



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 368 027**

51 Int. Cl.:
B01J 8/02 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09715912 .3**
96 Fecha de presentación : **12.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2257366**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2010**

54 Título: **Método y reactor para la preparación de metanol.**

30 Prioridad: **25.02.2008 DK 2008 00260**
25.02.2008 DK 2008 00261

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.11.2011

73 Titular/es: **HALDOR TOPSOE A/S**
Nymollevej 55
2800 Lyngby, DK

72 Inventor/es: **Thorhauge, Max**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Método y reactor para la preparación de metanol.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la producción industrial de metanol mediante conversión de un gas de síntesis que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, en presencia de un catalizador de síntesis de metanol.

10 La invención consiste, en particular, en un método y un reactor para mejorar la producción de metanol con respecto a la limitación de equilibrio y, con ello, reducir o eliminar la recirculación del gas de síntesis mediante la separación in situ de metanol a medida que se produce a partir del gas de síntesis.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La preparación de metanol se basa en las siguientes tres reacciones en equilibrio:

- 20 (1) $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
 (2) $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 (3) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Debido al equilibrio, solamente una fracción del gas de síntesis se convierte en metanol y la parte restante del gas de síntesis se ha de reciclar. La separación in situ de metanol a partir del gas de síntesis se describe en la patente de EE.UU. nº 4.731.387. En un reactor de flujo por goteo gas-sólido, el metanol se separa mediante un material de absorción y, con ello, mejora el estado de equilibrio. Después de haber pasado por el reactor, el metanol se desorbe del material de absorción, y éste se recicla a la entrada del reactor. Los inconvenientes de un sistema de este tipo se encuentran en la complejidad del sistema, lo que resulta en dificultades operativas y en un mayor coste de inversión. Otro modo de superar las limitaciones de equilibrio se describe en la patente de EE.UU. nº 5.262.443, en que el reactor catalítico se hace funcionar a una temperatura y presión a las que una parte del metanol producido se condensa en el lecho catalítico. Empleando esta invención, es posible reducir o eliminar el costoso reciclaje del gas de síntesis. Sin embargo, existen dos inconvenientes al actuar de esta manera.

35 Con el fin de actuar por debajo del punto de rocío del gas, la temperatura del catalizador se ha de reducir por debajo del nivel de temperatura óptima para la reacción catalítica. La baja temperatura resulta en una actividad más baja, lo cual aumenta el volumen necesario de catalizador y el coste del reactor.

El segundo problema implica la condensación de metanol en el catalizador poroso. El gas de síntesis se ha de difundir dentro del catalizador a través del sistema de poros para iniciar la reacción catalítica. Si los poros se llenan con metanol, la velocidad de difusión y la actividad catalítica se reducen fuertemente.

45 Estos dos problemas reducen varias veces la actividad catalítica, en comparación con la actividad obtenida en el procedimiento de síntesis convencional de metanol. Como consecuencia de la actividad reducida, se ha de incrementar en tamaño el reactor de condensación, dando como resultado reactores más caros que los reactores convencionales con reciclaje del gas de síntesis.

SUMARIO DE LA INVENCION

50 La presente invención proporciona, en general, un diseño mejorado de un método catalítico y un reactor para la producción de metanol en condiciones de equilibrio, con lo que a medida que se forma metanol, éste se separa de la fase gaseosa en la fase líquida dentro del reactor, sin reducir la actividad catalítica del catalizador de metanol. Esto se consigue ajustando la temperatura de un agente refrigerante líquido que se encuentra en contacto indirecto con las partículas de catalizador y proporcionando una relación específica de volumen de lecho de catalizador a superficie específica de refrigeración. Con ello, a medida que se forma el metanol en la fase gaseosa tiene lugar una condensación del mismo en la mayoría de la superficie de refrigeración uniformemente distribuida dentro del reactor y en todo caso dentro de una zona muy limitada del lecho del catalizador.

Más particularmente, la invención proporciona un método para la preparación de metanol, que comprende las etapas de hacer reaccionar un gas de síntesis que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en un reactor de lecho fijo de partículas de catalizador de síntesis de metanol que son indirectamente enfriadas con un

agente refrigerante, y

condensar metanol a medida que se forma sobre una superficie de refrigeración, ajustando la presión del agente refrigerante para obtener un punto de ebullición (TBW – punto de ebullición del agua) del agente refrigerante entre 60°C y 170°C, y

5 mantener la temperatura del catalizador por encima del punto de rocío del metanol al ajustar el área de la superficie de refrigeración (ACool) en el punto de ebullición del agente refrigerante, de modo que la relación del volumen aparente de catalizador depositado (VCAT) a la superficie específica de refrigeración (ACool) oscile entre 0,0125 m y 0,125 m. Un método adicional de la invención para la preparación de metanol comprende las etapas de hacer reaccionar un gas de síntesis con hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en un reactor de lecho fijo de partículas de catalizador de síntesis de metanol que están siendo indirectamente enfriadas con un agente refrigerante, y condensar metanol a medida que se prepara sobre una superficie de refrigeración, ajustando la presión del agente refrigerante para proporcionar un punto de ebullición (TBW) del agente refrigerante entre 60°C y 170°C, y

15 mantener la temperatura del catalizador por encima del punto de rocío del metanol, ajustando el área de la superficie de refrigeración (ACool) de modo que la relación (Z) de volumen aparente de catalizador depositado al producto del área de la superficie de refrigeración (ACool) y el diámetro equivalente del catalizador (DEQ) oscile entre 2,0 y 30, en que el diámetro equivalente del catalizador se calcula por medio de las siguientes ecuaciones:

20 $DEQ_1 = (6 * (\text{volumen de una partícula del catalizador de síntesis de metanol [m}^3] / 3,14))^{0,33}$ con partículas de catalizador del mismo tamaño, o

$$DEQ_2 = (\sum w(i) * (DEQ(i)^3))^{0,33},$$

25 en que w(i) es la fracción en peso de partículas de catalizador con un diámetro equivalente de DEQ (i) [m].

En una realización preferida de la invención, la temperatura de las partículas de catalizador de metanol se mantiene por encima del punto de rocío del metanol mediante un agente calefactor que incluye agua a presión con un punto de ebullición entre 220°C y 280°C, vapor de agua con un punto de rocío entre 220°C y 280°C o una mezcla de los mismos, haciendo pasar el agente calefactor a través de medios calefactores internos con una superficie específica tal que la relación de la superficie de los medios calefactores a la superficie de la zona de refrigeración (ACool) oscile entre 0,3 y 3,0.

Realizaciones adicionales del método de la invención se describen en las reivindicaciones 12-16.

35 La invención proporciona, además, un reactor de metanol que es útil en el método de acuerdo con la invención.

En un aspecto de la invención, un reactor de metanol comprende, dentro de una carcasa común, un lecho fijo de partículas de catalizador de metanol y medios refrigerantes, destinados para enfriar indirectamente un gas de síntesis de metanol con un agente refrigerante, en donde la relación del volumen aparente de catalizador depositado a la superficie específica de refrigeración (VCAT / ACOOL) oscile entre 0,0125 m y 0,125 m en un punto de ebullición del agente refrigerante entre 60°C y 170°C.

45 En un aspecto adicional de la invención, un reactor de metanol comprende, dentro de una carcasa común, un lecho fijo de catalizador de metanol y medios refrigerantes, destinados a enfriar indirectamente un gas de síntesis de metanol con un agente refrigerante, en donde la relación (Z) de volumen aparente de catalizador a producto de multiplicación del área de la superficie de refrigeración con un diámetro equivalente del catalizador (DEQ) oscila entre 2,0 y 30 en un punto de ebullición del agente refrigerante entre 60°C y 170°C, en que el diámetro equivalente del catalizador se calcula por medio de la siguiente ecuación:

50 $DEQ_1 = (6 * (\text{volumen de una partícula del catalizador de síntesis de metanol [m}^3] / 3,14))^{0,33}$ con partículas de catalizador del mismo tamaño y con partículas de catalizador de distinto tamaño, por medio de la siguiente ecuación:

$$DEQ_2 = (\sum w(i) * (DEQ(i)^3))^{0,33},$$

55 en que w(i) es la fracción en peso de partículas de catalizador con un diámetro equivalente de DEQ (i) [m].

Una realización preferida de los reactores de la invención arriba descritos comprende además, dentro de la carcasa común, medios calefactores, destinados a mantener indirectamente la temperatura del catalizador de metanol por encima del punto de rocío del metanol con un agente calefactor, en donde la relación de la superficie de los medios calefactores a los medios refrigerantes oscila entre 0,3 y 3,0.

Realizaciones adicionales del método de la invención son de acuerdo con las reivindicaciones 17-22.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En general, el tipo de reactor para uso en la invención es de menor importancia. El punto o temperatura de ebullición requerido del agente refrigerante líquido será el mismo para cualesquiera de los tipos de reactor, y el volumen de catalizador para refrigerar la superficie específica será idéntico. Los reactores de metanol más útiles son reactores refrigerados al ascender vapor o al calentar un agente refrigerante líquido presurizado.

La "temperatura" del agente refrigerante líquido es la temperatura media definida como la temperatura del agente refrigerante después de haber recibido la mitad del calor total transferido.

Los tres tipos de reactores de metanol principales son:

Reactor tipo 1, en el que el gas de síntesis penetra en la parte superior del lecho catalítico, y el lecho del catalizador está rodeado indirectamente por el agente refrigerante líquido y el gas de síntesis, y el metanol líquido condensado se desplaza en isocorriente hacia abajo. Un ejemplo de un reactor de este tipo se muestra en los dibujos en la Figura 8.

Reactor tipo 2, en el que el gas de síntesis penetra en la parte superior del lecho catalítico, y el agente refrigerante líquido está rodeado indirectamente por un lecho de catalizador, y el gas de síntesis y el líquido condensado se desplazan en isocorriente hacia abajo. Un ejemplo de un reactor de este tipo se muestra en la Figura 9.

Reactor tipo 3, en el que el gas de síntesis penetra perpendicularmente al eje del reactor cilíndrico, y el agente refrigerante líquido está rodeado indirectamente por un lecho de catalizador, y el gas de síntesis y el metanol líquido condensado atraviesan el reactor de una manera radial. Un ejemplo de un reactor de este tipo se muestra en la Figura 11.

La expresión "rodeado indirectamente", mencionada antes en esta memoria y en lo que sigue, se refiere al principio de intercambio indirecto de calor, comúnmente conocido, en donde un agente refrigerante o calefactor está en contacto indirecto de calor con otro fluido que está siendo separado del agente refrigerante/calefactor por una superficie de transferencia de calor en forma de, p. ej., una pared de un tubo o una placa de un intercambiador de calor.

Con el fin de obtener la condensación de metanol, dado que su formación en el lecho del catalizador tiene lugar sustancialmente en una superficie de refrigeración de acuerdo con la invención, se han de cumplir dos medidas contradictorias:

1. Para tener una temperatura lo suficientemente elevada en el lecho del catalizador, el flujo térmico ha de ser pequeño. Esto se puede conseguir disminuyendo el área de refrigeración o aumentando la temperatura del agente refrigerante.

2. Una temperatura lo suficientemente elevada requiere una elevada producción de calor o una elevada velocidad de reacción. Si el gas de síntesis de metanol se encuentra en equilibrio termodinámico con el metanol, la reacción catalítica llegará a detenerse y, por lo tanto, desaparecerá la producción de calor. Por lo tanto, es necesario asegurarse que el metanol producido sea transportado a la superficie de refrigeración a una velocidad elevada. Esto se puede conseguir aumentando el área de refrigeración o disminuyendo la temperatura del agente refrigerante líquido.

Mediante la invención la actividad catalítica se mantiene alta, evitando la condensación a través del ajuste de la relación entre el volumen del catalizador y la superficie específica de refrigeración, junto con una temperatura específica del agente refrigerante líquido, según se describe en detalle más abajo.

La longitud del recorrido de transporte de metanol que se produce en el lecho del catalizador se ajusta a una longitud a la cual la concentración de metanol en el lecho catalítico es adecuadamente baja, de modo que el calor de la reacción aumenta hasta una temperatura a la que compensa la cantidad de calor separada por el mismo tramo de transporte. Al mismo tiempo, la temperatura de la superficie de refrigeración asegura que la temperatura sea lo suficientemente baja como para que tenga lugar la condensación, y la temperatura del lecho catalítico es tan elevada que se evita la condensación en el catalizador y se mantiene una elevada velocidad de reacción.

Este efecto se puede conseguir a una temperatura específica de la superficie de refrigeración. El calor que se requiere retirar del reactor es de una magnitud tal que por cualquier razón práctica sólo se puede retirar mediante calor de evaporación o calentando un agente refrigerante líquido. La temperatura de la superficie del área de refrigeración está próxima a la de la temperatura del agente refrigerante líquido.

Con el fin de evitar la condensación de metanol en el lecho del catalizador, el calor de producción debe ser lo suficientemente elevado para compensar el calor retirado en el área de refrigeración al aumentar la relación de volumen de catalizador a superficie específica de refrigeración, y la relación de volumen de catalizador a superficie específica de refrigeración debe ser adecuada al transporte del vapor de metanol producido a la superficie de refrigeración.

Se prefiere que se reduzca sustancialmente o se evite el arrastre renovado de metanol líquido. El arrastre renovado de líquido puede evitarse reduciendo la resistencia del flujo del metanol bruto que fluye hacia abajo sobre la superficie de refrigeración. Esto se logra empleando partículas de catalizador con un diámetro equivalente de más de 0,002 m. El arrastre renovado de líquido se puede reducir adicionalmente por medio de un estabilizador de película líquida tal como se muestra en las Figuras 1-7.

El arrastre renovado de metanol líquido en el lecho del catalizador se puede también evitar al introducir una zona calefactora en el reactor, la cual mantiene la temperatura del lecho del catalizador por encima del punto de rocío del metanol. La zona calefactora mantendrá también la temperatura del catalizador por encima del punto de rocío en los casos en los que la producción de calor sea baja como con gases de módulo alto, y próxima a la salida del lecho del catalizador. La zona calefactora quedará, como para la zona de refrigeración, uniformemente distribuida dentro del lecho del catalizador para obtener un gradiente de temperaturas forzado en el lecho. Dado que la producción de calor es mayor en la entrada del gas de síntesis del reactor en comparación con la salida del reactor, la zona calefactora puede enfriarse cerca de la zona de entrada del reactor y únicamente calienta el lecho del catalizador en la región de salida próxima del reactor. Se prefiere introducir el agente refrigerante en una dirección de flujo en isocorriente con el gas de síntesis. Con ello, la zona de salida del reactor se puede recalentar mediante calor en exceso procedente de la zona de entrada del reactor. El agente calefactor para uso en la zona calefactora es, preferiblemente, agua de alimentación de la caldera, vapor de agua o una mezcla de éstos. La presión del agente calefactor oscila preferiblemente entre aproximadamente 1,2 MPa y aproximadamente 6,4 MPa.

La ventaja principal del método y reactor de esta invención es una elevada conversión del gas de síntesis de metanol en el reactor, obtenida mediante una separación continua del metanol formado a partir de la fase gaseosa en la fase líquida en una superficie de refrigeración a través de la condensación. Como resultado de ello, el proceso de metanol se puede llevar a cabo en el modo de proceso directo sin recirculación del gas de síntesis no convertido.

En comparación con el reactor de metanol con agua en ebullición convencional, una ventaja de la presente invención es una producción incrementada de vapor de agua, dado que el calor de condensación se utiliza en el reactor para la producción de vapor de agua, mientras que el calor de condensación se separa típicamente en un condensador de agua refrigerante subsiguiente.

Si el calor de la reacción se elimina al calentar el agua de alimentación de la caldera, el agua de alimentación de la caldera se puede enfriar subsiguientemente al expandir el vapor de agua formado en un tambor de expansión súbita externo.

Al igual que en el proceso de metanol convencional, se forman algunos subproductos, entre ellos acetona y metil-etil-cetona, que son difíciles de separar por destilación. Dado que la reacción de hidrogenación es muy rápida, las cetonas se encontrarán en equilibrio termodinámico a la temperatura dada en el reactor. Las cetonas se disolverán principalmente en el metanol bruto condensado en la superficie de refrigeración en donde el equilibrio termodinámico es más favorable a la conversión de las cetonas en los correspondientes alcoholes. Esto resulta en un menor contenido en cetonas en el metanol producido, en comparación con un reactor de metanol hecho funcionar convencionalmente.

Los parámetros del procedimiento arriba descrito y el diseño del reactor y las dimensiones se pueden ajustar por medio del siguiente procedimiento:

Con el fin de obtener la condensación del metanol formado sobre la superficie de refrigeración, la temperatura del agente refrigerante se ha de encontrar por debajo del punto de rocío del metanol. Si el calor de la reacción se elimina por evaporación del agente refrigerante líquido, ha de ajustarse la presión del agente refrigerante líquido para proporcionar un punto de ebullición (TBW) del agente refrigerante entre 60°C y 170°C. Si el calor de la reacción se

elimina al calentar un refrigerante líquido, la temperatura media del refrigerante líquido (TBW) debe estar entre 20°C y 170°C. TBW es la temperatura media del agente refrigerante. La temperatura media se define como la temperatura del agente refrigerante después de haber recibido la mitad del calor total transferido. Para reactores de ascenso de vapor, la temperatura media estará próxima al punto de ebullición del agente refrigerante líquido. La presión absoluta del gas de síntesis en la entrada del reactor debe ser superior a 8,5 MPa.

Habiendo determinado la temperatura media del agente refrigerante líquido, se ha de ajustar la relación de volumen de catalizador a superficie específica de refrigeración. Con el fin de evitar la condensación de metanol en el lecho del catalizador, el calor de producción ha de ser lo suficientemente elevado para compensar el calor eliminado en la zona de refrigeración al aumentar la relación de volumen de catalizador a superficie específica de refrigeración, y la relación de volumen de catalizador a superficie específica de refrigeración ha de ser adecuada al transporte del vapor de metanol producido a la superficie de refrigeración. Ambas condiciones se pueden alcanzar ajustando el área de la superficie de refrigeración (ACOOOL) de modo que la relación de volumen aparente de catalizador depositado (VCAT) a la superficie específica de refrigeración (ACOOOL) oscile entre 0,0125 m y 0,125 m. En una realización adicional de la invención, el área de la superficie de refrigeración (ACOOOL) se ajusta de modo que la relación (Z) de volumen aparente de catalizador depositado al producto de multiplicación del área de la superficie de refrigeración (ACOOOL) y el diámetro equivalente del catalizador (DEQ) oscile entre 2,0 y 30,

en que:

DEQ[m] es el diámetro equivalente del nódulo de catalizador, calculado como el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula de catalizador $DEQ = (6 * (\text{volumen de la partícula [m}^3\text{)]} / 3,14)^{0,33}$. Si se emplea más de un tamaño de nódulo, se calcula un diámetro equivalente medio ponderal $DEQ_2 = (\sum w(i) * (DEQ(i)^3))^{0,33}$, en que w(i) es la fracción en peso de partículas de catalizador con un diámetro equivalente de DEQ (i) [m];

VCAT [m³] es el volumen aparente depositado del catalizador en el reactor; y

ACOOOL [m²] es un área de transferencia de calor de la superficie de refrigeración en la que tiene lugar la condensación de metanol.

Para el reactor de tipo 1, ACOOL es el área interior total de los tubos del catalizador. Si los tubos del catalizador tienen aletas interiores longitudinales, ACOOL es el área externa de los cilindros mayores encerrada por los tubos con aletas. Para los tipos 2 y 3 de reactores, ACOOL es el área exterior total de los tubos de refrigeración que contienen el agente refrigerante líquido con una temperatura de TBW. Si los tubos del catalizador tiene aletas longitudinales, ACOOL es el área externa de los cilindros más pequeños que encierran a los tubos con aletas.

Si se emplean intercambiadores de calor con placas, ACOOL es el área externa total de los intercambiadores rectangulares más pequeños que encierran a las placas de intercambio de calor.

Si tiene lugar un arrastre renovado de líquido en el lecho del catalizador, o si el módulo M de entrada del gas de síntesis es superior a 3, en que:

$$M = (Y(H_2) - Y(CO_2)) / (Y(CO) + Y(CO_2))$$

(M es el módulo del gas de entrada, Y es la fracción molar)

se prefiere introducir una segunda zona calefactora AREHEAT [m²] en los tipos 2 y 3 de reactor según se define previamente. Esta segunda zona calefactora asegurará que la temperatura del catalizador se mantenga por encima del punto de rocío del metanol. El agente calefactor utilizado en la zona calefactora puede ser un medio líquido, vapor o una mezcla de éstos, con un punto de ebullición entre 220°C y 280°C para el medio líquido, o un punto de rocío entre 220°C y 280°C para el vapor.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las Figuras 1A y 1B muestran un equipo interno de tela metálica para uso en la invención. Un medio refrigerante líquido 1 se encuentra en el exterior de un tubo de acero 2. El tubo de refrigeración está provisto, en su pared interna, de una tela metálica 3 cilíndrica (detalle A) distanciada de la pared. El tubo 2 contiene un lecho de catalizador fijo 4. Una película de condensado 5 de metanol que se produce dentro del lecho 4 en la fase gaseosa se condensa en forma de una película sobre la pared interna del tubo y fluye hacia abajo entre la pared interna y la gasa de alambre. La disposición se puede invertir, de manera que un agente refrigerante esté en el interior del tubo y el cilindro de gasa de alambre esté en el exterior del tubo y el lecho del catalizador está en el exterior del cilindro de gasa de alambre.

La Figura 2 es un equipo interno en espiral de acero para uso en la invención. Un agente refrigerante líquido 1 se

encuentra en el exterior de un tubo de acero 2. La espiral 3 de acero está dispuesta dentro del tubo 2 que contiene un lecho de catalizador fijo 4. La película 5 de condensado de metanol fluye hacia abajo en la cara inferior de la espiral.

La Figura 3 muestra un equipo interno en espiral de acero para uso en la invención. Un refrigerante líquido 1 se encuentra en el exterior 1 de un tubo de acero 2. Una espiral 3 de acero está dispuesta dentro de un lecho de catalizador fijo 4. Una película 5 de condensado de metanol fluye hacia abajo sobre la pared interna del tubo 2 y es forzada a pasar a la pared 2 debido a la fuerza centrífuga creada por la rotación forzada de un gas de síntesis que atraviesa en dirección axial el tubo 2. El tubo 2 puede estar equipado con dos espirales 3, estando cada una de ellas desplazada 180° con respecto a la otra.

Las Figuras 4A y 4B muestran un equipo interno de fibras porosas para uso en la invención. Un agente refrigerante líquido rodea a un tubo 2 refrigerante, equipado con un cilindro 3 de fibras tejidas o un cilindro de esterilla de fibras unidas de material cerámico en la pared interna del tubo 2. Un lecho de catalizador fijo 4 está dispuesto dentro del tubo 2. Una película 5 de condensado de metanol fluye hacia abajo en el interior del equipo interno de fibras porosas. La disposición se puede invertir de manera que el agente refrigerante esté en el interior del tubo 2, y el equipo 3 esté en el exterior del tubo y el lecho del catalizador 4 esté en el exterior del equipo 3.

La Figura 5 es una vista en sección transversal de un tubo 2 de catalizador provisto internamente de aletas para uso en la invención. Un agente refrigerante líquido 1 se encuentra en el exterior del tubo 2 de acero con aletas longitudinales, en donde el número de aletas internas es preferiblemente mayor que 3,14 multiplicado por el diámetro del tubo interno nominal, dividido por el diámetro equivalente del nódulo del catalizador. Las aletas internas crearán un hueco entre la pared de acero y el lecho del catalizador, permitiendo que el condensado de metanol fluya hacia abajo con menor resistencia. Un lecho de catalizador fijo 3 está dispuesto en el interior del tubo, y una película 4 de condensado de metanol fluye hacia abajo entre la pared interna del tubo y el lecho del catalizador 4.

La Figura 6 es una vista en sección transversal de un tubo de refrigeración provisto externamente de aletas para uso en la invención. Un agente refrigerante líquido 1 se encuentra en el exterior de un tubo 2 de acero con aletas longitudinales, en donde el número de aletas internas es preferiblemente mayor que 3,14 multiplicado por el diámetro del tubo interno nominal, dividido por el diámetro equivalente del nódulo del catalizador. Las aletas internas crearán un hueco entre la pared de acero y el lecho del catalizador, permitiendo que una película 4 de condensado de metanol fluya hacia abajo con menor resistencia.

La Figura 7 es un intercambiador de calor con placas estriado para uso para un área de refrigeración de acuerdo con la invención. Un agente refrigerante líquido 1 se introduce a través de la entrada 1a, el cual abandona el intercambiador de calor en forma gaseosa 2 a través de la salida 2a. Un lecho de catalizador fijo 3 rodea al intercambiador con placas. El intercambiador de calor está provisto de una superficie 4 estriada sinoidal que proporciona un hueco entre las partículas de catalizador y la superficie del intercambiador de calor, permitiendo que el metanol condensado 5 fluya sobre la superficie con menor resistencia. La longitud de onda del estriado sinoidal es menor que el diámetro equivalente del catalizador.

La Figura 8 muestra una vista longitudinal de un reactor de metanol multi-tubular de acuerdo con una realización específica de la invención. El reactor está provisto en su carcasa 14 de presión de una entrada 1 de gas de síntesis, una cámara de inspección 2, una entrada 4 para un agente refrigerante líquido, una salida 5 para una mezcla de líquido y vapor de los medios refrigerantes, una salida 9 para el gas de síntesis que no se ha convertido y metanol bruto líquido y un tren de líquido 12. En la parte superior 3 del reactor una lámina 6 del tubo superior, la parte superior 3 puede ser opcionalmente rellena parcialmente con un catalizador. En la zona del fondo del reactor se encuentra una lámina tubular 7, 8 inferior, un lecho de soporte de esferas inertes 8 y una rejilla 11 de soporte perforada que contiene al lecho inerte. Una pluralidad de tubos 13 se llenan con catalizador de metanol, estos tubos pueden contener cada uno un equipo estabilizante del líquido según se describe arriba. Los tubos están dispuestos en un puesto triangular. El metanol que se forma dentro de los tubos se condensa sobre la pared interna de los tubos que son enfriados por el agente refrigerante y fluye hacia abajo hacia la salida 9.

La Figura 9 es una vista longitudinal de un reactor de metanol con un lecho catalítico 8 y un intercambiador de calor 11 tubular dispuesto dentro del lecho del catalizador de acuerdo con una realización específica de la invención. El gas de síntesis de metanol se introduce a través de la entrada 1 y se hace pasar a través del lecho 8 del catalizador. Agente refrigerante líquido se introduce a través de un colector 4 de entrada en un intercambiador de calor 11 tubular y se retira en forma de una mezcla de vapor y líquido a través de un colector 5 de salida. En el fondo del reactor, una rejilla de soporte 6 perforada contiene un lecho de soporte 9 de esferas inertes. La parte principal de los catalizadores situada entre el intercambiador de calor 11 que consiste en una pluralidad de tubos, tubos con un

estabilizador de película líquida sobre la superficie externa, tubos con aletas longitudinales o placas de intercambio de calor estriadas. El metanol, a medida que se forma dentro del lecho del catalizador se condensa sobre la superficie del intercambiador de calor 11 y se retira en la fase líquida a través de la salida 10.

5 La Figura 10 es una vista longitudinal de un reactor de metanol que está provisto de un lecho fijo de catalizador 8 de metanol de acuerdo con una realización específica de la invención. Dentro del lecho 8 está montada una superficie de refrigeración en forma de un intercambiador de calor tubular 11 y una superficie calefactora en forma de un intercambiador de calor tubular 15. En el fondo del reactor, una rejilla de soporte 6 perforada contiene a un lecho de soporte 9 de esferas inertes. El gas de síntesis de metanol se introduce en el lecho 8 a través de la entrada 1. Un agente calefactor se introduce en el intercambiador de calor 15 a través del colector de entrada 13 y se retira a través del colector de salida 14. Un agente refrigerante líquido se introduce en el intercambiador de calor 11 a través de un colector de entrada 4 y se retira a través de un colector de salida 5. El metanol que se forma en el lecho 8 se condensa sobre la superficie de refrigeración del intercambiador de calor 11 y se retira del reactor en la fase líquida a través de la salida 10. La superficie de refrigeración del intercambiador de calor 11 consiste en una pluralidad de tubos, tubos con un estabilizador de película líquida sobre la superficie externa, tubos provistos de aletas longitudinales o placas de intercambio de calor estriadas, en donde se condensa el metanol bruto. El intercambiador de calor 15 mantiene la temperatura del lecho del catalizador por encima del punto de rocío del metanol formado y consiste en una pluralidad de tubos o placas de intercambio de calor.

20 La Figura 11 es una vista en sección del reactor de metanol de flujo radial de acuerdo con una realización específica de la invención. Gas de síntesis de metanol se introduce en el reactor a través de la entrada 1. El gas de síntesis se hace pasar a través del lecho de catalizador 14 en una dirección radial a partir de la periferia del reactor a través de un cilindro 7 perforado cilíndrico que contiene el lecho del catalizador y permite que el gas de síntesis de entrada pase a un tubo central 6 que es perforado cuando está en contacto con el catalizador para permitir que el gas de síntesis residual y el metanol bruto líquido que se forma sean retirados a través de la salida 13. Una superficie de refrigeración en forma de un intercambiador de calor 9 consiste en una pluralidad de tubos, tubos con un estabilizador de película líquida sobre la superficie externa, tubos con aletas longitudinales o placas de intercambio de calor estriadas están dispuestos dentro del lecho del catalizador 14. Un agente refrigerante líquido se introduce en el intercambiador de calor a través de la entrada 4 y se retira a través de la salida 5. El agente refrigerante se distribuye al intercambiador de calor por medio de un colector circular 10 y se recoge en la salida procedente del intercambiador de calor mediante el colector de salida 11.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo del proceso para la preparación de metanol de acuerdo con la invención. Gas de síntesis de metanol 1 es comprimido por el compresor de gas de síntesis y se hace pasar a un reactor 5 de agua en ebullición multi-tubular convencional, tal como se emplea típicamente en la industria hoy en día. El efluente procedente del reactor 5 que contiene metanol y gas de síntesis que no se ha convertido se hace pasar a un separador 9 y se separa en una corriente 10 rica en gas de síntesis y en una corriente 17 rica en metanol. La corriente 10 se introduce en el reactor de metanol 11 que está diseñado de acuerdo con la invención. Un agente refrigerante con un punto de ebullición entre 60°C y 170°C se introduce en el reactor 11 a través de la entrada 13 y se retira por la salida 12. Un agente calefactor se introduce a través de la entrada 18 y se retira a través de la salida 19. El efluente procedente del reactor 11 que contiene metanol líquido y gas de síntesis que no se ha convertido se hace pasar a un separador 15 y se separa en una corriente 16 de gas de síntesis y en una corriente 20 de metanol líquido, que se combina con la corriente de metanol procedente del reactor 9 en la tubería 17.

45 Ejemplo 1

El diseño del reactor y las condiciones del proceso para un método y un reactor del tipo 1 comentado anteriormente se determinan por medio de las siguientes ecuaciones basadas en valores predeterminados de:

P = presión del reactor de 12,55 MPa en la entrada del gas de síntesis;

50 Composición del gas de síntesis en la entrada del reactor:

$Y(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,255$; $Y(\text{H}_2) = 0,438$; $Y(\text{CO}) = 0,148$; $Y(\text{CO}_2) = 0,075$; $Y(\text{H}_2\text{O}) = 0,006$

Diámetro equivalente de las partículas de catalizador:

55 DEQ = 0,006 m

Con los valores de diseño predeterminados de $T_{BW} = 130^\circ\text{C}$, $Z = 5$, se puede determinar el siguiente diseño de reactor con una condensación óptima de metanol sobre la superficie de refrigeración dentro del reactor, como sigue:

60 Dado que $Z = V_{CAT} / (A_{COOL} * DEQ)$ y Z y DEQ son conocidos,

VCAT/ACOOOL puede calcularse como:
 $VACT/ACOOOL = 5 * 0,006 \text{ m} = 0,03 \text{ m}$

5 Para un reactor multi-tubular de tipo 1, la relación de VCAT/ACOOOL es igual a $\frac{1}{4}$ del diámetro interno del tubo, dando un diámetro interno del tubo de 0,12 m.

10 Con el fin de mantener la temperatura del agente refrigerante líquido media TBW en 130°C, se utiliza agua de alimentación de la caldera presurizada a 5,0 MPa y 110°C 12,55 MPa para enfriar el reactor, el flujo de agente refrigerante se ajusta con el fin de obtener una temperatura de salida del agente refrigerante de 150°C, dando una temperatura de agente refrigerante media de 130°C.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para preparar metanol, que comprende las etapas de hacer reaccionar un gas de síntesis que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en un reactor de lecho fijo de partículas de catalizador de síntesis de metanol que son indirectamente enfriadas con un agente refrigerante, y condensar metanol a medida que se forma sobre una superficie de refrigeración, ajustando la presión del agente refrigerante para obtener un punto de ebullición (TBW) del agente refrigerante entre 60°C y 170°C, y mantener la temperatura del catalizador por encima del punto de rocío del metanol al ajustar el área de la superficie de refrigeración (ACOOOL) de modo que la relación (Z) del volumen aparente de catalizador depositado (VCAT) al producto de multiplicación del área de la superficie de refrigeración (ACOOOL) y el diámetro equivalente del catalizador (DEQ) oscile entre 2,0 y 30, en que el diámetro equivalente del catalizador se calcula por medio de las siguientes ecuaciones: 22

$$DEQ_1 = (6 * (\text{volumen de una partícula del catalizador de síntesis de metanol [m}^3\text{]} / 3,14)^{0,33}$$

con partículas de catalizador del mismo tamaño, o

$$DEQ_2 = (\sum w(i) * (DEQ(i)^3))^{0,33},$$

en que:

w(i) es la fracción en peso de partículas de catalizador con un diámetro equivalente de DEQ (i) [m].

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de las partículas de catalizador de metanol se mantiene por encima del punto de rocío del metanol mediante un agente calefactor que incluye agua presurizada con un punto de ebullición entre 220°C y 280°C, vapor de agua con un punto de rocío entre 220°C y 280°C o una mezcla de los mismos, haciendo pasar el agente calefactor a través de medios calefactores internos que tienen una superficie específica de manera que la relación de la superficie de los medios calefactores a la superficie del área de refrigeración (ACOOOL) oscile entre 0,3 y 3,0.

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el punto de ebullición del agente refrigerante oscila entre 100°C y 160°C, y la relación Z oscila entre 2,0 y 15.

4.- Un reactor de metanol para uso en un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende dentro de una carcasa común, un lecho fijo de un catalizador de metanol y medios de refrigeración destinados a enfriar indirectamente un gas de síntesis de metanol en reacción con un agente refrigerante, en donde la relación (Z) de volumen aparente de catalizador al producto de multiplicación del área de la superficie de refrigeración de los medios refrigerantes con un diámetro equivalente del catalizador (DEQ) oscila entre 2,0 y 30, en donde el diámetro equivalente del catalizador se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$DEQ_1 = (6 * (\text{volumen de una partícula del catalizador de síntesis de metanol [m}^3\text{]} / 3,14)^{0,33}$$

con partículas de catalizador del mismo tamaño y con partículas de catalizador de diferente tamaño por medio de la siguiente ecuación:

$$DEQ_2 = (\sum w(i) * (DEQ(i)^3))^{0,33},$$

en que:

w(i) es la fracción en peso de partículas de catalizador con un diámetro equivalente de DEQ (i) [m].

5.- Un reactor de metanol de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende, además, medios calefactores destinados a mantener indirectamente la temperatura del catalizador de metanol con un agente calefactor, en donde la relación de superficie de la superficie de los medios calefactores a los medios refrigerantes oscila entre 0,3 y 3,0.

6.- Un reactor de metanol de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la relación Z oscila entre 2 y 15.

7.- Un reactor de metanol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que comprende, además, un equipo estabilizador de película interna adyacente a la superficie de los medios de refrigeración.

8.- Un método para preparar metanol, que comprende las etapas de hacer reaccionar un gas de síntesis que

contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en un reactor de lecho fijo de partículas de catalizador de síntesis de metanol que son indirectamente enfriadas con un agente refrigerante, y condensar metanol a medida que se forma sobre una superficie de refrigeración, ajustando la presión del agente refrigerante para proporcionar una temperatura media (TBW) del agente refrigerante entre 20°C y 170°C, y mantener la temperatura del catalizador por encima del punto de rocío del metanol al ajustar el área de la superficie de refrigeración (ACool) de modo que la relación (Z) del volumen aparente de catalizador depositado al producto del área de la superficie de refrigeración (ACool) y el diámetro equivalente del catalizador (DEQ) oscile entre 2,0 y 30, en que el diámetro equivalente del catalizador se calcula por medio de las siguientes ecuaciones:

$$DEQ_1 = (6 * (\text{volumen de una partícula del catalizador de síntesis de metanol [m}^3\text{]} / 3,14))^{0,33}$$

con partículas de catalizador del mismo tamaño, o

$$DEQ_2 = (\sum w(i) * (DEQ(i)^3))^{0,33},$$

en que:

w(i) es la fracción en peso de partículas de catalizador con un diámetro equivalente de DEQ (i) [m].

9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la temperatura de las partículas de catalizador de metanol se mantiene por encima del punto de rocío del metanol mediante un agente calefactor que incluye agua presurizada con un punto de ebullición entre 220°C y 280°C, vapor de agua con un punto de rocío entre 220°C y 280°C o una mezcla de los mismos, haciendo pasar el agente calefactor a través de medios calefactores internos que tienen una superficie específica de manera que la relación de la superficie de los medios calefactores a la superficie del área de refrigeración (ACool) oscile entre 0,3 y 3,0.

10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el punto de ebullición del agente refrigerante oscila entre 90°C y 160°C, y la relación Z oscila entre 2,0 y 15.

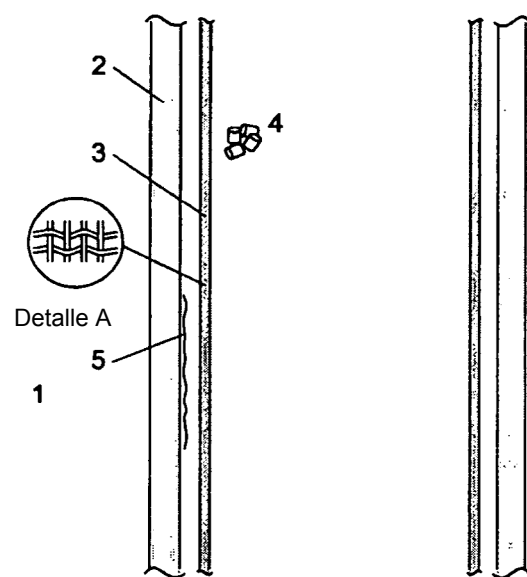


Fig. 1a

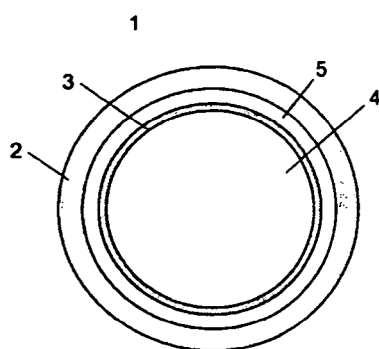


Fig. 1b

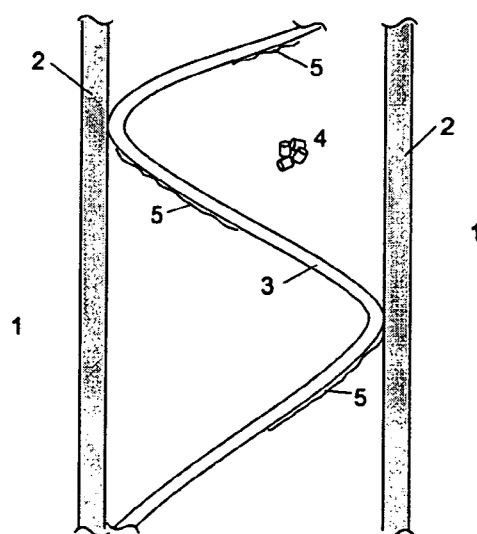


Fig. 2

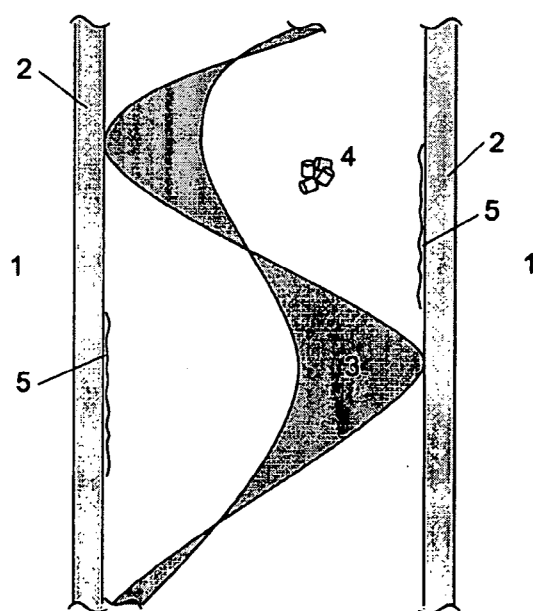


Fig. 3

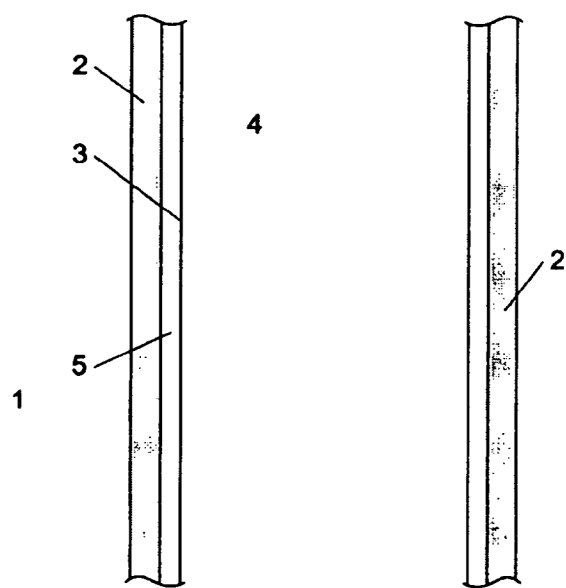


Fig. 4a

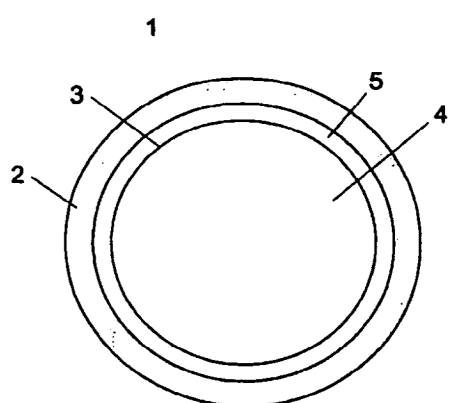


Fig. 4b

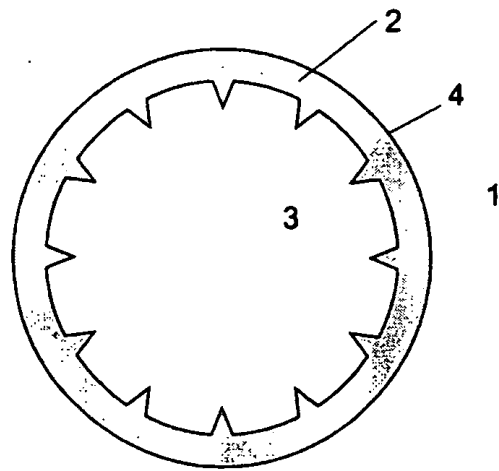


Fig. 5

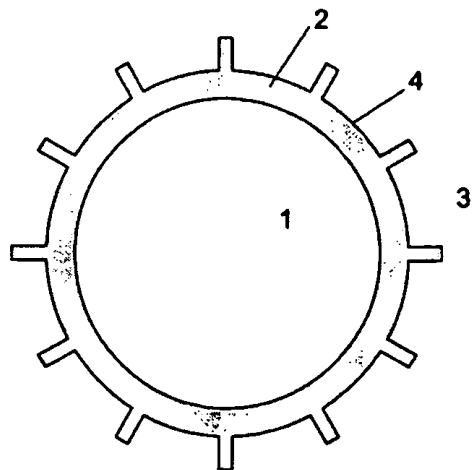


Fig. 6

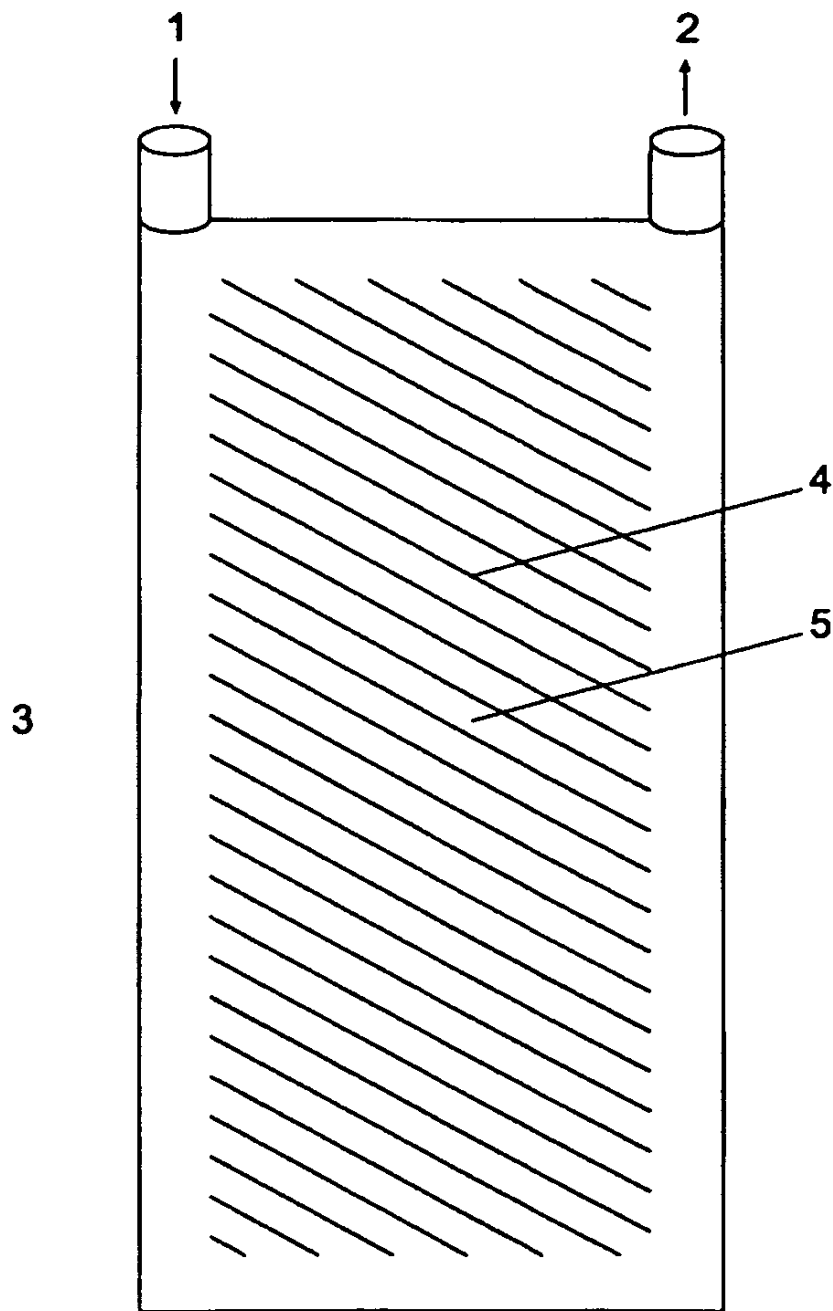


Fig. 7

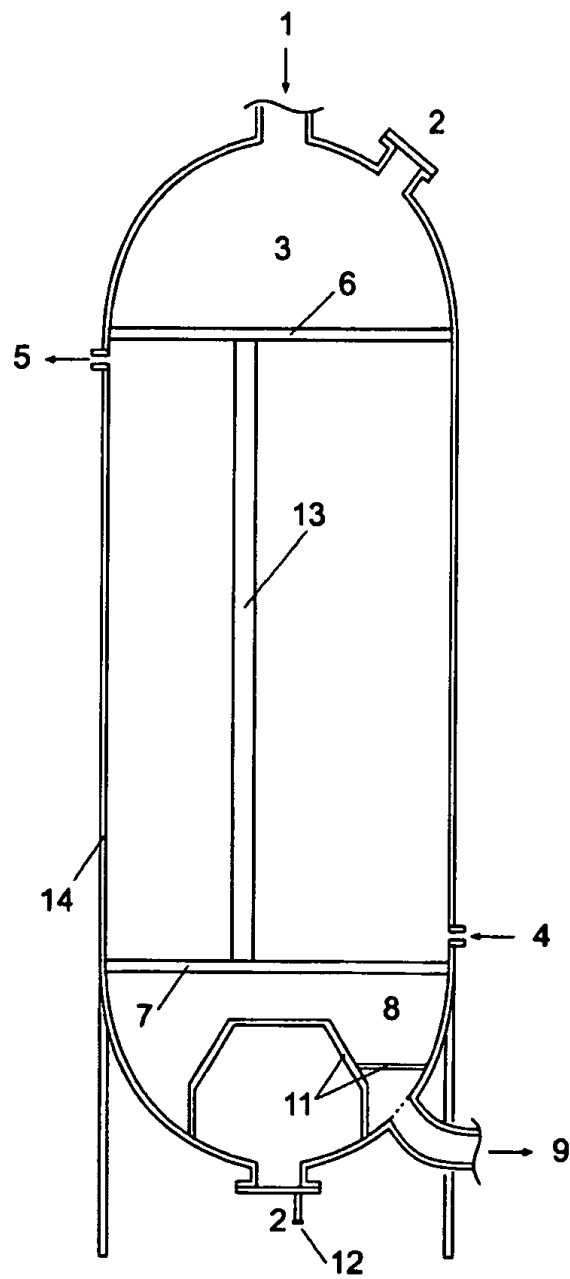


Fig.8

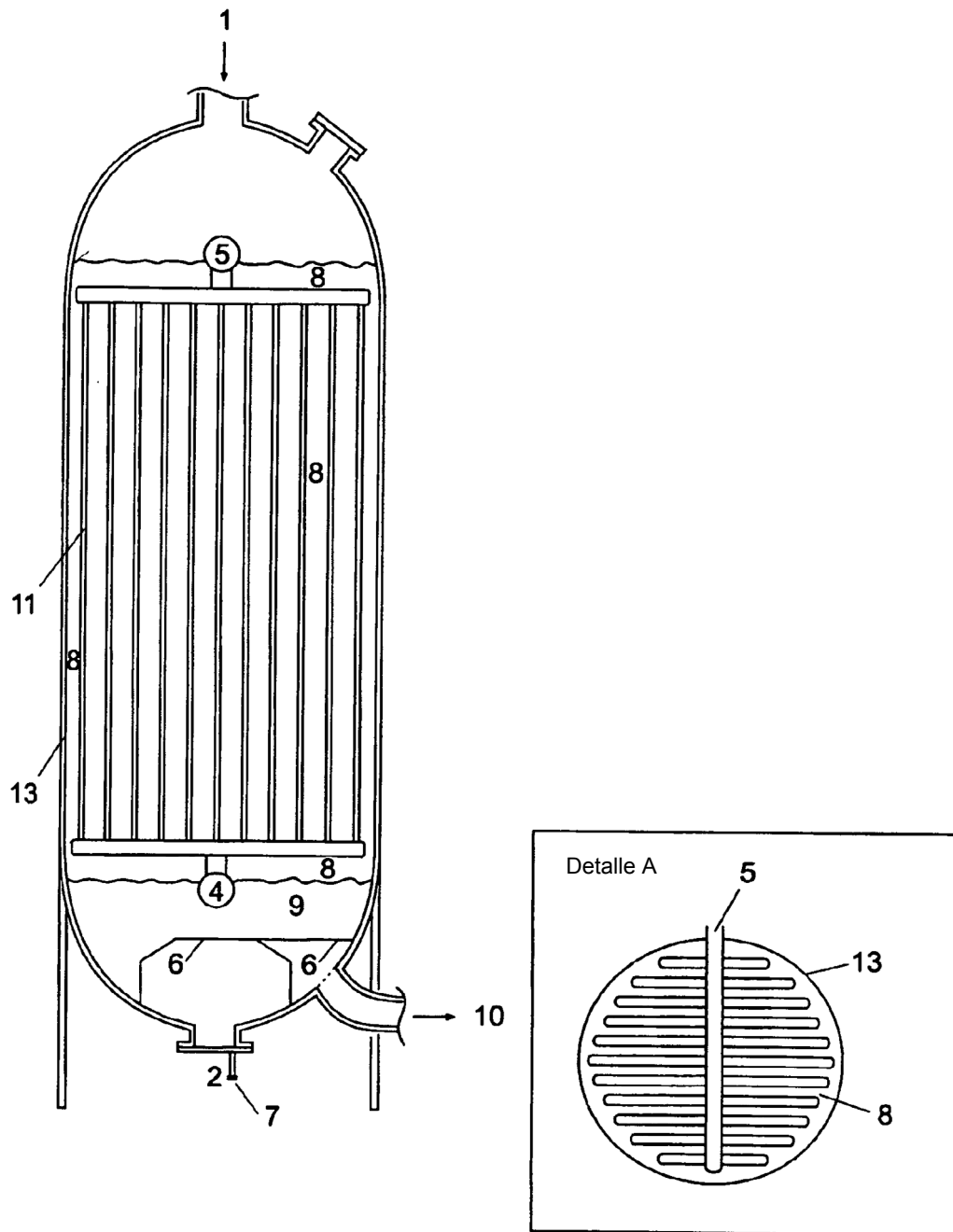


Fig.9

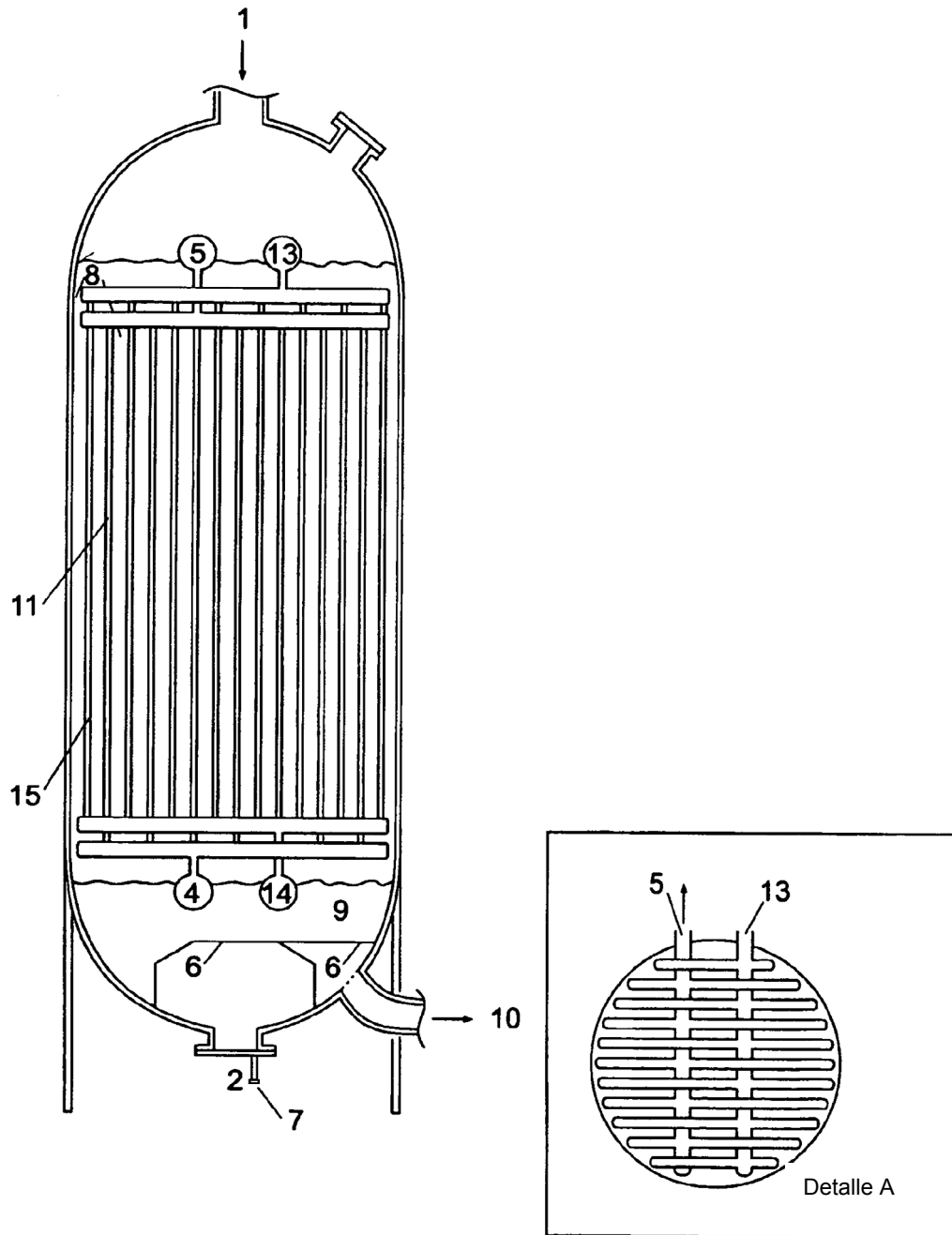


Fig.10

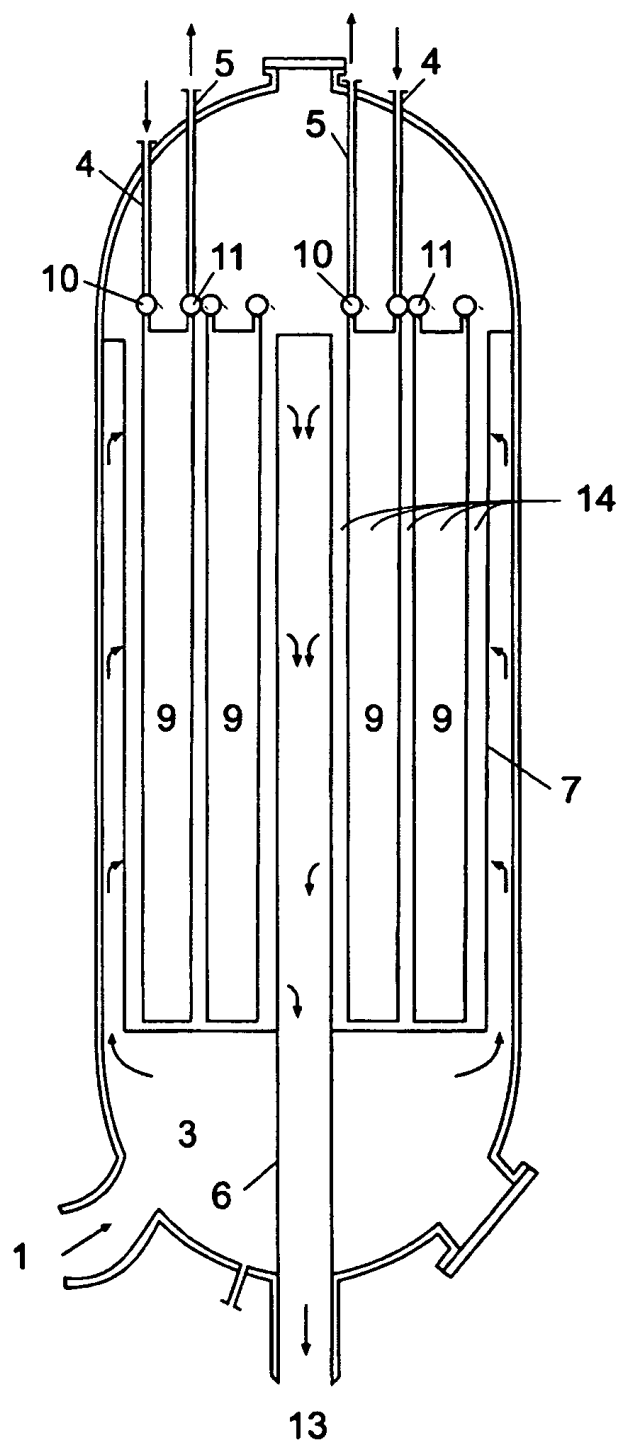


Fig.11

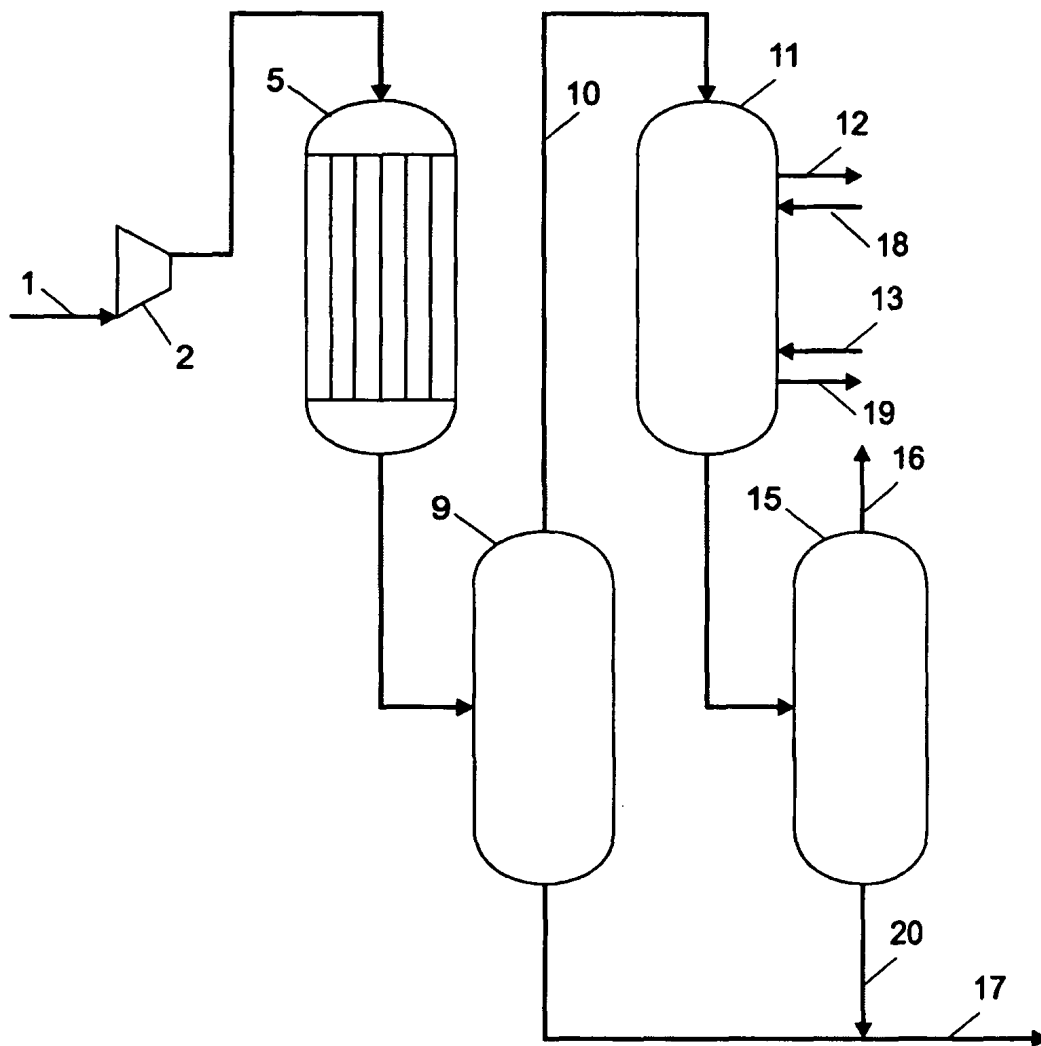


Fig.12