

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 221**

51 Int. Cl.:

C01B 3/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2004** **E 04026433 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013** **EP 1533271**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de hidrógeno o gas de síntesis**

30 Prioridad:

22.11.2003 DK 200301727

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

26.03.2013

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSOE A/S (100.0%)
NYMOLLEVEJ 55
2800 KGS. LYNGBY, DK**

72 Inventor/es:

**NIELSEN, POUL ERIK HOJLUND y
PERREGAARD, JENS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 399 221 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

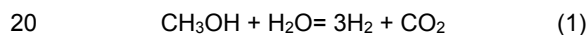
Procedimiento para la preparación de hidrógeno o gas de síntesis.

5 La presente invención se refiere a conversión de metanol y derivados de metanol tales como formaldehído y/o formiato de metilo en gas de síntesis y en particular hidrógeno. En particular, la invención es un procedimiento de preparación de hidrógeno que se realiza en un reactor de lecho suspendido, en el que se descompone metanol líquido en hidrógeno y otros componentes del gas de síntesis. La alimentación de metanol se utiliza como medio de suspensión para un catalizador que es activo en reacciones de descomposición de metanol. El medio de suspensión y la alimentación de metanol también pueden contener agua.

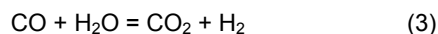
El gas de síntesis preparado por el procedimiento es cualquier composición gaseosa que comprende hidrógeno y dióxido de carbono y/o monóxido de carbono.

15 Antecedentes de la invención

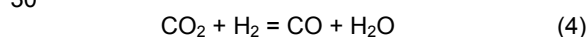
El reformado de metanol heterogéneo es una práctica industrial llevada a cabo haciendo reaccionar metanol en presencia de catalizadores a base de cobre según las ecuaciones siguientes:



El catalizador de reformado de metanol también cataliza la reacción de Desplazamiento de Gas de Agua (WGS, por sus siglas en inglés),



y la reacción inversa de Desplazamiento de Gas de Agua (RWGS, por sus siglas en inglés),



En plantas de hidrógeno a gran escala, la principal vía para la preparación de gas rico en hidrógeno es el reformado con vapor de hidrocarburos. Típicamente, se somete la alimentación de hidrocarburos a una etapa de purificación donde se retiran trazas de azufre, cloruro, etc. Desde la etapa de purificación se calienta la alimentación y se reforma con vapor en reactores tubulares de combustión. El intervalo normal de temperatura para el reformado con vapor es 700-1.100°C. El reactor se calienta con calentadores por combustión. Alternativamente, se puede usar un reformado auto-térmico.

40 Se sabe además reformar con vapor metanol a gas de síntesis que implica la reacción (1) y (4) ya mencionadas. Las dos reacciones son moderadamente endotérmicas y se favorece el reformado de metanol por presión baja. La conversión está limitada por la constante de equilibrio termodinámica. Típicamente se usa una temperatura de 250-300°C a presiones moderadas. La reacción se realiza normalmente en la forma de gas, en la que la fase gaseosa de metanol y vapor se pone en contacto con un catalizador de reformado de metanol.

45 Se sabe que diversos catalizadores son activos en el reformado con vapor de metanol a hidrógeno en la fase gaseosa. Esas composiciones catalíticas incluyen cobre, cinc, paladio y/o platino (Patente de EE.UU. N°. 6.583.084), aluminio, cobre y al menos un átomo de metal seleccionado de hierro, rutenio y osmio (Patente de EE.UU. N°. 6.589.909) y manganeso, cobre y cromo (Patente de EE.UU. N°. 4.407.238). Los catalizadores más típicos que se emplean en la industria son los catalizadores de cobre, cinc y aluminio y/o cromo.

La Patente de EE.UU. N°. 6.699.457 desvela un procedimiento para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos oxigenados en la fase vapor o fase líquida condensada en presencia de un catalizador que contiene metal. Los catalizadores contienen un metal de transición del Grupo VIII o aleaciones de los metales. Son catalizadores preferidos para este procedimiento níquel, paladio, platino, rutenio y rodio iridio. Los hidrocarburos oxigenados para uso en el procedimiento tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Cuando la reacción de reformado se realiza en la fase líquida, glucosa, sorbitol y sacarosa son una materia prima preferida para la reacción.

60 Ahora se ha encontrado ese metanol reformable en la fase líquida por contacto con un catalizador de óxido de cobre-cinc-aluminio y/u óxido de cromo que se suspende en un líquido en suspensión que comprende metanol y agua, según lo cual se forma hidrógeno o gas de síntesis en la superficie del catalizador y sale del reactor en la fase gaseosa.

La Patente de EE.UU. N° 4.847.000 desvela un procedimiento de fabricación de gas de síntesis o hidrógeno, según lo cual se hace pasar el metanol y una fase líquida hidrocarbonada simultáneamente sobre un catalizador sólido y se convierte de manera catalítica en la fase líquida. Puede estar presente agua en mezcla con el metanol.

La Patente de EE.UU. N°. 3.393.979 desvela un procedimiento catalítico para la producción de dióxido de carbono e hidrógeno a partir de metanol acuoso usando un catalizador de cinc-cromo que puede incluir cobre. Cuando el catalizador incluye cobre, se prepara por suspensión de una disolución de ácido crómico e iones cobre con óxido de cinc en polvo y secado y calcinado de la mezcla en suspensión. Se puede disolver el metal de cobre en el ácido crómico.

Sumario de la invención

De acuerdo con esto, esta invención proporciona un procedimiento para producción de hidrógeno o gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno por reformado catalítico de metanol incluyendo las etapas de:

(a) proporcionar una suspensión de un catalizador activado que comprende cobre y óxidos de cinc, aluminio y/o cromo en metanol y agua en fase líquida y obtener un catalizador de reformado de metanol sólido suspendido en una fase líquida de metanol y agua;

(b) introducir una materia prima que comprende metanol en la fase líquida en un reactor que contiene la suspensión del catalizador activado;

(c) hacer reaccionar la materia prima que comprende metanol en la fase líquida en presencia de la suspensión del catalizador activado a una presión y temperatura de operación, donde el metanol se mantiene en la fase líquida y

(d) retirar una fase gaseosa de hidrógeno o gas de síntesis a partir de la fase líquida.

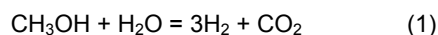
El procedimiento según la invención aprovecha las condiciones de condensación de la alimentación de metanol. La presión parcial de metanol que se calcula a partir de la constante de equilibrio de la fase gaseosa es mayor que la presión de ebullición de metanol a la temperatura dada y da como resultado una fase líquida que contiene metanol y agua. Puesto que el hidrógeno o gas de síntesis está en la fase gaseosa, las reacciones anteriores no están limitadas por el equilibrio, cuando se retira la fase gaseosa de manera continua del medio de reacción líquido. La composición de equilibrio y de saturación se ve afectada por la temperatura. Para un aumento de temperatura, se requiere aumentar la presión para obtener condiciones de reacción en la fase líquida.

El procedimiento de reformado de metanol en fase líquida según la invención representa una solución al problema de adición de calor en el procedimiento de reformado de metanol conocido por instalación de una superficie intercambiadora de calor en el reactor. Mediante la reacción en fase líquida, se controla la temperatura de manera simplificada y no se forman gradientes de temperatura. Por lo tanto se obtiene un uso más eficaz del catalizador.

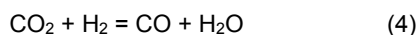
Descripción detallada de la invención

Mediante la invención se realiza reformado de metanol en la fase líquida produciendo gas de síntesis, sobre la superficie del catalizador suspendido en metanol y agua. La fracción de agua se puede tolerar hasta 50% en peso en la suspensión de catalizador sin una desactivación significativa del catalizador.

En el procedimiento se alimenta una alimentación de metanol líquido a un reactor por ej., mediante una bomba. El metanol líquido puede contener agua. En el reactor se suspende un catalizador activo en la reacción de reformado de metanol en una mezcla de metanol y agua. En el reactor se reforma metanol según:



y la reacción Inversa de Desplazamiento de Gas de Agua (RWGS),



El producto es un gas de síntesis que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

El procedimiento se realiza ventajosamente como un procedimiento de una sola vez.

La materia prima que se introduce en el reactor se controla de tal manera que el reactor contiene una fase líquida. La presión y temperatura en la suspensión de catalizador se tiene que ajustar a valores críticos, donde la materia

prima y el medio de suspensión del lecho catalítico se mantienen en la fase líquida. Dependiendo de la temperatura de operación la presión a la que se realiza el procedimiento en la fase líquida estará típicamente entre 0,1 y 24 MPa a temperaturas de reacción entre 50°C y 240°C.

- 5 El producto sale del reactor en la fase gaseosa. Para minimizar la cantidad de agua y metanol existente en el reactor en fase gaseosa, es una opción incluir un intercambiador de calor en la línea de salida del reactor. Este intercambiador de calor reduce la temperatura de la fase gaseosa producto y condensa parcialmente o completamente las trazas de metanol y agua presentes en la fase gaseosa en las condiciones de la reacción.
- 10 El catalizador que se tiene que emplear en el procedimiento es preferiblemente un catalizador de cobre-cinc-aluminio que contiene 55% en peso de óxido de cobre previamente a la activación y que está disponible en Haldor Topsøe A/S, Dinamarca con el Nombre comercial MDK-20. Además de metanol, se pueden usar otras especies similares como formiato de metilo, formaldehído, dimetil éter o ácido fórmico como alimentación y disolvente.

15 Ejemplos

Ejemplo 1

- 20 Se activan 13,75 g de MDK-20, un catalizador para reformado de metanol en fase líquida disponible en Haldor Topsøe A/S, Dinamarca, por contacto con una mezcla gaseosa de hidrógeno y nitrógeno en una cesta en el interior de un reactor de 300 cc. Después de activación, se suspende el catalizador en 140 cc de metanol que contienen 10% en peso de agua. Se añade nitrógeno para alcanzar una presión de 2 MPa. El sistema se calienta a 200°C. Se mide la presión total y se observa un aumento de presión por encima de la presión parcial de metanol, agua y el nitrógeno añadido. Este experimento discontinuo indica así que se forman otros gases adicionales.

25 Ejemplo 2

- 30 Se activan 13,75 g del catalizador MDK-20 y se suspenden como se describió en el Ejemplo 1. Se conecta el reactor a un condensador y mediante una válvula de retropresión la presión de operación se mantiene a 8 Mpa. Se inicia una alimentación de la bomba de 1 ml/min de una mezcla de metanol/agua con contenido en agua de 10% en peso al reactor. Se analiza la composición del gas producto seco que se retira del reactor y contiene 74,9% de H₂, 11,5% de N₂, 0,8% de CO y 12,7% de CO₂. La producción del gas seco es 4,8 NI por hora.

- 35 Después de 1,5 horas la producción de gas aún es 4,8 NI por hora. La concentración de nitrógeno disminuye. La composición del gas seco es 79,0% de H₂, 10,8% de N₂, 0,8% de CO y 9,4% de CO₂.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producción de hidrógeno o gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno por reformado catalítico de metanol incluyendo las etapas de:
- 10 (a) proporcionar una suspensión de un catalizador activado que comprende cobre y óxidos de cinc, aluminio y/o cromo en metanol y agua en fase líquida y obtener un catalizador de reformado de metanol sólido suspendido en una fase líquida de metanol y agua;
- 15 (b) introducir una materia prima que comprende metanol en la fase líquida en un reactor que contiene la suspensión del catalizador activado;
- (c) hacer reaccionar la materia prima que comprende metanol en la fase líquida en presencia de la suspensión del catalizador activado a una presión y temperatura de operación, donde el metanol se mantiene en la fase líquida y
- (d) retirar una fase gaseosa de hidrógeno o gas de síntesis de la fase líquida.
- 20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de agua que está presente en la fase líquida es 0-50% en peso.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la presión de operación está entre 0,1 y 24 MPa.
- 25 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de operación está entre 50°C y 240°C.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende además agua en fase líquida.
- 30 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene al menos 30% en peso de óxido de cobre previamente a su activación.
7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene al menos 50% en peso de óxido de cobre previamente a su activación.