

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 231**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C07C 29/151 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2010 E 10742775 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2464598**

54 Título: **Proceso de reformado combinado para la producción de metanol**

30 Prioridad:

14.08.2009 EP 09075363

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2013

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA**

72 Inventor/es:

**AHMED, IJAZ;
BASHIR, MUBARAK y
AL-NUTAIFI, ABDULLAH**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 433 231 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de reformado combinado para la producción de metanol

5 La invención se refiere a un proceso de reformado combinado para preparar una mezcla de gas de síntesis, especialmente una mezcla de gas de síntesis adecuada para la producción de metanol, a partir de una materia prima de hidrocarburo desulfurada, en la que se usa una combinación de diferentes reactores de reformado. La invención se refiere además a un proceso para preparar metanol a partir de una materia prima de hidrocarburo que comprende este proceso de reformado combinado.

10 Se conoce un proceso de reformado combinado de ese tipo a partir de la publicación de patente US 6100303. En este documento, se describe un proceso para preparar gas de síntesis para su uso posterior en la producción de metanol, en el que se reforman un gas de materia prima desulfurada que consiste en un gas de hidrocarburo que tiene una relación atómica de H/C de 3-4, por ejemplo gas natural compuesto principalmente por metano, usando una combinación de 3 reactores de reformado diferentes. En primer lugar, se mezcla la materia prima con vapor y entonces se alimenta a un reactor de reformado de metano con vapor de tipo combustión (también denominado encendido) (reformador de metano con vapor, abreviado a continuación en el presente documento como SMR) y un reactor de reformado con vapor de tipo intercambiador de calor que se calienta con gases calientes producidos en otra parte en el proceso (también denominado reformador calentado por gas, abreviado a continuación en el presente documento como GHR), operándose los dos reactores en una disposición en paralelo. Se mezclan los gases efluentes de SMR y GHR y se alimentan a una unidad de reformado secundaria junto con oxígeno, en la que los gases experimentan una reacción de oxidación parcial catalítica en condiciones esencialmente adiabáticas además de la reacción con vapor adicional. Este reactor de reformado también se denomina reformador autotérmico (abreviado como ATR), puesto que se usa el calor en exceso generado por la reacción exotérmica para suministrar calor para la reacción de reformado con vapor endotérmica. La unidad de SMR se calienta quemando parte del gas de materia prima de hidrocarburo y una purga del gas de síntesis. La razón de alimentación de gas de materia prima con respecto a las unidades de SMR y GHR puede variar entre 1-3 y 3-1.

30 En las últimas décadas, se han desarrollado numerosos procesos para producir gas de síntesis (también denominado brevemente como sintegas) como una de las materias primas más importantes en la industria química. El sintegas es una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO), que puede contener además otros componentes gaseosos como dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), metano (CH₄) y nitrógeno (N₂). El gas natural y los hidrocarburos (ligeros) son los materiales de partida predominantes para preparar gas de síntesis. El sintegas se usa satisfactoriamente como combustible sintético y también en varios procesos químicos, tales como síntesis de metanol o amoníaco, síntesis de tipo Fischer-Tropsch y otras síntesis de olefinas, reacciones de hidroformulación o carbonilación (procesos oxo), reducción de óxidos de hierro en la producción de acero, etc. La composición del gas de síntesis, y por tanto su idoneidad para su uso posterior, por ejemplo, para la producción de metanol, se caracteriza principalmente por su contenido de hidrógeno y monóxido de carbono; en general presentado por el denominado número estequiométrico (SN, *stoichiometric number*), que se define como:

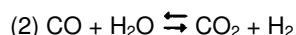
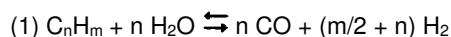
$$40 \quad SN = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$$

en la que las concentraciones de los componentes se expresan en % en volumen o % en moles.

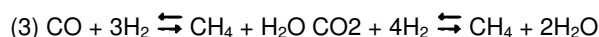
45 El valor de SN depende mucho de la tecnología del proceso de reformado usada para preparar sintegas. Una visión general de diferentes tecnologías y sus ventajas y limitaciones se proporciona, por ejemplo, por P. F. van den Oosterkamp en el capítulo "Synthesis Gas Generation: Industrial" de "Encyclopedia of Catalysis" (John Wiley & Sons; publicado en línea el 13/12/2002, disponible a través de DOI: 10.1002/0471227617.eoc196).

50 La tecnología convencional para producir sintegas a partir de una materia prima de metano es la reacción con agua (vapor) a altas temperaturas, denominada generalmente reformado con vapor de hidrocarburo.

Si se usa una materia prima en un proceso de reformado que es rica en hidrocarburos superiores, como nafta, en primer lugar es necesario tratar la materia prima en una denominada etapa de pre-reformado, con el fin de convertir los hidrocarburos pesados en la alimentación en metano, hidrógeno y óxidos de carbono. Tales hidrocarburos superiores son más reactivos que el metano en el reformado con vapor, y si están presentes en la alimentación, podrían conducir a la formación de carbono y por tanto a la desactivación del catalizador empleado en el reformado con vapor. En un pre-reformador de ese tipo varias reacciones tienen lugar simultáneamente; siendo las más importantes las reacciones de reformado con vapor de hidrocarburos (1), desplazamiento del gas de agua (2), y metanación (3), que pueden representarse, respectivamente, como:

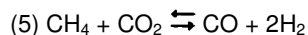
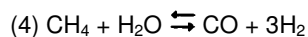


65



Normalmente, se opera de manera adiabática un pre-reformador de ese tipo a temperaturas de entre 320 y 550°C, y se denomina generalmente un pre-reformador adiabático (abreviado a continuación en el presente documento como APR).

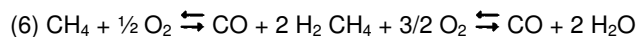
En un reformador de metano con vapor (SMR) se convierte gas rico en metano en una mezcla que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano sin reaccionar y agua en las denominadas reacciones de reformado con vapor (4) y reformado con dióxido de carbono (5), representadas como:



Estas reacciones de reformado son fuertemente endotérmicas, mientras que la reacción de desplazamiento del gas de agua acompañante es moderadamente exotérmica. Por tanto, tal proceso requiere un reactor en el que la gestión del calor es extremadamente importante. Para el proceso de reformado con vapor, varios tipos de reactores son posibles, tales como los reformadores con encendido superior o encendido lateral convencionales ampliamente usados. En la práctica, una unidad de SMR puede contener desde 40 hasta 1000 tubos, cada uno normalmente de 6-12 m de longitud, 70-160 mm de diámetro y 10-20 mm de espesor de la pared. Estos tubos se sitúan verticalmente en una caja de combustión u horno rectangular, la denominada sección radiante. Los tubos del reactor contienen catalizador a base de níquel, habitualmente en forma de pequeños cilindros o anillos. Los tubos del reactor se encienden por quemadores, que pueden ubicarse en la parte inferior, en el lateral o en la parte superior del horno. La combustión del combustible tiene lugar en la sección radiante del horno. Después de que el gas de escape haya suministrado su calor a todos los tubos del reactor, pasa a la sección de convección en la que se enfría adicionalmente calentando otras corrientes tales como la alimentación de proceso, aire de combustión y agua de alimentación de caldera así como produciendo vapor. El gas producto, que abandona normalmente el reformador a una temperatura de 850-950°C, se enfría en una caldera de calor residual de gas de proceso para producir el vapor de proceso para el reformador. El sintegas preparado con reformado con vapor convencional tiene normalmente un SN de entre 2,6 y 2,9. Para la producción de metanol se prefiere una composición que tenga un SN que se aproxime al valor teórico de 2. El valor de SN de la composición de sintegas puede reducirse, por ejemplo, mediante la adición de dióxido de carbono; o mediante reformado combinado (véase a continuación).

El reformado con vapor también puede realizarse en reactores en los que el calor necesario se suministra mediante intercambio de calor en lugar de mediante encendido directo, por ejemplo mediante transferencia de calor de convección procedente de gases de chimenea calientes y/o de sintegas caliente producido en otra fase de un proceso. Se han desarrollado varios conceptos de reactor para este fin, usándose en general el nombre reformador calentado por gas (GHR) para un reactor que hace uso del calor presente en el sintegas que está produciéndose en una unidad de reformado autotérmico (ATR) o en un reformador de oxidación parcial; véase a continuación.

En un ATR, la conversión catalítica de una materia prima de metano con oxígeno (como oxígeno puro, aire o aire enriquecido) tiene lugar en combinación con la conversión con vapor; un ATR es básicamente una combinación de SMR y tecnología de oxidación parcial. Además de las reacciones mencionadas anteriormente, también tienen lugar las siguientes reacciones de oxidación parcial fuertemente exotérmicas (6):



Se introduce la materia prima desulfurada mezclada con vapor en el reactor de ATR, como oxígeno en una cantidad apropiada. La parte superior del reactor consiste básicamente en un quemador montado en la carcasa del reactor. La reacción exotérmica con oxígeno suministra el calor de reacción endotérmico de la reacción de reformado de vapor, de modo que la reacción global sea autotérmica, y tenga lugar en la parte superior; mientras la reacción de reformado catalizada tiene lugar en un lecho fijo en la parte inferior. Las temperaturas operativas son relativamente altas, normalmente de hasta 1000°C, lo que permite cantidades muy bajas de metano sin convertir en el gas producto. El sintegas producido en un ATR tiene una concentración de hidrógeno relativamente baja; para la producción de metanol posterior será necesario el mezclado con hidrógeno procedente de otra fuente.

Se han propuesto varios esquemas de proceso que combinan un reformador de vapor y una unidad de ATR (o un reactor de oxidación parcial) en diferentes distribuciones. Las ventajas de tales procesos de reformado combinado incluyen controlar el SN del sintegas preparado a un valor seleccionado como objetivo.

Tal como se indicó ya anteriormente, una combinación de tecnologías de ATR y GHR hace un uso más eficiente de la energía; una ventaja adicional es que es posible el ajuste del SN del sintegas, por ejemplo próximo al valor de 2 según se desea para la producción de metanol.

El documento WO 93/15999 A1 describe un proceso de preparación de sintegas dividiendo una corriente de gas de

alimentación por un reformador de vapor y un reactor de oxidación parcial, y alimentando las corrientes de efluente combinadas a un segundo reformador de vapor.

5 En el documento US 4999133 se da a conocer un proceso para preparar sintegas adecuado para la producción de metanol, en el que una parte de la alimentación se hace pasar por un reformador de vapor, y se alimentan el efluente resultante y la otra parte de la alimentación a una unidad de ATR.

10 El documento US 5512599 se refiere a un proceso para preparar metanol a partir de sintegas a gran escala y con alta eficiencia de energía, que comprende una primera etapa de reformado con vapor de una alimentación de hidrocarburo en un reactor de GHR, seguido por una oxidación parcial y una segunda etapa de reformado con vapor en una unidad de ATR, en la que se usa el gas efluente de ATR como fuente de calor para el GHR.

15 El documento US 6444712 B1 da a conocer un proceso para preparar metanol a partir de sintegas, en el que se divide una alimentación de metano y se suministra a un ATR y un SMR operados en paralelo, y las corrientes de efluente se alimentan a una síntesis de metanol posterior. El sintegas sin reaccionar se recupera del efluente de metanol y se usa para preparar hidrocarburos.

20 El documento US 5496859 da a conocer un proceso para preparar metanol a partir de sintegas, en el que se suministra una alimentación rica en metano desulfurado a un ATR y un SMR operados en paralelo, y se combinan las corrientes de efluente y se alimentan a un segundo ATR para dar como resultado un sintegas de composición y presión apropiadas para la síntesis de metanol posterior.

25 El documento EP 0522744 A2 describe un proceso para preparar, entre otros, metanol a partir de sintegas, en el que se divide una materia prima de hidrocarburo desulfurado en 2 corrientes, de las cuales se alimenta una primera corriente a una unidad de SMR, y se alimenta una segunda corriente de SMR a un APR y un reactor de oxidación parcial operados en serie, seguido por enfriamiento y mezclado de ambas corrientes reformadas.

30 El documento US 2004/0063797 A1 describe un proceso para preparar sintegas especialmente adecuado para su uso posterior en la síntesis de Fischer-Tropsch, en el que se reforma una materia prima de hidrocarburo desulfurada en un APR, uno o más reformadores de vapor y un ATR, que se operan todos en serie.

35 El documento EP 1403216 A1 describe un proceso para preparar sintegas especialmente adecuado para su uso posterior en la síntesis de Fischer-Tropsch, en el que se reforma una materia prima de hidrocarburo desulfurada en uno o más reformadores de vapor y un ATR, que se opera en paralelo con los demás reformadores.

40 El documento GB 2407819 A da a conocer un proceso de preparación de sintegas a partir de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, empleando el proceso una combinación de 3 unidades de reformado, en el que en primer lugar la alimentación pasa a un APR y entonces se divide y se alimenta a unidades de SMR y ATR operadas en paralelo; para permitir una alta capacidad de producción de sintegas.

El documento EP 1241130 A1 da a conocer un proceso de preparación de sintegas a partir de gas natural ligero, en primer lugar tratando la alimentación en una unidad de APR a 500-750°C con un catalizador especial, seguido por reformado con vapor convencional; con el fin de reducir el suministro de calor requerido en el reformado con vapor.

45 En el documento EP 0440258 A2 se propone un proceso de reformado con vapor con reutilización de calor mejorada, en el que en primer lugar se hace reaccionar una alimentación de hidrocarburo desulfurada en un primer GHR, y entonces se divide la corriente de gas en 2 corrientes paralelas, de las cuales corriente se alimenta la primera a un SMR y la segunda corriente a un GHR adicional, tras lo cual se combinan las corrientes de efluente y se alimentan a una unidad de ATR.

50 El documento EP 0959120 A1 da a conocer procesos de reformado con vapor combinado que ayudan a optimizar la eficiencia energética usando calor procedente de gases de combustión, que incluyen un esquema en el que las unidades de GHR, SMR y ATR se operan en serie, y un esquema en el que se alimenta la alimentación a unidades de GHR y SMR operadas en paralelo seguido mediante la reacción de las corrientes de efluente combinadas en un ATR.

60 El documento WO 2005/070855 A1 describe un proceso integrado para preparar metanol y ácido acético a partir de gas natural, en el que se prepara el sintegas haciendo reaccionar parte del gas de alimentación en un APR y SMR operados en serie, y reformando el efluente combinado con el resto del gas natural en un ATR.

65 En el documento WO 2008/122399 A1 se da a conocer un proceso de reformado combinado para preparar una mezcla de sintegas a partir de una materia prima gaseosa rica en metano desulfurada, en el que se mezcla la materia prima gaseosa con vapor y se hace pasar a través de un APR, y en el que entonces se divide el gas pre-reformado en tres corrientes que se alimentan a un SMR, un GHR y a un ATR, reactores de reformado que se operan en paralelo. Este proceso se indica para permitir el diseño de una planta de producción de metano a metanol con una capacidad de al menos 10000 mtpd usando el equipo de reformado disponible.

- El metanol es una de las materias primas químicas más importantes; en 2000, aproximadamente el 85% del metanol producido se usó como material de partida o disolvente para síntesis, mientras que su uso en el sector de los combustibles y la energía ha estado aumentando rápidamente. Desde los años 1960, la síntesis de metanol a partir de sintegas libre de azufre con catalizadores basados en Cu se han convertido en la ruta principal, ya que puede operarse en condiciones de reacción bastante suaves. Una visión general de tales procesos de metanol puede encontrarse, por ejemplo, en el capítulo "Methanol" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (Wiley-VCH Verlag; publicado en línea el 15/06/2000, disponible a través de DOI: 10.1002/14356007.a16_465).
- Con respecto a la demanda creciente de combustible y energía, existe la necesidad en la industria de plantas de producción de metanol cada vez más grandes y más eficientes. Los procesos de producción integrada operados actualmente para preparar metanol a partir de materia prima de hidrocarburo tienen normalmente una capacidad en una sola línea máxima del orden de 5000-7000 mtpd (toneladas métricas al día). Se encuentran limitaciones prácticas especialmente en producción de sintegas, es decir en el tamaño máximo de los reactores de reformado disponibles y de las unidades de separación de aire que producen el oxígeno requerido.
- Por ejemplo, las limitaciones en el tamaño máximo de una unidad de SMR se encuentran en el número de tubos, en la distribución de gas uniforme y en la transferencia de calor. Se considera que aproximadamente 1000 tubos es el máximo para una operación de unidad individual, si no, no será posible controlar la distribución uniforme de gases y por tanto de calor a todos los tubos. La fiabilidad de todas las unidades es extrema, ya que minimizar el tiempo de parada es un requisito previo para el funcionamiento económico. Resulta una limitación de la capacidad adicional de una determinada cantidad de energía máxima que puede transferirse a los tubos. Por tanto, se estima que un reactor de SMR de capacidad máxima viable técnica y económicamente se caracteriza por una carga térmica de reformado máxima de aproximadamente 1150 GJ/h.
- La capacidad de producción de una unidad de GHR está limitada principalmente por un máximo práctico en la entrada de energía mediante intercambio de calor con gases calientes; que se estima que es de aproximadamente 420 GJ/h.
- Las unidades de ATR disponibles actualmente u otras de oxidación parcial no tienen las limitaciones de los reformadores de vapor anteriores, pero la capacidad de producción máxima en este caso está limitada en la práctica por el volumen de oxígeno que está disponible. En la mayoría de los casos, ha de suministrarse oxígeno procedente de una unidad de separación de aire (abreviada como ASU). Se considera que el tamaño máximo de una ASU del estado de la técnica individual es, por motivos técnicos y económicos, de aproximadamente 4000 mtpd; lo que es equivalente a aproximadamente 5200 kmol/h de oxígeno. La capacidad de producción de metanol máxima equivalente basada en una unidad de oxidación parcial individual de ese tipo sería de aproximadamente 4500-6000 mtpd.
- Aunque los procesos de producción integrada para preparar metanol a partir de hidrocarburo tienen en la práctica una capacidad en una sola línea máxima de aproximadamente 6000 mtpd, se han propuesto esquemas para plantas a mayor escala. Sin embargo, tales esquemas emplean normalmente unidades operativas que superaron una de las limitaciones prácticas y los máximos comentados anteriormente.
- Por tanto, existe la necesidad en la industria para un proceso de reformado combinado que permita un proceso en una sola línea para preparar metanol a partir de una materia prima de hidrocarburo con capacidad muy grande, preferiblemente de al menos 10000 mtpd, y proceso de reformado que usa reactores de reformado y otro equipo con capacidades dentro de las limitaciones prácticas actuales.
- Este objeto se logra según la presente invención tal como se define en la descripción y reivindicaciones, más específicamente con un proceso de reformado combinado para preparar una mezcla de gas de síntesis a partir de una materia prima de hidrocarburo gaseosa desulfurada, en la que se divide la materia prima en una primera y una segunda corrientes de materia prima, se mezcla la primera corriente de materia prima con vapor y se alimenta a un reformador calentado por gas (GHR) y un reformador de metano con vapor (SMR) operados en serie, y se mezcla la segunda corriente de materia prima con gas reformado que proviene del SMR y se alimenta con oxígeno a un reformador de oxidación parcial (POX) no catalítico.
- Con el proceso según la invención, es posible producir sintegas con composición ajustable y a una capacidad muy alta en una sola línea. El proceso permite diseñar, por ejemplo, una planta de producción de metano a metanol con una capacidad de al menos 10000 mtpd usando equipo de reformado viable técnica y económicamente. El proceso muestra además una alta eficiencia energética. Una ventaja adicional es que el proceso tiene bajo escape de metano, lo que significa que el sintegas final tiene un bajo contenido de componentes inertes, dando como resultado una alta conversión global de materia prima en metanol. Además, el proceso de sintegas en una sola línea de alta capacidad reduce las inversiones requeridas por tonelada de capacidad de producción de metanol.
- Es cierto que el documento WO 2008/122399 A1 también propone una planta de producción de metano a metanol con una capacidad de al menos 10000 mtpd usando equipo de reformado viable técnica y económicamente, pero el

esquema de la presente invención es menos complejo. Además, al aplicar los reactores GHR y SMR en serie se hace un uso más eficiente de la capacidad de SMR. Una ventaja adicional es que se usa un reactor POX en lugar de un ATR, cuyo POX se opera sin catalizador y a temperaturas muy altas de hasta 1400°C, permitiendo de ese modo que un aumento adicional de la capacidad. La razón de vapor con respecto a carbono también puede reducirse, vapor/carbono es normalmente de aproximadamente 1 pero puede ser de tan sólo 0,2, lo que permite el uso de una gama más amplia de materia prima, incluyendo nafta ligera, sin incluir un APR.

En el proceso de la presente solicitud, la materia prima de hidrocarburo gaseosa puede ser cualquier mezcla de hidrocarburos que tenga una razón de H/C de aproximadamente 2 a 4 que sea gaseosa en las condiciones operativas de la entrada del reactor, es decir a aproximadamente 300°C. Los ejemplos adecuados incluyen hidrocarburos como metano, etano, mezclas ricas en metano o nafta ligera (mezcla de compuestos de parafina principalmente C5-C9)

Un ejemplo adecuado de una materia prima rica en metano es gas natural, tal como se obtiene a partir de los yacimientos de gas o petróleo. El componente principal del gas natural es metano, que está presente en general en cantidades de desde el 80 hasta el 97% en moles. El gas natural también contiene otros hidrocarburos gaseosos tales como etano, normalmente desde aproximadamente el 3 hasta el 15% en moles, propano, butano y pequeñas cantidades de hidrocarburos superiores (en general menos del 5% en moles en total), así como gases que contienen azufre, como sulfuro de hidrógeno, en cantidades variables. También pueden estar presentes cantidades minoritarias (o incluso traza) adicionales de nitrógeno, helio, dióxido de carbono, agua, odorizantes, y metales como mercurio. La composición exacta del gas natural varía con su fuente.

Los compuestos de organoazufre y el sulfuro de hidrógeno son contaminantes comunes de los hidrocarburos procedentes de fuentes naturales, que deben eliminarse antes del uso del gas de hidrocarburo como materia prima en el presente proceso, para evitar el envenenamiento de los catalizadores de reformado. Puede realizarse la desulfuración con técnicas convencionales. En un proceso adecuado, en primer lugar se comprime la materia prima gaseosa hasta 3-4 MPa con una centrífuga o compresor alternativo. Se mezcla una corriente rica en hidrógeno (por ejemplo, una corriente de purga de un circuito cerrado de síntesis de metanol) con el gas, habitualmente tras la compresión, y se mantiene la concentración de hidrógeno en el gas a un nivel del 2-5% en volumen. Se precalienta la corriente hasta 350-380°C y se hace pasar por un reactor catalítico adiabático que contiene un catalizador de hidrodesulfuración, por ejemplo basado en Co-Mo o Ni-Mo. Se convierten los compuestos de organoazufre en la materia prima, en H₂S, que se elimina posteriormente haciéndolo pasar por un absorbente adecuado, como ZnO, en un recipiente aguas abajo. Preferiblemente, el contenido de azufre de la alimentación gaseosa desulfurada está a un nivel de menos de 1 ppm.

Preferiblemente, la materia prima de hidrocarburo desulfurada que se usa en el proceso según la invención es una materia prima rica en metano que contiene al menos el 75% en moles de metano (basado en el contenido de hidrocarburos total de la materia prima), más preferiblemente al menos el 80, el 85, el 90, el 92, el 94, incluso al menos el 96% en moles de metano.

En el proceso según la invención, se divide la materia prima de hidrocarburo desulfurada en dos corrientes. Se mezcla la primera corriente de materia prima con vapor y entonces se alimenta a un reformador calentado por gas (GHR) y un reformador de metano con vapor (SMR) que se operan en serie. Esta primera corriente de materia prima forma preferiblemente de desde aproximadamente el 40 hasta el 55% en volumen de la materia prima total, más preferiblemente el 45-50% en volumen, para un uso óptimo de la cantidad máxima de oxígeno disponible procedente de una ASU y cargas térmicas admisibles de SMR y GHR. Los volúmenes de corriente relativos se eligen para dar como resultado una eficiencia del proceso y una composición del sintegas optimizadas, dependiendo de su uso. Por ejemplo, el SN de la corriente de sintegas final formada es preferiblemente de entre 2,0 y 2,2 para su uso posterior en la síntesis de metanol.

El mezclado con vapor se realiza normalmente a una presión de aproximadamente 3-5 MPa y una temperatura de aproximadamente 350-400°C. En esta corriente, se mantiene una razón de vapor con respecto a carbono de desde aproximadamente 2,0 hasta 3,5, preferiblemente 2,2-3,0 ó 2,3-2,7, y se precalienta preferiblemente la corriente de alimentación mixta hasta aproximadamente 500-550°C, por ejemplo con un intercambiador de calor. Para ese propósito, se usa preferiblemente un serpentín de intercambiador de calor que se instala en el conducto de convección del reformador de metano con vapor.

Entonces se hace pasar la corriente de alimentación mixta precalentada a través de un reformador calentado por gas convencional, que contiene normalmente un catalizador de reformado basado en Ni convencional. En el GHR, también se convierten los hidrocarburos superiores, si están presentes, y parte del metano se reforma con vapor para dar CO, CO₂ y H₂. El grado de reformado depende de diversos factores, tales como temperatura de precalentamiento de alimentación, presión operativa, composición del gas de alimentación y la razón de vapor con respecto a carbono. El diseño del GHR no es crítico, y pueden aplicarse diseños disponibles para fabricar una unidad de tamaño adecuado para el presente proceso. El calor para este reactor se proporciona mediante gas efluente caliente del reactor POX. Las condiciones operativas típicas incluyen una presión de aproximadamente 2-4 MPa y temperatura de 500-870°C, preferiblemente 600-700°C.

La corriente de gas parcialmente reformada que proviene del GHR tiene en general una temperatura de aproximadamente 600-700°C, más preferiblemente de aproximadamente 625-675°C, y se alimenta posteriormente a la unidad de SMR a una presión de aproximadamente 2-4 MPa. El diseño del SMR no es crítico, y pueden aplicarse diseños disponibles para fabricar una unidad de tamaño adecuado para el presente proceso. Las condiciones operativas típicas para SMR incluyen una presión de aproximadamente 1-4 MPa, preferiblemente 3-4 MPa, y una temperatura de 450-900°C, preferiblemente 700-900 u 800-880°C. La temperatura inicial relativamente alta del gas de entrada para SMR en comparación con otros procesos que aplican unidades de SMR reduce significativamente los requisitos de carga térmica y promueve la conversión en sintegas en este reactor, y por tanto refuerza la capacidad de rendimiento de SMR.

El gas reformado que proviene como efluente del SMR todavía puede contener cierta cantidad de metano además de CO, CO₂, H₂, N₂ y H₂O, que se hará reaccionar adicionalmente en la unidad de POX; por ejemplo el efluente contiene aproximadamente el 6-8% en volumen de CH₄ (en base seca).

En el proceso según la invención, se mezcla la segunda parte de la materia prima de hidrocarburo desulfurada dividida o separada, constituyendo la segunda corriente de materia prima desde el 60 hasta el 45, preferiblemente el 55-50% en volumen de la materia prima total, con gas reformado que proviene del SMR como corriente de efluente. El mezclado puede realizarse con equipo convencional, a por ejemplo 3-4 MPa y 700-750°C. Preferiblemente, se mezcla todo el efluente reformado procedente de SMR con la segunda corriente de materia prima.

Posteriormente se alimenta la mezcla resultante a un reactor de oxidación parcial (POX) no catalítico, junto con oxígeno. Por tanto, también puede indicarse que los reactores GHR y SMR se operan tanto en paralelo como en serie con el reactor POX.

La razón del gas reformado de SMR y la segunda mezcla de corriente de materia prima con respecto a oxígeno depende de la composición de la mezcla y la composición deseada (SN) del sintegas resultante, y el experto puede realizar una selección apropiada. Una condición límite es la velocidad de suministro máxima de oxígeno de aproximadamente 5200 kmol/h, basada en el tamaño máximo estimado de una ASU individual en las prácticas actuales, que limita por tanto la capacidad de la unidad de POX.

Aunque en la bibliografía se realizan reacciones de oxidación parcial con y sin un catalizador, dentro del contexto de la presente solicitud, se define una unidad de reformado POX como un reactor en el que tienen lugar reacciones de oxidación parcial no catalíticas. Por tanto, un reformador de POX es diferente de una unidad de ATR; ya que puede operarse con menos vapor, normalmente la razón de vapor/carbono es menos de 1, y a temperaturas más altas de hasta 1500°C.

El diseño del POX no es crítico, y pueden aplicarse diseños disponibles para fabricar una unidad adecuada para el presente proceso. Las condiciones operativas típicas para POX incluyen una presión de aproximadamente 2-5 MPa, preferiblemente 3-4 MPa, y una temperatura de aproximadamente 900-1400°C, preferiblemente 1000-1300°C; dando como resultado efluente con una temperatura de aproximadamente 1000-1300°C.

Entonces se enfría la corriente de sintegas que proviene de la unidad de POX, al menos en parte mediante intercambio de calor con la unidad de GHR, y se comprime en caso de etapas de síntesis de metanol posteriores.

Se estima que el consumo de energía de la unidad de POX en el proceso según la invención es aproximadamente del 5 al 6% menor que el de una unidad de ATR. Sin embargo el consumo de vapor es significativamente inferior, debido a que se estima que la razón de vapor/carbono: consumo de vapor inferior es sólo aproximadamente el 50% de aquella para un ATR. Considerando también que las unidades de GHR y SMR tienen requisitos de carga térmica inferiores, está claro que el proceso según la invención muestra un consumo de energía global significativamente inferior que los procesos de la técnica anterior.

En el proceso según la invención, pueden aplicarse más de una unidad de cada uno de los 3 reactores de reformado diferentes, pero el proceso comprende preferiblemente una unidad de cada tipo de reformador; que es una unidad de GHR, una de SMR y una de POX; con vistas a minimizar la complejidad de la planta y los costes de inversión.

El proceso descrito anteriormente se ilustra adicionalmente mediante el esquema en la figura 1, que proporciona un diagrama de flujo de proceso simplificado de una realización del proceso según la invención. En esta figura, los números de referencia usados se aclaran adicionalmente en el texto a continuación.

En la figura 1, se divide una corriente 1 de gas rico en metano desulfurada de presión de aproximadamente 4 MPa y una temperatura de aproximadamente 375°C, en las corrientes 2 y 3, a una razón volumétrica de 45/55.

Entonces se mezcla la corriente 2 con una corriente 4 de vapor a una presión de aproximadamente 4 MPa y una temperatura de aproximadamente 400°C, y a una razón de vapor con respecto a carbono de aproximadamente 2,5. Entonces se precalienta esta corriente 5 mixta hasta aproximadamente 550°C en el serpentín 6 de intercambio de

calor, pudiendo calentarse el serpentín mediante gases de chimenea calientes en el conducto de convección del SMR 10. Entonces se reforma parcialmente la corriente 7 mixta precalentada en GHR 8, que contiene catalizador a base de níquel convencional y se calienta mediante la corriente de efluente caliente procedente del POX 14. La corriente 9 reformada abandona el GHR a aproximadamente 650°C, y entonces se alimenta al SMR 10. Entonces se mezcla la corriente 11 que proviene del SMR a una temperatura de aproximadamente 870°C con la corriente de materia prima 3, y se alimenta a POX 14, como lo es la corriente 13 de oxígeno. Se opera POX 14 a una presión de 3 MPa y temperaturas de aproximadamente 1000°C, dando como resultado la corriente 15 de salida de sintegas de aproximadamente 1000°C. Tras la recuperación de calor y el enfriamiento, se envía esta corriente a unidades de procesamiento adicionales, dependiendo del/de los producto(s) final(es) deseado(s).

La mezcla de sintegas que se obtiene por el proceso según la invención puede usarse para diversos fines, preferiblemente como material de partida en un proceso de preparación de un compuesto químico, opcionalmente en un proceso integrado. Los ejemplos adecuados de los mismos incluyen síntesis de metanol y/o amoníaco, procesos de síntesis de tipo Fischer-Tropsch y otras síntesis de olefinas, y reacciones de hidroformulación o carbonilación (procesos oxo).

Preferiblemente, se usa el sintegas preparado con el proceso según la invención para preparar metanol, más preferiblemente se usa el sintegas directamente para preparar metanol en un proceso integrado.

Preferiblemente, en el proceso según la invención, se ajustan las velocidades de distribución de gas y las condiciones operativas de los reformadores, dentro de los intervalos indicados anteriormente, de modo que la composición de la corriente producto de sintegas sea adecuada para su uso posterior en la síntesis de metanol; es decir, preferiblemente la mezcla de sintegas tiene un SN de 2,0-2,2, más preferiblemente el SN es de 2,0-2,1.

La invención se refiere además a un proceso integrado para preparar metanol a partir de un hidrocarburo, preferiblemente una materia prima gaseosa rica en metano que comprende el proceso de reformado combinado según la invención, con condiciones y esquemas de proceso preferidos tal como se describieron anteriormente. En un proceso de ese tipo, pueden distinguirse las siguientes etapas de proceso: (a) producción de sintegas, (b) síntesis de metanol, y (c) destilación de metanol. En el proceso de metanol según la invención, pueden aplicarse procesos conocidos para las etapas (b) y (c); tal como se describe, por ejemplo, en el capítulo al que se ha hecho referencia anteriormente de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

En el proceso de metanol integrado según la invención, puede haber varios acoplamientos entre las etapas (a), (b) y (c) para optimizar el consumo de materia prima y energía. Los ejemplos de los mismos incluyen el uso de agua de caldera caliente procedente de las etapas de sintegas en la síntesis de metanol, y la recirculación de componentes de sintegas sin reaccionar desde la síntesis de metanol de vuelta al circuito cerrado de síntesis de metanol o usándolo como combustible para el SMR.

La presente invención se aclarará ahora adicionalmente con los siguientes experimentos, que incluye una simulación de proceso del esquema representado en la figura 1.

Ejemplos

A continuación, se simula la producción de metanol a partir de un gas rico en metano con un proceso según el esquema de flujo usando un paquete de simulación convencional, tal como Pro-II, teniendo en cuenta las condiciones límite para los reactores de reformado tal como se describió en el anterior:

- unidad de SMR: carga térmica máxima de aproximadamente 1150 GJ/h;
- unidad de GHR: entrada de energía máxima de 420 GJ/h;
- unidad de POX: limitada por la capacidad de ASU máxima de aproximadamente 5200 kmol/h de oxígeno.

La tabla 2 muestra los resultados de simulación para la producción de sintegas para una capacidad de producción de metanol de 10000 mtpd basada en las velocidades de flujo, datos de composición, temperaturas y presiones tal como se proporcionan en el documento US 6100303 en el ejemplo 3 y la tabla 3; renombrados ahora como experimento comparativo A. La composición del gas natural usado como alimentación en el experimento se facilita en la tabla 1.

Los datos resultantes tal como se enumeran en la tabla 2 concuerdan bien con las cifras notificadas en el documento US 6100303, por ejemplo en la tabla 6 en el mismo. Debe observarse que la carga térmica indicada es el calor requerido para llevar a cabo la reacción de reformado, no el requerimiento de combustible. La eficiencia de carbono se define como las velocidades de flujo molar totales de CO y CO₂ convertidos en metanol con respecto a las velocidades de flujo molar totales de CO y CO₂ en el sintegas. A partir de estos datos, puede concluirse que en el experimento según el proceso tal como se da a conocer en el documento US 6100303, el requerimiento de energía supera las limitaciones prácticas para el equipo de GHR tal como se comentó anteriormente en el presente

documento.

Tabla 1

Componente	Composición de materia prima de gas natural (% en volumen)	
	Exp. comp. A	Exp. comp. B Ejemplo 1
CH ₄	95,60	89,54
C ₂ H ₆	3,39	3,91
C ₃ H ₈	0,09	0,48
C ₄ H ₁₀	0,18	0,24
C ₅ H ₁₂		0,08
CO		0,00
CO ₂	0,47	0,30
N ₂	0,26	5,45
H ₂ O	0,01	
total	100	100

5 La tabla 2 también muestra los resultados de simulación para la producción de sintegas para la producción de metanol tal como se facilita en el documento WO2008/122399A1 en el ejemplo 2 y la tabla 3; ahora renombrado como experimento comparativo B. La composición del gas natural usado como alimentación en los experimentos se facilita en la tabla 1. Este esquema de flujo utiliza 4 reformadores diferentes que se operan próximos a sus capacidades viables máximas, y también permite una velocidad de producción de metanol de más de 10000 mtpd.

10 En la tabla 2 también se facilitan resultados como el ejemplo 1 para simulaciones basadas en el esquema de flujo de proceso según la presente invención. En esta simulación, se prepara una corriente de sintegas final con un SN de 2,19 a partir de un gas natural rico en metano de la composición facilitada en la tabla 1, para permitir la producción de metanol posterior con una capacidad de al menos 10000 mtpd, utilizando equipo en una sola línea de GHR, SMR y POX (y ASU) disponible.

15 Puede concluirse que son posibles velocidades de producción de metanol que superan significativamente los 10000 mtpd con el esquema de flujo según el proceso de la invención, debido a que se operan ambas unidades de SMR y GHR bastante por debajo de sus capacidades viables máximas (véase la tabla 1). Alternativamente, pueden emplearse unidades de reactor más pequeñas en una planta en una sola línea de capacidad de aproximadamente 20 10000 mtpd, reduciendo así adicionalmente los costes de inversión.

Tabla 2

		CE A	CE B	Ejemplo 1
		Basado en el documento US6100303	Basado en el documento WO2008/122399	
	unidad			
		Alimentación:	Alimentación:	Alimentación:
Velocidad de alimentación gaseosa total	kmol/h	12974	15074	14733
Presión de alimentación gaseosa	MPa	2,7	4,1	4,0
			unidad de APR:	
Velocidad de alimentación de gas mixta	kmol/h		53303	
Razón de vapor con respecto a carbono			2,5	
Temperatura de entrada de gas	°C		500	
Temperatura de salida de gas	°C		446	
		unidad de GHR:	unidad de GHR:	unidad de GHR:
Velocidad de alimentación de gas mixta	kmol/h	32339	13804	23434
Razón de vapor con respecto a carbono		2,5	2,5	2,5

ES 2 433 231 T3

Temperatura de entrada de gas	°C	360	650	550
Temperatura de salida de gas	°C	726	750	650
Escape de metano	% en volumen	20,8	21,3	36,6
Carga térmica	GJ/h	1392	364	102
		unidad de SMR:	unidad de SMR:	unidad de SMR:
Velocidad de alimentación de gas mixta	kmol/h	14259	15146	26917
Razón de vapor con respecto a carbono		2,5	2,5	2,7
Temperatura de entrada de gas	°C	560	650	650
Temperatura de salida de gas	°C	800	870	870
Escape de metano	% en volumen	10,6	8,7	7,6
Carga térmica	GJ/h	726	741	232
		unidad de ATR:	unidad de ATR:	unidad de POX:
Velocidad de alimentación de gas mixta	kmol/h	60450	43065	41462
Velocidad de alimentación de oxígeno	kmol/h	4583	5208	5208
Razón de vapor con respecto a carbono		3,5	2,7	1,02
Temperatura de entrada de gas	°C	749	685	729
Temperatura de salida de gas	°C	975	985	1000
Escape de metano	% en volumen	0,4	0,7	2,3
Pérdida de calor	GJ/h	171	0	0
		Producto:	Producto:	Producto:
Velocidad de flujo de sintegas total (seco)	kmol/h	47750	50791	48064
SN		2,25	2,18	2,19
Escape de metano (global)	% en volumen	0,4	2,9	2,3
Eficiencia de carbono	%	98	95	95
Velocidad de producción de metanol	mtpd	10000	10000	10000

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de reformado combinado para preparar una mezcla de gas de síntesis a partir de una materia prima de hidrocarburo gaseosa desulfurada, en el que se divide la materia prima en una primera y una segunda corrientes de materia prima, se mezcla la primera corriente de materia prima con vapor y se alimenta a un reformador calentado por gas (GHR) y un reformador de metano con vapor (SMR) operados en serie, y se mezcla la segunda corriente de materia prima con el gas reformado que proviene del SMR y se alimenta con oxígeno a un reformador de oxidación parcial (POX) no catalítico.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la materia prima de hidrocarburo es una materia prima rica en metano que contiene al menos el 80% en moles de metano.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que la primera corriente de materia prima forma el 45-50% en volumen de la materia prima y se mezcla con vapor a una razón de vapor/carbono de 2,3-2,7.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que se precalienta la primera corriente de materia prima mezclada con vapor hasta 500-550°C y entonces se alimenta al GHR.
- 20 5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el gas parcialmente reformado que proviene del GHR tiene una temperatura de 625-675°C, y se alimenta posteriormente al SMR.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que se mezcla todo el gas reformado procedente del SMR con la segunda corriente de materia prima.
- 25 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende una unidad de GHR, una de SMR y una de POX.
- 30 8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la mezcla de gas de síntesis obtenida tiene un número estequiométrico de 2,0-2,2.
9. Proceso para preparar metanol a partir de una materia prima de hidrocarburo que comprende el proceso de reformado combinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

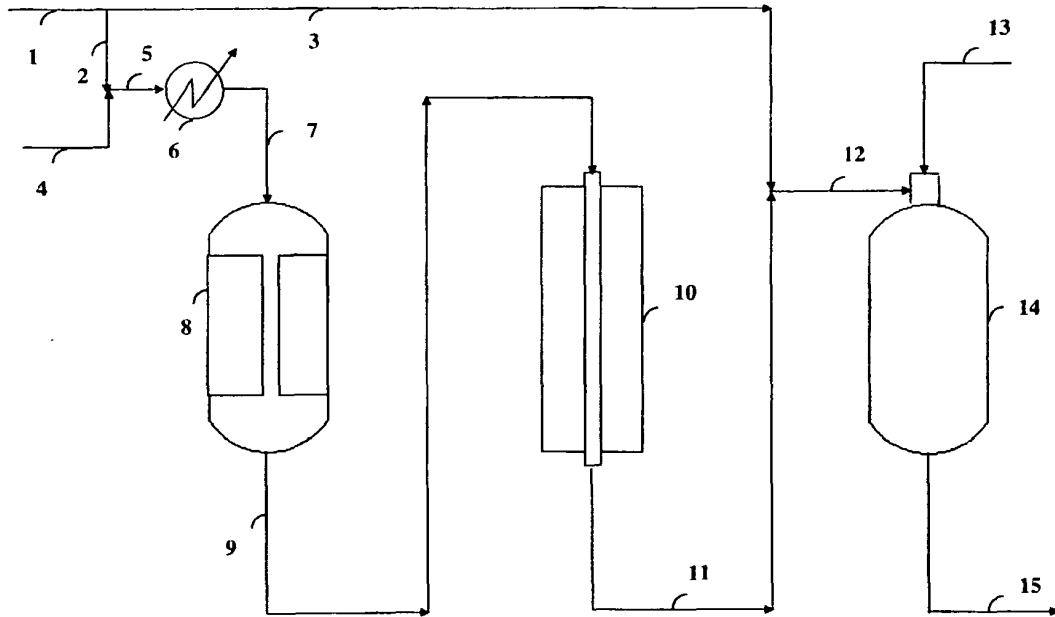


Fig. 1