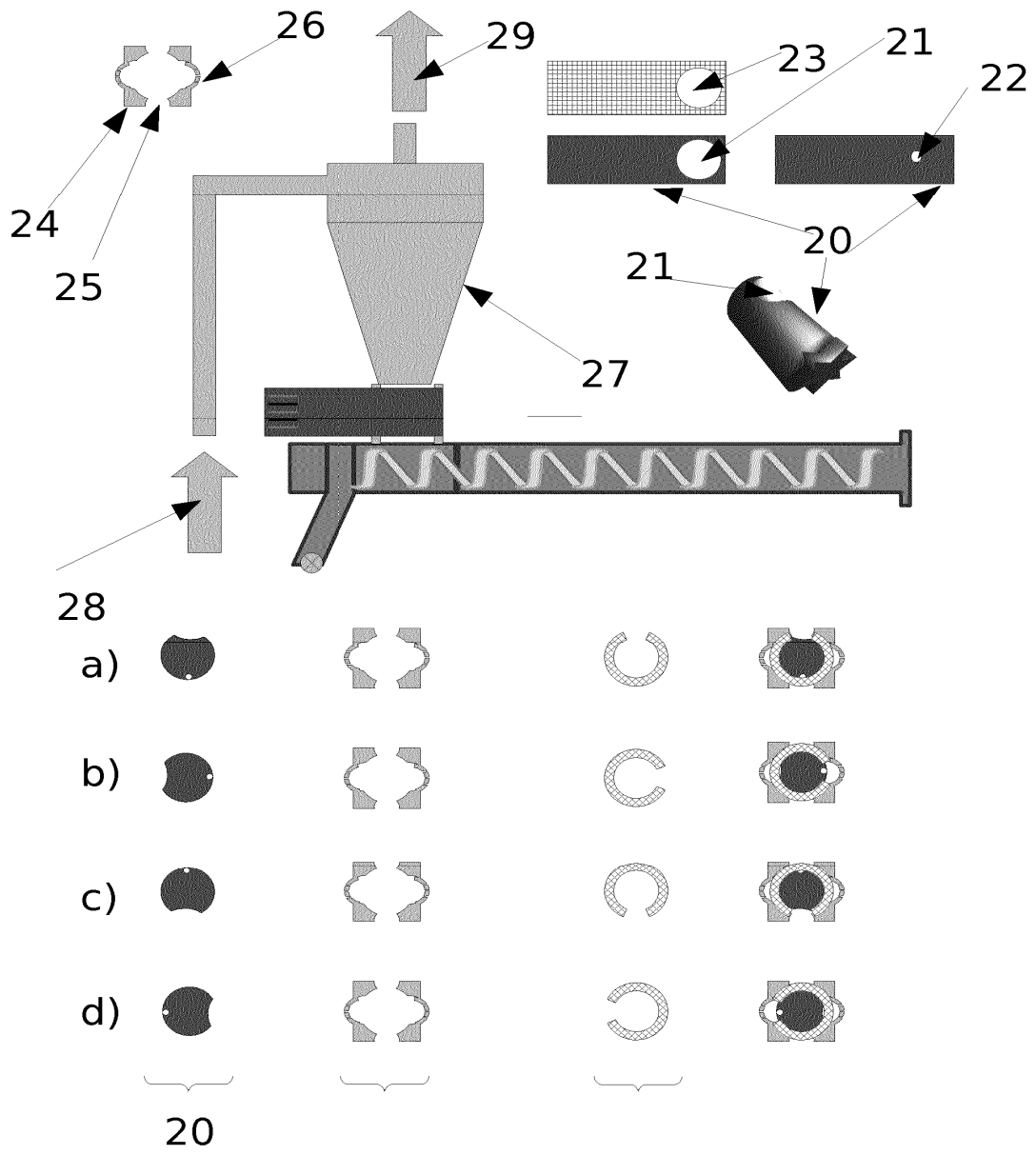


Fig7

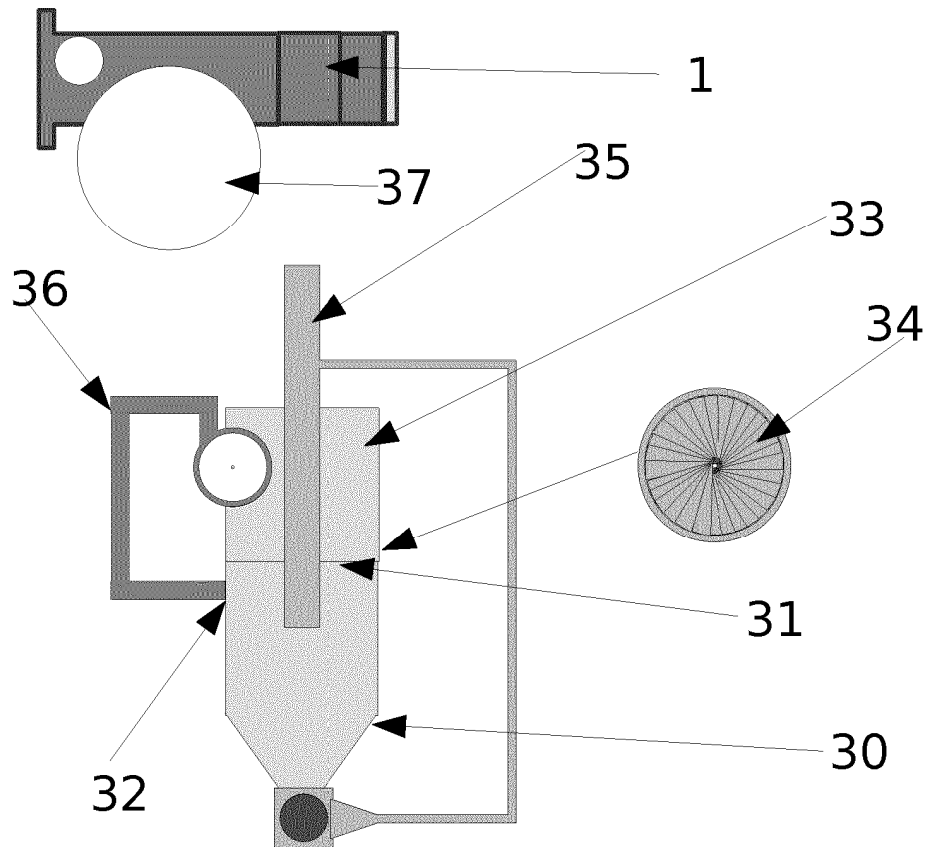


Fig8