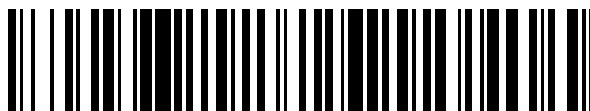


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 016**

51 Int. Cl.:

C07C 29/151 (2006.01)

C01B 3/02 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

C01C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010 E 10745184 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2467354**

54 Título: **Procedimiento para la coproducción de metanol y amoníaco**

30 Prioridad:

20.08.2009 EP 09075380

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

27.01.2014

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)**

**P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA**

72 Inventor/es:

**AHMED, IJAZ y
BASHIR, MUBARAK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 440 016 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 coproducción de metanol y amoníaco

5 La invención se refiere a un procedimiento integrado para la coproducción de metanol y amoníaco a partir de gas de síntesis, más concretamente a un procedimiento para la coproducción de metanol y amoníaco a partir de un material de alimentación de hidrocarburo y aire. La invención se refiere además a un procedimiento integrado para la coproducción de metanol y urea, más concretamente a un procedimiento de coproducción de metanol y urea a partir de un material de alimentación de hidrocarburo y aire.

10 Tal procedimiento se conoce por la publicación de patente de EE.UU. 7521483 B2. Este documento describe un procedimiento para la coproducción de metanol y amoníaco a partir de gas natural y aire, que comprende las etapas de

- i. Alimentar aire a una sección de separación de aire para obtener una corriente de oxígeno (O₂) y una de nitrógeno (N₂);
- 15 ii. Reformar gas natural desulfurado con la corriente de O₂ y vapor de agua en una sección de reformado combinado para obtener una mezcla de gas de síntesis que comprende monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O) e hidrógeno (H₂);
- iii. Dividir la mezcla de gas de síntesis en una primera y una segunda corriente de gas de síntesis;
- iv. Alimentar la primera corriente de gas de síntesis en una sección de purificación de gas de síntesis para obtener una corriente de CO₂ y una de H₂;
- v. Dividir la corriente de H₂ en una primera y una segunda corrientes;
- 20 vi. Purificar la primera corriente de H₂ con la corriente de N₂ para obtener una corriente pura de H₂/N₂;
- vii. Alimentar la corriente de H₂/N₂ en una sección de síntesis de amoníaco para hacer una corriente de amoníaco;
- viii. Alimentar la segunda corriente de H₂ y la segunda corriente de gas de síntesis en un reactor de bucle de metanol para obtener una mezcla que contiene metanol;
- 25 ix. Separar metanol crudo de la mezcla que contiene metanol y recircular el gas restante al reactor de bucle de metanol;
- x. Alimentar el metanol crudo a una sección de purificación de metanol para que se produzca una corriente de metanol.

30 Se indica que este procedimiento permite la producción de hasta 5000 tmpd (toneladas métricas por día) de metanol, combinada con hasta 4000 tmpd de amoníaco. El procedimiento puede comprender además hacer reaccionar el CO₂ y el NH₃ formados para dar hasta 6.800 tmpd de urea.

35 El metanol es una de las materias primas químicas más importantes; la mayor parte del metanol producido se utiliza como material de alimentación o disolvente para síntesis, aunque se espera que su uso en el sector de combustibles y de la energía va a aumentar significativamente. Desde la década de 1960, la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis ("syngas" o "sintegas") libre de azufre con catalizadores basados en Cu se ha convertido en la vía principal, por cuanto puede funcionar en unas condiciones de reacción bastante suaves. Se puede encontrar un aspecto general de los procedimientos de metanol, por ejemplo, en el capítulo "Methanol" en " Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology " (Wiley InterScience, publicado *on-line* el 18.02.2005, disponible a través de DOI:10.1002/0471238961.1305200805140712.aO1.pub2).

40 El amoníaco es otra importante materia prima química, que se utiliza para la fabricación de urea y otros fertilizantes, y diversos productos químicos como caprolactama y melamina. Se produce en todo el mundo a partir de nitrógeno e hidrógeno, se obtiene típicamente el hidrógeno a través de reformado con vapor del gas natural (u otros materiales de partida de hidrocarburo). Se puede encontrar una visión general de los procedimientos de amoníaco, por ejemplo, en el capítulo "Ammonia" en "Encyclopedia Kirk - Othmer of Chemical Technology " (Wiley InterScience, publicado *on-line* el 18/10/2001, disponible a través de: 10.1002/0471238961.01 13131503262116.aO1. pub2).

45

Tanto para la producción de metanol como para la de amoníaco, es ventajoso desde un punto de vista económico desarrollar instalaciones de una sola línea con una capacidad tan alta como sea posible. La capacidad de fabricación de una instalación de una sola línea, que incorpora una sola unidad o dispositivos operativos para cada reacción o etapa de separación de interés, está típicamente limitada por razones tecnológicas y económicas por la capacidad máxima de una o más de sus unidades. La fiabilidad de todas las unidades es fundamental, ya que la reducción al mínimo del tiempo de parada es un requisito previo para obtener un funcionamiento económico. Por ejemplo, se considera que una única unidad de separación de aire según el estado de la técnica (abreviado como ASU: state of the Art Separation Unit) produce como máximo alrededor de 4000 tmpd (o 5200 kmol/h) de oxígeno. Tal valor de la ASU limita subsiguientemente la capacidad de producción de los reactores que usan oxígeno como sustancia reaccionante, por ejemplo de una unidad de reformado autotérmico (ATR: Auto-Thermal Reforming) que produce gas de síntesis a partir de gas natural, vapor de agua y oxígeno (una ATR es básicamente una combinación de un reformador de metano con vapor (SMR: Steam Methane Reformer) y un reactor de oxidación parcial (POX: Partial OXidation)). Las limitaciones en el tamaño máximo de una unidad de SMR, por el contrario, se basan en el número de tubos del reactor. Se considera que aproximadamente 1000 tubos es el máximo para una operación de una sola unidad, de otra forma no será posible controlar la distribución uniforme de los gases y por lo tanto la transferencia de calor a todos los tubos. Una mayor limitación de la capacidad tiene el resultado de una cierta cantidad máxima de energía que puede ser transferida a los tubos. Se estima por tanto que un reactor SMR técnica y económicamente factible de capacidad máxima se caracteriza actualmente por carga térmica máxima de reformado de aproximadamente 1.150 GJ/h. El metanol es producido típicamente en gran escala en un denominado reactor de bucle, porque la conversión de gas de síntesis en metanol es relativamente baja. Esto significa que necesita manipular y recircular un enorme volumen de gas. Por esta razón, los reactores de bucle metanol tienen actualmente una capacidad máxima de 5000-6000 tmpd de metanol.

La integración de las instalaciones de metanol y amoníaco ofrece otras opciones para reducir costes y mejorar la capacidad, compartiendo operaciones unitarias, recirculando internamente corrientes de material y reutilizando la energía (calor). En procedimientos más antiguos, se obtiene un gas de síntesis que contiene óxidos de carbono (CO y CO₂), hidrógeno y nitrógeno, y se convierte parcialmente en metanol en un reactor de bucle de metanol, el metanol se separa del efluente, y el gas que no ha reaccionado se purifica y luego se alimenta en un reactor de amoníaco aguas abajo. Un ejemplo de esto se da en la patente de EE.UU. nº 4.367.206, que propone una mejora de tal coproducción secuencial de metanol y amoníaco usando gas de síntesis que contiene óxidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno como alimentación, llevando a cabo la síntesis de metanol en dos etapas, estando presente o no el agua. En el documento DE 3336649 A1 se describe la coproducción secuencial de metanol y amoníaco a partir de metano y aire, en la que la corriente de gas de síntesis de hidrógeno/nitrógeno amoníaco se obtiene haciendo reaccionar el hidrógeno en exceso, separado del efluente del reactor de bucle metanol, con el aire.

Un procedimiento integrado para la coproducción de metanol y amoníaco se describe también en el documento US 6333014 B1, el cual procedimiento contiene las etapas de

- i. Reformar hidrocarburo desulfurado con vapor de agua y aire en el reformador primario y secundario para hacer una mezcla de gas de síntesis;
- ii. Dividir la mezcla de gas de síntesis en una primera y una segunda corrientes de gas de síntesis;
- iii. Enfriar la primera corriente de gas de síntesis para eliminar una corriente de agua, y alimentar el gas de síntesis restante en un reactor de paso continuo de metanol para hacer una mezcla que contiene metanol;
- iv. Separar la mezcla que contiene metanol en metanol crudo y gas libre de metanol;
- v. Alimentar la segunda corriente de gas de síntesis en un convertidor de CO a alta temperatura;
- vi. Alimentar el efluente del convertidor de CO a alta temperatura, el gas libre de metanol y la corriente de agua en un convertidor de CO a baja temperatura;
- vii. Alimentar de efluente del convertidor de CO a baja temperatura en una sección de síntesis de amoníaco para obtener amoníaco.

El documento US 5180570 describe también un procedimiento integrado para la coproducción de metanol y amoníaco a partir de un material de alimentación de hidrocarburo y aire, que comprende las etapas de

- i. Separar aire en corrientes de O₂ y N₂ sustancialmente puras;
- ii. Reformar el hidrocarburo desulfurado con vapor de agua y O₂ en una sección de reformado combinado para obtener una corriente de gas de síntesis de metanol;

iii. Alimentar la corriente de gas de síntesis de metanol en un reactor de bucle de metanol para obtener una mezcla que contiene metanol;

iv. Separar metanol crudo de la mezcla que contiene metanol, y recircular una primera parte del gas restante en el reactor de bucle de metanol;

5 v. Purificar una segunda parte del gas restante y mezclarla con N₂ para hacer una corriente de gas de síntesis de amoníaco;

vi. Alimentar la corriente de gas de síntesis de amoníaco a una sección de síntesis de amoníaco para obtener amoníaco.

10 Teniendo en cuenta la creciente demanda de combustibles y energía, en la industria existe la necesidad de instalaciones de metanol y amoníaco cada vez más grandes y más eficientes. En la actualidad los procedimientos de producción integrados en funcionamiento para la obtención de metanol y amoníaco a partir de materiales de partida de hidrocarburos usan típicamente reactores de bucle de metanol, que tienen una capacidad máxima del orden de 5000 tmpd, y necesitan manipular volúmenes de gas de aproximadamente 5 veces más para el gas efluente de recirculación.

15 Hay en la industria una continua necesidad de un procedimiento de línea única para obtener metanol y amoníaco de una forma eficiente y económica, aplicando operaciones unitarias que no sobrepasen las actuales limitaciones de capacidad prácticas (como se describió anteriormente).

20 Este objeto se consigue de acuerdo con la presente invención como se define en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, más concretamente con un procedimiento para la coproducción de metanol y amoníaco, en el que una mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) se hace primero reaccionar parcialmente en un reactor de un solo paso de metanol, el gas de síntesis que no ha reaccionado se divide en una primera y una segunda corriente, la primera corriente se purifica y se alimenta en una sección de síntesis de amoníaco, y la segunda corriente se alimenta a una sección de síntesis de metanol y purificación que comprende un reactor de lazo de metanol.

25 Con el procedimiento de acuerdo con la invención, es posible producir metanol y amoníaco con capacidades muy elevadas en un procedimiento único integrado. Por ejemplo, el procedimiento permite la producción de 8000 tmpd de metanol y 2000 tmpd de amoníaco a partir de gas natural y aire, y la aplicación de un reactor de bucle de metanol muy por debajo de los actuales límites máximos de capacidad. El procedimiento muestra, además, una producción equilibrada de amoníaco y dióxido de carbono, permitiendo de este modo la coproducción de urea también a
30 integrar.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la coproducción de metanol y amoníaco, primero se hace reaccionar parcialmente una mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) para dar metanol. El gas de síntesis se define generalmente como una
35 mezcla gaseosa hecha mediante la reforma de un material de alimentación de hidrocarburo, y contiene hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO), y, opcionalmente, otros componentes gaseosos como dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), metano (CH₄), y nitrógeno (N₂). Dentro del contexto de la presente invención, se entiende que una mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) contiene solamente cantidades menores de otros componentes; es decir, a concentraciones tales que
40 la reacción de síntesis de metanol no se ve afectada negativamente. Por ejemplo, el contenido de agua es inferior a las cantidades máximas aceptadas generalmente en una alimentación para la producción de metanol. Típicamente, el gas de síntesis como se obtiene a partir de una sección de reformado es enfriado y condensado para eliminar esencialmente el agua presente. El contenido de nitrógeno del gas de síntesis es también bajo, ya que preferiblemente no se añade aire durante el procedimiento de reformado anterior, sino más bien sólo vapor de agua y oxígeno.

45 La composición del gas de síntesis, y por tanto su adecuación para el uso, p. ej., para la producción de metanol, se caracteriza principalmente por su contenido de hidrógeno y monóxido de carbono; generalmente presentado por el llamado número estequiométrico (SN), que se define como

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

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

50 El valor de SN depende de los materiales de partida y del procedimiento de reformado que se utiliza para obtener el gas de síntesis. Un vistazo general de las diferentes tecnologías de reformado adecuadas y sus ventajas y limitaciones, por ejemplo, lo da P. F. van den Oosterkamp en el capítulo "Synthesis Gas Generation: Industrial" de la

"Encyclopedia of Catalysis" (John Wiley & Sons, publicado on-line el día 13/12/2002, disponible a través de DOI: 10.1002/0471227617.eoc196).

5 Para la síntesis de metanol se utiliza una mezcla de gas de síntesis que tiene preferiblemente un SN de 1,9 a 2,5, más preferiblemente el SN es de 1,9 a 2,3, de 2,0 a 2,2, o de 2,0 a 2,1. Para la coproducción de metanol y amoníaco el SN del gas de síntesis puede ser algo más elevado que para sólo metanol, se utilizará exceso de hidrógeno en la sección de síntesis de amoníaco; pero preferiblemente la composición se optimiza para la conversión a metanol.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de gas de síntesis puede haber sido obtenida o puede obtenerse por cualquier procedimiento conocido que tenga por resultado la composición y cantidades de gas de síntesis que se deseen. Preferiblemente, el gas de síntesis se obtiene con un procedimiento de reformado combinado, es decir, con un procedimiento en el que se utiliza una combinación de reactores de reformado diferentes. Generalmente, los reactores de reformado se clasifican como pertenecientes a uno de los siguientes tipos. Convencionalmente, el reformado de un material de alimentación rico en metano se lleva a cabo en un reformador de metano con vapor de agua (en adelante abreviado como SMR (Steam Methane Reformer)) mezclando en primer lugar la materia de partida con vapor de agua y luego alimentando a un reactor del tipo de combustión (también llamado quemado). Un segundo tipo es un reactor de reformado con vapor de agua del tipo de intercambiador de calor que se calienta con los gases calientes producidos en otra parte del proceso (también llamado reformador calentado por gas, en lo sucesivo abreviado como GHR). Un reformador autotérmico (abreviado como ATR) es una unidad de reformado en la que los gases se someten a una reacción de oxidación parcial (catalítica) con oxígeno bajo condiciones esencialmente adiabáticas, además de reacción adicional con vapor de agua, siendo utilizado el calor en exceso generado por las reacciones de oxidación exotérmicas para suministrar calor para la reacción endotérmica de reformado con vapor. En un reactor de oxidación parcial (POX) el material de alimentación se reforma principalmente por oxidación parcial térmica y reformado con vapor de agua. Si se utiliza un material de alimentación que es rico en hidrocarburos superiores, como la nafta, el material de alimentación se trata típicamente en una etapa denominada de pre-reformado, con el fin de convertir los hidrocarburos pesados de la alimentación en metano, hidrógeno y óxidos de carbono. Tal pre-reformador se hace funcionar típicamente de forma adiabática, y se denomina generalmente como pre-reformador adiabático (APR).

Los ejemplos adecuados de los procedimientos de reformado son conocidos a partir, por ejemplo, de la referencia anterior, a partir del documento WO 2008/122399 A1, y a partir de los documentos citados en el mismo.

30 Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende además una sección de reformado combinado, en donde un material de alimentación de hidrocarburo desulfurado es reformado con oxígeno y vapor de agua. El procedimiento de la invención se distingue de los procedimientos de la técnica anterior a.o. en el que todo el gas de síntesis producido con la composición especificada se alimenta primero a un reactor de metanol.

35 En una forma de funcionamiento preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de síntesis se obtiene con un procedimiento de reformado combinado tal como se describe en el documento WO 2008/122399 A1, en el que un material de alimentación rico en metano desulfurado se mezcla con vapor y se hace pasar a través de un pre-reformador adiabático (APR), y en el que el gas de pre-reformado procedente del APR se divide en tres corrientes que se alimentan a un reformador de metano y vapor (SMR), un reformador calentado con gas (GHR) y, junto con el oxígeno, a un reformador autotérmico (ATR), los cuales 3 reactores de reformado funcionan en paralelo.

40 En otra forma de funcionamiento preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de síntesis se obtiene con un procedimiento de reformado combinado a partir de un material de alimentación de hidrocarburo gaseoso desulfurado, en el que el material de alimentación se divide en una primera y una segunda corrientes de material de alimentación, la primera corriente de material de alimentación se mezcla con vapor de agua y se alimenta a un reformador calentado por gas (GHR) y un reformador de metano con vapor de agua (SMR) que se hace funcionar en serie, y la segunda corriente de material de alimentación se mezcla con el gas reformado procedente de la SMR y después se alimenta con oxígeno a un reformador de oxidación parcial (POX).

45 Debido a que el gas de síntesis utilizado como alimento para reaccionar parcialmente en metanol contiene solamente bajos niveles de nitrógeno, preferiblemente se utiliza oxígeno para la oxidación parcial durante el proceso de reformado. Por esta razón, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende preferiblemente además una sección de separación de aire, en la que se obtienen corrientes de oxígeno y nitrógeno puros mediante la separación del aire, los cuales oxígeno y nitrógeno son aplicados a la preparación de gas de síntesis y amoníaco en el procedimiento, respectivamente. Cualquier unidad de separación de aire (ASU) convencional capaz de suministrar las cantidades necesarias se puede aplicar en el procedimiento de acuerdo con la invención.

50 En el procedimiento de la presente invención se puede utilizar cualquier material de alimentación de hidrocarburo que sea gaseoso en las condiciones de reformado, como una mezcla de hidrocarburos que tiene una relación H/C de aproximadamente 2 a 4. Los ejemplos adecuados incluyen hidrocarburos tales como metano, etano, mezclas ricas en metano, o nafta ligera (mezcla de compuestos de parafina principalmente C5-C9).

Un ejemplo adecuado de material de alimentación rico en metano es el gas natural, como el que se obtiene de yacimientos de gas o petróleo. El componente principal del gas natural es el metano, que está generalmente presente en cantidades de 80 a 97 % en moles. El gas natural también contiene otros hidrocarburos gaseosos tales como etano, típicamente de aproximadamente 3 a 15 % en moles, propano, butano y pequeñas cantidades de hidrocarburos superiores (generalmente menos de 5 % en moles en total), así como gases que contienen azufre, como el sulfuro de hidrógeno, en cantidades variables. Además pueden también estar presentes cantidades menores (o incluso trazas) de nitrógeno, helio, dióxido de carbono, agua, sustancias olorosas, y metales como el mercurio. La composición exacta del gas natural varía con su fuente.

Los compuestos organo-sulfurados y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) son contaminantes comunes de los hidrocarburos de origen natural, que deben ser eliminados antes de usar el gas de hidrocarburo como material de alimentación en el presente procedimiento, para evitar el envenenamiento de los catalizadores de reformado. La desulfuración se puede hacer con las técnicas convencionales. En un procedimiento adecuado, los compuestos organo-sulfurados del material de alimentación se convierten en H_2S con una corriente rica en hidrógeno (por ejemplo, una corriente de purga procedente de un bucle de síntesis de metanol), que se elimina subsiguientemente mediante el paso sobre un absorbente adecuado, para dar como resultado un contenido de azufre de la alimentación gaseosa desulfurada típicamente inferior a 1 ppm.

Preferiblemente, la materia prima de hidrocarburo desulfurado en el procedimiento de acuerdo con la invención es un material de alimentación rico en metano que contiene como mínimo 75 % en moles de metano (basado en el contenido total de hidrocarburos del material de alimentación), más preferiblemente al menos 80, 85, 90, 92, 94 incluso al menos 96 % en moles de metano.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la coproducción de metanol y amoníaco, una mezcla de gas de síntesis primero se hace reaccionar parcialmente en reactor de un solo paso de metanol. Dentro del contexto de esta invención, se entiende que un "reactor de metanol de un solo paso" significa una sección de reacción en la que se hace reaccionar gas de síntesis parcialmente dando metanol, y los efluentes sin reaccionar (gas de síntesis) no se recirculan al reactor. Tal reactor es así diferente de un "reactor de bucle de metanol", que es una sección de reacción en la que el gas de alimentación se hace reaccionar parcialmente para dar metanol, y los efluentes que no han reaccionado se separan y se recirculan de forma continua al reactor. En una sección del reactor de bucle por tanto deben manejarse volúmenes significativamente más altos de gas, p. ej. velocidades de flujo de gas alrededor de 4 a 6 veces mayores en comparación con un reactor de un solo paso, y en consecuencia se necesitan reactores y equipo asociado más grandes (intercambiadores de calor, separador, compresor, etc.). Los costes de inversión y de funcionamiento para un sistema de reactor de metanol de un paso único son así notablemente inferiores a los de un reactor de bucle de metanol que manipula la misma cantidad de gas de alimentación. El procedimiento de acuerdo con la invención aplica también una sección de reactor de lazo de metanol aguas abajo, pero de tamaño relativamente pequeño.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que la concentración de óxidos de carbono es relativamente alta en la alimentación de gas de síntesis, lo que tiene por resultado una conversión en metanol relativamente alta. La conversión de gas de síntesis en metanol en el reactor de metanol de un solo paso puede ser tan alta como 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o incluso 50 % en el procedimiento de acuerdo con la invención.

En el procedimiento de acuerdo con la invención primero se hace reaccionar el gas de síntesis parcialmente en un reactor de metanol de un solo paso, después de lo cual el gas de síntesis no reaccionado se divide en una primera y una segunda corrientes, la primera corriente después se purifica y se alimenta en una sección de síntesis de amoníaco, y la segunda corriente se alimenta a una sección de síntesis de metanol y de purificación. La sección de síntesis de amoníaco, y la sección de síntesis y purificación de metanol puede ser cualquier sistema convencional que aplique típicamente reactores de bucle y separadores de amoníaco y metanol, respectivamente, y que funcione en condiciones como las que conocen los expertos, por ejemplo, a partir de las referencias generales dadas anteriormente. Tales sistemas, por tanto, no serán descritos con más detalle.

La relación en volumen de la primera a la segunda corriente de gas de síntesis que no ha reaccionado depende de la conversión en metanol, la composición inicial del gas de síntesis y las cantidades deseadas de metanol y amoníaco a obtener, y puede variar desde aproximadamente 50/50 a aproximadamente 80/20. Preferiblemente, la primera y la segunda corriente se dividen en una relación de aproximadamente 55/45 a 77/23 o de aproximadamente 60/40 a 75/25, más preferiblemente de 65/35 a 73/27. En una realización preferida, la relación es de aproximadamente 70/30.

La invención se refiere más concretamente a un procedimiento para la coproducción de metanol y amoníaco, que comprende las etapas de

a) Alimentar mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en CO , CO_2 y H_2 a un reactor de metanol de un solo paso para obtener una mezcla de metanol/gas de síntesis,

- b) Separar la mezcla de la etapa a) en metanol crudo y gas de síntesis sin reaccionar;
- c) Dividir el gas de síntesis sin reaccionar de la etapa b) en una primera y una segunda corrientes;
- d) Alimentar la primera corriente de la etapa c) a una sección de purificación de gas de síntesis para obtener una corriente de CO, de CO₂ y de H₂;
- 5 e) Alimentar la corriente de H₂ de la etapa d) junto con una corriente de N₂ a una sección de síntesis de amoníaco para obtener una corriente de amoníaco;
- f) Alimentar la segunda corriente de la etapa c) y la corriente de CO de la etapa d) a un reactor de bucle de metanol para obtener una mezcla que contiene metanol;
- g) Separar metanol crudo de la mezcla que contiene metanol y recircular el gas restante a la etapa f);
- 10 h) Alimentar el metanol crudo de la etapa b) y de la etapa g) a una sección de purificación de metanol para dar como resultado una corriente de metanol.

Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención coproduce metanol y amoníaco a partir de un material de alimentación rico en metano, y aire, y comprende las etapas de

a") Alimentar aire a una sección de separación de aire para obtener una corriente de O₂ y de N₂;

- 15 a') Reformar un material de alimentación de hidrocarburo desulfurado con O₂ procedente de la etapa a") y vapor de agua en una sección de reformado combinado para obtener una mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en CO, CO₂ y H₂;

a) Alimentar la mezcla de gas de síntesis de la etapa a') a un reactor de metanol de un solo paso para obtener una mezcla de metanol/gas de síntesis;

- 20 b) Separar la mezcla de la etapa a) en metanol crudo y gas de síntesis sin reaccionar;
- c) Dividir el gas de síntesis sin reaccionar de la etapa b) en una primera y una segunda corrientes;
- d) Alimentar la primera corriente de la etapa c) a una sección de purificación de gas de síntesis para obtener una corriente de CO, una de CO₂ y una de H₂;
- 25 e) Alimentar la corriente de H₂ de la etapa d) junto con la corriente de N₂ de la etapa a") en una sección de síntesis de amoníaco para obtener una corriente de amoníaco;
- f) Alimentar la segunda corriente de la etapa c) y la corriente de CO de la etapa d) a un reactor de bucle de metanol para hacer una mezcla que contiene metanol;
- g) Separar metanol crudo de la mezcla que contiene metanol y recircular el gas restante a la etapa f);
- 30 h) Alimentar el metanol crudo de la etapa b) y de la etapa g) a una sección de purificación de metanol para dar como resultado una corriente de metanol.

La invención se refiere además a un procedimiento integrado para la coproducción de metanol y urea de acuerdo con el procedimiento como el que se ha descrito, que comprende además una etapa subsiguiente de obtención de urea en una sección de síntesis de urea a partir del CO₂ y el NH₃ formados en el procedimiento. Como sección de síntesis de urea se puede utilizar cualquier tecnología de producción de urea, equipo y condiciones de proceso como se conocen en la técnica.

- 35

En estos procedimientos de acuerdo con la invención, las etapas y opciones preferidas son aquellas que ya se han descrito en lo que antecede. El procedimiento de la invención se discutirá con más detalle usando una realización representada por el esquema de bloques simplificado que se representa en la Figura 1. En esta figura y en lo que sigue, los símbolos situados dentro de los bloques tienen el siguiente significado:

- 40 ASU Unidad de separación de aire
- SG Sección de generación de gas de síntesis

ES 2 440 016 T3

	M1	Sección de reactor de metanol de un solo paso
	CS	Unidad de separación de dióxido de carbono
	DR	Unidad de secado
	HS	Unidad de separación de hidrógeno
5	ME	Unidad Metanador (<i>Methanator</i>)
	AL	Sección de síntesis de amoniaco
	ML	Sección del reactor de bucle de metanol
	DS	Unidad de destilación de metanol
	UR	Sección de síntesis de urea
10	C1-C5	Unidades de compresor 1-5.

Los números utilizados para las diversas corrientes de proceso se explican con más detalle en el texto que sigue. Las presiones y temperaturas indicadas son estimaciones para esta realización, y no son limitantes ya que se pueden aplicar también esquemas y condiciones alternativos.

15 En este esquema, la corriente de alimentación de aire del ambiente 3 se separa en la ASU en una corriente de oxígeno esencialmente puro 4 (de al menos 99,8 % de pureza; típicamente comprimido, p. ej., a una presión de 3 a 5 MPa), una corriente de nitrógeno esencialmente puro 5 (menos de 5 ppm de impurezas como O₂ y Ar; presión atmosférica), y una corriente de purga 6 que contiene a. o. nitrógeno y argón. La corriente de nitrógeno 5 se comprime en C2 a la corriente 27 (aproximadamente 4 a 6 MPa; 140-170 °C) para su uso en la sección de amoniaco.

20 La alimentación de hidrocarburo 1 es reformada en la sección de reformado combinado SG con corriente de oxígeno 4 y vapor de agua (no mostrada) en una mezcla de gas de síntesis, que se enfría, y se elimina el agua condensada. La corriente resultante 2 (aproximadamente 3 a 4 MPa, 35 a 45 °C) se comprime en C1 a la corriente 7 (aproximadamente 7 a 9 MPa; 90 a 120 °C). La cantidad completa de corriente de gas de síntesis 7 se alimenta entonces en M1, que trabaja a 7 - 8 MPa y a una temperatura de aproximadamente 220 a 250 °C. Después de pasar
25 el reactor el metanol crudo se elimina y se alimenta como corriente 9 (aproximadamente 3 a 4 MPa; 40 - 50 °C) para la purificación en la unidad DS. Con esta disposición se produce aproximadamente 3000 - 5000 t/impd de metanol en la sección M1.

30 La corriente de gas no reaccionado restante 8 (volumen reducido de aproximadamente 40 a 45 % frente a 7) se divide entonces en una relación de aproximadamente 70/30, pero dependiendo de la distribución del producto amoniaco/metanol que se desea, en la corriente 10 y la corriente 11 (ambos a aproximadamente 6 a 8 MPa; 45 - 55 °C) para más producción de metanol y de amoniaco.

35 La corriente 11 se mezcla con la corriente enriquecida en CO 30 (aproximadamente 6 - 7 MPa; 20 - 30 °C) procedente de la unidad de separación criogénica de hidrógeno HS para obtener la corriente combinada 21 (aproximadamente 6 - 7 MPa; 40 - 45 °C) y se comprime más en C4 a la corriente 22 (aproximadamente 9 a 11 MPa; 80 a 100 °C), que se alimenta al reactor de bucle de metanol de tamaño convencional ML, que trabaja a aproximadamente 8 a 10 MPa y de 220 a 250 °C. La corriente de metanol crudo condensado 24 procedente de ML (aproximadamente 3 - 4 MPa; 40 - 45 °C) se envía entonces para la purificación en la unidad de destilación de metanol DS, junto con la corriente 9. Una pequeña corriente de gas de purga procedente de la unidad DS, que se origina de la evaporación súbita de las corrientes de metanol crudo a alta presión 9 y 24, no se muestra en el
40 esquema. El gas no reaccionado se vuelve a comprimir y se recircula al reactor de bucle ML (no mostrado); una corriente de purga 23 (aproximadamente de 0,3 a 0,5 MPa; 40 - 50 °C) se utiliza como combustible en el procedimiento. El producto de metanol se obtiene como corriente 26; la corriente 25 representa agua residual.

Para simplificar el sistema, no se muestran las corrientes de agua de lavado utilizadas para eliminar los gases no reaccionados a partir del metanol con agua en las unidades de M1 y ML.

45 La otra corriente dividida 10 se procesa adicionalmente para la síntesis de amoniaco. En primer lugar el contenido de dióxido de carbono se reduce en una sección de separación de CO₂ convencional CS, que puede ser, por ejemplo, una unidad MDEA, MEA, Benfield, Catacarb o Rectisol; resultando la corriente sustancialmente libre de

CO₂ 12 (aproximadamente 7 - 8 MPa, 40 - 45 °C) y la corriente de CO₂ 13 (atmosférica). La corriente 12 se pasa subsiguientemente a través de la unidad de secado por tamiz molecular DR a aproximadamente 6,5 a 7,5 MPa para dar como resultado la corriente 14 sustancialmente libre de CO₂ y H₂O (aproximadamente de 6,5 a 7,5 MPa; 40 - 50 °C) antes de entrar en la unidad de separación de hidrógeno HS, que trabaja criogénicamente a una temperatura de aproximadamente -205 a -210 °C, mediante la expansión a una presión de aproximadamente 4 a 5 MPa. La corriente de hidrógeno resultante 15 (aproximadamente 4 a 5 MPa; 20 - 30 °C) contiene todavía aproximadamente 1 % en volumen de CO, y se hace pasar entonces a través de la unidad de metanador ME, que trabaja a aproximadamente de 2,5 a 5,0 MPa y de 275 a 375 °C, para dar la corriente 16 (aproximadamente 4 a 4,5 MPa; 90 - 100 °C) que contiene menos de 10 ppm de óxidos de carbono. El CO separado como corriente 30 se utiliza preferiblemente para aumentar la cantidad de metanol mediante la mezcla con la corriente 11.

La corriente 16 se mezcla con la cantidad requerida de nitrógeno de la corriente 27 para dar la corriente mixta 17 (aproximadamente 4 - 5 MPa; 105-115 °C) que contiene hidrógeno y nitrógeno en una relación de 3/1, que se comprime en C3 para dar la corriente 18 (aproximadamente 15 - 16 MPa; 110 a 130 °C). La corriente 18 se alimenta entonces como gas de nueva aportación a un bucle en la sección de síntesis de amoníaco AL, el cual reactor se hace funcionar a aproximadamente 15 - 20 MPa y 350 - 450 °C. Una pequeña corriente de purga 19 (aproximadamente de 0,3 a 0,5 MPa; 20 - 30 °C) se utiliza como combustible en el proceso. El producto de amoníaco se obtiene en forma de corriente 20, típicamente a 2 - 3 MPa y 40 - 50 °C.

En otra realización preferida, la corriente de CO₂ 13 se envía a la sección de síntesis de urea UR, después de la compresión a aproximadamente 16 a 20 MPa y 100 a 150 °C en la unidad C5, con la cantidad deseada de amoníaco a través de la corriente 20, para dar como resultado el producto de urea 29 (en forma de pepitas o granulada).

Por tanto, la invención se refiere también a una instalación de producción integrada que es adecuada para la obtención de metanol y amoníaco a partir de gas de síntesis con el procedimiento de la invención, que comprende un reactor de un solo paso de metanol, un reactor de bucle de metanol, una sección de purificación de metanol, una sección de purificación de gas de síntesis, y una sección de síntesis de amoníaco.

La invención se refiere además a una instalación de producción integrada adecuada para la obtención de metanol y amoníaco a partir de un material de alimentación rico en metano, y de aire, con el procedimiento de acuerdo con la invención, que comprende una sección de reformado combinada, una sección de separación de aire, un reactor de un solo paso de metanol, un reactor de bucle de metanol, una sección de purificación de metanol, una sección de purificación de gas de síntesis, y una sección de síntesis de amoníaco.

La invención se refiere además a una instalación de producción integrada adecuada para la obtención de metanol y urea a partir de gas de síntesis aplicando el procedimiento de la invención, que comprende un reactor de un solo paso de metanol, un reactor de bucle de metanol, una sección de purificación de metanol, una sección de purificación de gas de síntesis, una sección de síntesis de amoníaco, y una sección de síntesis de urea; así como una instalación de producción integrada para la obtención de metanol y urea a partir de un material de alimentación rico en metano y de aire, aplicando el procedimiento de la invención, que comprende una sección de reformado combinada, una sección de separación de aire, un reactor de un solo paso de metanol, un reactor de bucle de metanol, una sección de purificación de metanol, una sección de purificación de gas de síntesis, una sección de síntesis de amoníaco, y una sección de síntesis de urea.

Ejemplo

La producción de metanol, amoníaco y urea a partir de una mezcla de gas de síntesis con el procedimiento de acuerdo con la invención, que se incorpora en el diagrama de flujo de la Figura 1 y descrito anteriormente, se explica ahora con más detalle usando el paquete de simulación estándar Pro-II, tomando como condición de contorno una entrada máxima de 5.208 kmol/h de oxígeno procedente de una ASU a un procedimiento de reformado combinado como se describe en el documento WO 2008/122399 A1.

En la Tabla 1 se dan las condiciones (temperatura y presión) para cada etapa del proceso o corriente, siguiendo la numeración de la Figura 1, así como el balance de materia calculado expresado en kg mol/h (o tmpd).

De esta simulación se puede llegar a la conclusión de que con el procedimiento de acuerdo con la invención es factible coproducir, por ejemplo, aproximadamente 8000 tmpd de metanol y aproximadamente 2000 tmpd de amoníaco. El amoníaco se puede convertir en aproximadamente 3.500 tmpd de urea, usando el dióxido de carbono disponible en el proceso.

ES 2 440 016 T3

Tabla 1

Corriente	Composición									Condiciones	
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	CH ₃ OH	NH ₃	H ₂ O	Total	T	P
	(kgmol/h)									(°C)	MPa
1	Alim. de gas natural : 13999 kgmol/h										
2	34107.0	9603.1	4113.5	393.2	771.6			157.3	49145.7	45	3
3	Aire a ASU										
4	O ₂ de ASU: 5208 kgmol/h (4000 mtpd)										
5					2535.8				2535.8	45	0.1
6	N ₂ y Ar en exceso purgados de ASU										
7	34107.0	9603.1	4113.5	393.2	771.6			94.5	49082.9	96.3	7.8
8	20715.1	3303.9	3569.9	387.4	769.1	47.2		57.4	28850.0	51	7.2
9	20.7	24.0	269.9	5.8	2.5	6501.7		510.8	7335.4	45	7.2
10	14717.0	2347.2	2536.2	275.2	546.4	33.6		40.8	20496.4	50	7.2
11	5998.1	956.7	1033.7	112.2	222.7	13.7		16.6	8353.6		
12	14682.7	2347.2	17.9	275.2	541.1			23.7	17887.8	45	7.2
13	34.2		2518.4		5.3			273.0	2830.9	45	0.1
14	14682.7	2347.2		275.2	541.1				17846.2	45	7.2
15	7856.0	79.4							7935.4	25	4.5
16	7617.9			79.4				79.4	7776.6	97	4.4
17	7617.9			79.4	2535.8			79.4	10312.5	113	4.4
18	7617.9			79.4	2535.8			79.4	10312.5	122	15.9
19	261.5			65.0	83.7		6.1		416.3		
20	Amoniaco : 4893 kgmol/h (2000 mtpd)										
21	12824.9	3224.5	1033.7	387.4	763.8	13.7		16.6	18264.6	43	6.8
22	12824.9	3224.5	1033.7	387.4	763.8	13.7		16.6	18264.6	86	10
23	4169.0	153.5	153.7	368.8	754.9	4.9		8.2	5613.0	49	9.5
24	16.4	4.1	44.8	18.6	8.8	3911.2		893.9	4897.8	45	9.5
25								1519.0	1519.0		4.6
26	Metanol : 10403 kgmol/h (8000 mtpd)										
27					2535.8				2535.8	165	4.6
28	34.2		2518.4		5.3			15.4	2573.3		
29	Urea: 2430 kgmol/h (3500 mtpd)										
30	6826.7	2267.9		275.2	541.1				9910.9	25	6.8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la coproducción de metanol y amoníaco, en el que en primer lugar una mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) se hace reaccionar parcialmente en un reactor de metanol de un solo paso, el gas de síntesis que no ha reaccionado se divide en una primera y una segunda corrientes, la primera corriente se purifica y se alimenta en una sección de síntesis de amoníaco, y la segunda corriente se alimenta en una sección de síntesis y purificación de metanol que comprende un reactor de bucle de metanol.
2. Procedimiento para la co- producción de metanol y amoníaco según la reivindicación 1, que comprende las etapas de
- a) Alimentar una mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en CO, CO₂ y H₂ en un reactor de metanol de un solo paso para obtener una mezcla de metanol/gas de síntesis;
- b) Separar la mezcla de la etapa a) en metanol crudo y gas de síntesis sin reaccionar;
- c) Dividir el gas de síntesis sin reaccionar de la etapa b) en una primera y una segunda corrientes;
- d) Alimentar la primera corriente de la etapa c) en una sección de purificación de gas de síntesis para obtener una corriente de CO, de CO₂ y de H₂;
- e) Alimentar la corriente de H₂ de la etapa d) junto con una corriente de N₂ en una sección de síntesis de amoníaco para obtener una corriente de amoníaco;
- f) Alimentar la segunda corriente de la etapa c) y la corriente de CO de la etapa d) en un reactor de bucle de metanol para obtener una mezcla que contiene metanol;
- g) Separar metanol crudo de la mezcla que contiene metanol y recircular el gas restante a la etapa f);
- h) Alimentar el metanol crudo de la etapa b) y de la etapa g) en una sección de purificación de metanol para dar como resultado una corriente de metanol.
3. Procedimiento para la coproducción metanol y amoníaco según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende las etapas de
- a") Alimentar aire en una sección de separación de aire para obtener una corriente de O₂ y N₂;
- a') Reformar un material de alimentación de hidrocarburo desulfurado, con O₂ procedente de la etapa a") y vapor de agua en una sección de reformado combinado para obtener una mezcla de gas de síntesis que consiste esencialmente en CO, CO₂ y H₂;
- a) Alimentar la mezcla de gas de síntesis de la etapa a') a un reactor de metanol de un solo paso para obtener una mezcla de metanol/gas de síntesis;
- b) Separar la mezcla de la etapa a) en metanol crudo y gas de síntesis sin reaccionar;
- c) Dividir el gas de síntesis sin reaccionar de la etapa b) en una primera y una segunda corrientes;
- d) Alimentar la primera corriente de la etapa c) en una sección de purificación de gas de síntesis para obtener una corriente de CO, de CO₂ y de H₂;
- e) Alimentar la corriente de H₂ de la etapa d) junto con la corriente de N₂ de la etapa a") en una sección de síntesis de amoníaco para obtener una corriente de amoníaco;
- f) Alimentar la segunda corriente de la etapa c) y la corriente de CO de la etapa d) en un reactor de bucle de metanol para obtener una mezcla que contiene metanol;
- g) Separar metanol crudo de la mezcla que contiene metanol y recircular el gas restante a la etapa f);
- h) Alimentar el metanol crudo de la etapa b) y de la etapa g) en una sección de purificación de metanol para dar como resultado una corriente de metanol.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla de gas de síntesis tiene un número estequiométrico SN de 1,9 a 2,3.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que un material de alimentación rico en metano se mezcla con vapor de agua y se hace pasar a través de un pre-reformador adiabático (APR), y en el que el gas pre-reformado procedente del APR se divide en tres corrientes que son alimentadas en un reformador de metano con vapor (SMR), un reformador calentado con gas (GHR), y junto con el oxígeno a un reformador autotérmico (ATR), los cuales 3 reactores de reformado funcionan en paralelo.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material de alimentación de hidrocarburo es un material de alimentación rico en metano que contiene al menos 75 % en moles de metano.
- 10 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la primera y la segunda corriente de gas de síntesis no reaccionado están divididas en una relación de 50/50 a 80/20.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la relación de la primera a la segunda corriente es 70/30.
9. Procedimiento para la coproducción de metanol y urea que comprende el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y una etapa subsiguiente de obtención de urea en una sección de síntesis de urea a partir del CO₂ y el NH₃ formados en el procedimiento.
- 15 10. Instalación de producción para la obtención de metanol y amoníaco a partir de gas de síntesis según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende un reactor de metanol de un solo paso, un reactor de bucle de metanol, una sección de purificación de metanol, una sección de purificación de gas de síntesis, y una sección de síntesis de amoníaco.

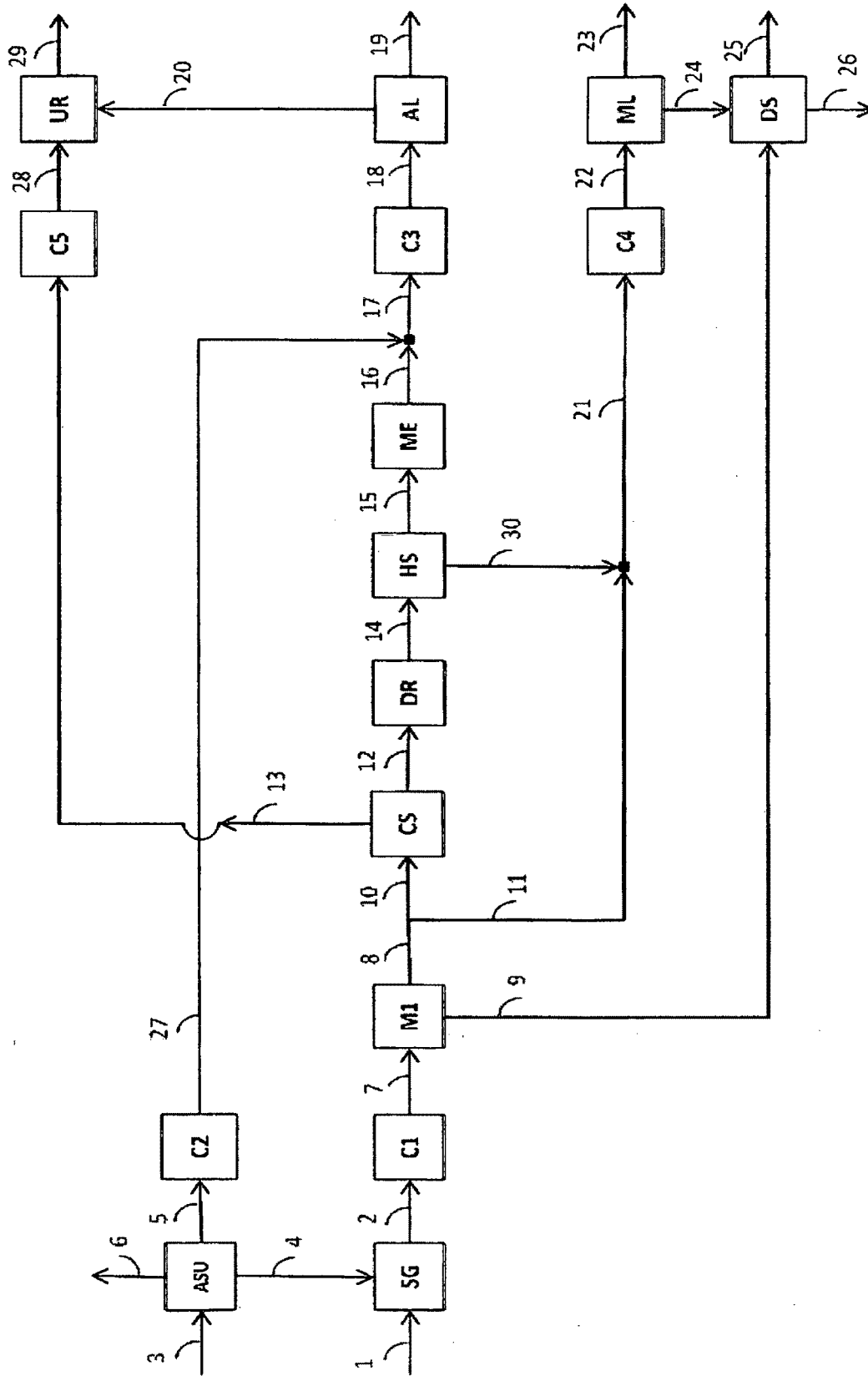


Fig-1