

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 305**

51 Int. Cl.:

D21C 11/14 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2012 PCT/FI2012/050100**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12104491**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2012 E 12742220 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2670908**

54 Título: **Método para fabricar metanol refinado a partir de condensado de la cocción de pulpa de sulfato**

30 Prioridad:

03.02.2011 FI 20115107

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

21.06.2018

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
PL 309
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**RÄSÄNEN, TIINA;
VILJAMAA, KATJA;
ISOAHO, JUKKA PEKKA;
ALÉN, RAIMO y
PAKKANEN, HANNU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 673 305 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

Método para fabricar metanol refinado a partir de condensado de la cocción de pulpa de sulfato

La presente invención se refiere a un método para fabricar metanol refinado a partir de condensado obtenido a partir de la cocción de pulpa de sulfato y que contiene contaminantes de metanol y azufre, siendo sus principales contaminantes de azufre metil mercaptano, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo.

Tradicionalmente, el metanol se ha producido mediante la destilación en seco de la madera, produciendo carbón junto con metanol. Sin embargo, este proceso de fabricación de metanol se ha vuelto redundante debido a su alto precio y bajo rendimiento.

En la actualidad, el metanol se fabrica industrialmente a partir de un gas de síntesis que consiste en monóxido de carbono e hidrógeno. La madera es una de las fuentes sugeridas de gas de síntesis, en la que la madera se gasifica con oxígeno y el gas obtenido se reforma catalíticamente y se limpia de contaminantes para producir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno adecuada para la síntesis de metanol.

En la industria forestal, el metanol presente en la madera también se libera en la cocción de pulpa de sulfato, dando como resultado el condensado, condensado a partir de los vapores de cocción. La composición principal del condensado es > 50% en peso (típicamente aproximadamente 55% en peso) de metanol, <10% en peso de etanol, <5% en peso de acetona, aproximadamente 10% en peso de contaminantes de azufre, y el resto (típicamente aproximadamente 20% en peso) es agua. Una composición típica de contaminantes de azufre es a su vez <50% en peso de metil mercaptano, <30% en peso de sulfuro de dimetilo, <20% en peso de sulfuro de hidrógeno y <10% en peso de disulfuro de dimetilo.

Un problema con respecto a la utilización viable del metanol presente en el condensado de cocción de sulfato es la separación eficaz de los compuestos de azufre del metanol. La destilación de condensados o la destilación por vapor de agua no proporciona una forma eficaz de eliminación del metanol de los contaminantes de azufre orgánicos del condensado. Los puntos de ebullición del metil mercaptano y el sulfuro de dimetilo son inferiores a los del metanol y deben separarse por destilación antes de la destilación del metanol. De lo contrario, se destilarían junto con metanol. Por otro lado, el punto de ebullición del disulfuro de dimetilo es mayor que el del metanol, por lo que queda en el residuo de destilación en la destilación de metanol. La obtención de metanol puro requeriría varios ciclos de destilación, lo que hace que el proceso de refinado sea inconveniente e ineficaz.

La publicación de patente FI 52710 describe un método para la purificación de metanol separado del condensado de la cocción de sulfato, que comprende tratar el condensado o metanol impuro con ácido sulfúrico, destilar el metanol para eliminarlo de la fase acuosa, oxidar las impurezas de azufre destiladas a la vez con peróxido de hidrógeno y finalmente separar el metanol puro con otro ciclo de destilación. Por lo tanto, la pregunta es sobre un proceso de múltiples fases, que el solicitante no considera económicamente viable.

La eliminación de azufre o compuestos de azufre de alcoholes, como metanol o etanol, se ha descrito en la publicación US 2007/0238907 A1, donde los compuestos de azufre se adsorben a la superficie de un metal o aleación metálica. Se hace referencia a hierro, cobre y zinc como metales adecuados. Sin embargo, los compuestos de azufre mencionados en la publicación son únicamente inorgánicos. Al menos como tal, no se puede esperar que el procedimiento funcione para compuestos de azufre orgánicos.

Por las razones anteriores, el condensado de cocción de sulfato se ha explotado en su mayor parte quemándolo en la producción de energía. Al ser un combustible que contiene azufre, sin embargo, ha sido problemático en términos de protección ambiental.

Es un objeto de la invención proporcionar una solución, mediante la que la eliminación de metanol de los contaminantes de azufre orgánico de bajo punto de ebullición del condensado de la cocción de sulfato y por lo tanto también la producción de metanol puro se vuelvan eficaces y económicamente viables. Por lo tanto, un objeto de la invención es permitir la utilización de condensado de la cocción de sulfato como materia prima en la producción de metanol, habiéndose considerado tal condensado hasta ahora como de bajo valor o incluso problemático. La invención se caracteriza por que el condensado se somete a un tratamiento de oxidación, en el que el metil mercaptano y el sulfuro de dimetilo, que tienen puntos de ebullición inferiores a los del metanol, se oxidan a dimetilsulfóxido y dimetilsulfona con un punto de ebullición más alto, seguido de eliminación del metanol mediante destilación o destilación por vapor de agua a partir del residuo de destilación que contiene los productos de oxidación que contienen azufre que tienen puntos de ebullición superiores a los del metanol.

La invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que es posible oxidar compuestos de azufre de bajo punto de ebullición, como el metil mercaptano ($\text{CH}_3\text{-S-H}$) y sulfuro de dimetilo ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$), en compuestos de azufre de mayor punto de ebullición sin que el metanol presente se oxide al mismo tiempo. La eliminación de metanol puede realizarse posteriormente mediante destilación o destilación por vapor de agua a partir de productos de oxidación que contienen azufre, que se dejan en el residuo de destilación. Los productos de oxidación incluyen dimetilsulfóxido ($\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$) y dimetilsulfona ($\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_3$), que se pueden aislar del residuo de destilación y de

los cuales particularmente la dimetilsulfona tiene valor como producto comercial. El último aspecto es también un factor que contribuye a la viabilidad del proceso como una forma de fabricar metanol puro.

Otro beneficio importante de la invención es evitar el uso de condensado que contiene azufre como combustible y los problemas medioambientales que resultan de ello.

5 Las reacciones de oxidación del sulfuro de dimetilo en dimetilsulfóxido o dimetilsulfona se conocen previamente como tales. La oxidación del sulfuro de dimetilo con tetróxido de nitrógeno en condiciones libres de agua es un proceso conocido para la fabricación de sulfóxido de dimetilo. La oxidación de compuestos de azufre, tales como sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano y sulfuro de dimetilo, con peróxido de hidrógeno en la purificación de aguas
10 residuales ha sido descrita en el artículo Feliers, C., Patria, L., Morvan, J., Laplanche, A., Environmental Technology, vol. 22, 2001, páginas. 1137-1146. El objetivo es reducir las molestias olorosas causadas por los compuestos de azufre. La oxidación de sulfuro de dimetilo en dimetilsulfóxido y dimetilsulfona como reacción fotoquímica atmosférica se ha descrito, entre otros, en el artículo Yin, F., Grosjean, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Journal of Atmospheric Chemistry II, 1990, págs. 365-399. Ninguna de estas publicaciones, sin embargo, describe la oxidación de compuestos de azufre orgánicos, sirviendo el metanol como medio líquido principal para la reacción. Los
15 oxidantes adecuados para un proceso de purificación de la invención son peróxidos, oxígeno, ozono, cloro, permanganato o hipoclorito, especialmente peróxido de hidrógeno.

La oxidación de los compuestos de azufre tiene lugar en la invención lo más preferiblemente en presencia de un catalizador que contiene un metal. El metal contenido en el catalizador puede ser, p. ej. Fe, Cu o Zn, y puede estar en su estado elemental o en forma de un compuesto, tal como óxido o sulfato. Después del proceso de oxidación,
20 antes de la destilación del metanol o la destilación por vapor de agua, el catalizador puede separarse de la fase líquida por filtración.

Una forma preferida de aplicar la invención es tal que el condensado se somete primero a oxidación con peróxido de hidrógeno o un oxidante adecuado similar, preferiblemente en presencia de un catalizador de compuesto metálico o metálico. El catalizador se elimina de la mezcla de reacción líquida por filtración, después de lo cual el metanol puro se separa por destilación o destilación por vapor de agua mientras que los productos de oxidación que contienen
25 azufre se dejan en el residuo de destilación. El residuo de destilación acuoso se puede explotar preferiblemente cristalizando dimetilsulfona a partir del mismo como un subproducto valioso del proceso.

En la oxidación, el sulfuro de dimetilo se oxida primero en dimetilsulfóxido, que es una reacción exotérmica rápida. Por el contrario, la oxidación de dimetilsulfóxido en la siguiente etapa en dimetilsulfona es una reacción lenta, que sin embargo se acelera sustancialmente calentando el medio de reacción. Si se inicia la separación de metanol del medio de reacción antes de que se complete la oxidación, convenientemente mientras la segunda etapa del proceso aún está en progreso, la destilación aporta calor al medio de reacción, acelerando así preferiblemente al mismo tiempo la formación de dimetilsulfona y, por lo tanto, la finalización del proceso. Por lo tanto, siempre que sea necesario, el suministro de oxidante en la mezcla de reacción también puede continuarse incluso durante el curso de
30 la destilación.

Los siguientes ejemplos de trabajo describen la oxidación del condensado de la cocción de sulfato, que es una etapa crítica del proceso. Una oxidación exitosa convierte los contaminantes de azufre de bajo punto de ebullición, metil mercaptano y sulfuro de dimetilo, en dimetilsulfóxido y adicionalmente en dimetilsulfona, por lo que el metanol puro se puede destilar o destilar por vapor de agua para eliminarlo del residuo de destilación que retiene los compuestos de azufre oxidados.
35

Ejemplo 1

Para los ensayos, con el fin de asegurar la comparabilidad de los resultados, se preparó un condensado de referencia sintético con una composición constante de metanol (67,3% en volumen), agua (19,2% en volumen), etanol (6,7% en volumen) y acetona (2,9% en volumen), así como los compuestos de azufre sulfuro de dimetilo (2,9% en volumen) y disulfuro de dimetilo (1,0% en volumen). Se midieron 25 ml de este condensado (pH 7,5) en un Erlenmeyer (100 ml), al que se añadieron luego 0,72 g de hierro metálico como catalizador y 6 ml de peróxido de hidrógeno al 30% en volumen como oxidante. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante una hora, se dejó estabilizar durante 10 minutos sin agitación y se filtró (tamaño de poro del filtro 0,45 μm) para eliminar el catalizador. Para demostrar el efecto de cristalización del producto de oxidación, el metanol de la mezcla se dejó evaporar gradualmente a temperatura ambiente a presión normal, produciendo cristales blancos, que mediante un análisis detallado de difracción de rayos X (D.E. Sands; Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 119 (1963)245, D.A. Langs, J.V. Silverton y W.M. Bright; J. Chem. Soc. D., (1970)1653) se encontró que consistía totalmente en dimetilsulfona pura. Por otro lado, el balance global de azufre basado en la medición de fluorescencia de rayos X mostró que el rendimiento total de dimetilsulfona cristalizada era aproximadamente 85% en peso calculado a partir del azufre inicial. La presencia insignificante de compuestos de azufre inorgánicos se confirmó por cromatografía iónica.
45
50
55

Ejemplo 2

La oxidación del condensado sintético se llevó a cabo como en el ejemplo 1, con la única diferencia de que el condensado no tenía adición de catalizador metálico. Incluso en este caso, se encontró que el rendimiento total de dimetilsulfona permanece en el nivel de 85% en peso.

5 **Ejemplo 3**

Las oxidaciones del condensado sintético se llevaron a cabo como en los ejemplos 1 y 2 con la diferencia de que, antes de la oxidación, se ajustó el pH del condensado con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 25% hasta el valor de 12. Incluso ahora, el rendimiento total de dimetilsulfona fue aproximadamente 85% en peso en ensayos realizados tanto con catalizadores como sin un catalizador.

10 Para simplificar la realización de ensayos de laboratorio, se ha permitido que el metanol en los ejemplos 1-3 anteriores se separe por evaporación, pero para un experto en la técnica es obvio que el metanol es igualmente eliminable por destilación o destilación por vapor de agua. Los compuestos de azufre oxidados, así como el agua presente en la mezcla de reacción, tienen todos puntos de ebullición superiores a los del metanol y permanecen en el residuo de destilación.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para fabricar metanol refinado a partir de condensado obtenido a partir de la cocción de pulpa de sulfato y que contiene contaminantes de metanol y azufre, siendo sus principales contaminantes de azufre metil mercaptano, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo, caracterizado por que el condensado se somete a un tratamiento de oxidación, en el que el metilmercaptano y el sulfuro de dimetilo, que tienen puntos de ebullición inferiores a los del metanol, se oxidan a dimetilsulfóxido y dimetilsulfona de mayor punto de ebullición, seguido de eliminación del metanol por destilación o destilación por vapor de agua del residuo de destilación que contiene los productos de oxidación que contienen azufre que tienen puntos de ebullición superiores a los del metanol.
- 10 2. Un método según se establece en la reivindicación 1, caracterizado por que el oxidante es peróxido, oxígeno, ozono, cloro, permanganato o hipoclorito, preferiblemente peróxido de hidrógeno.
3. Un método según se establece en la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la oxidación tiene lugar en presencia de un catalizador que contiene metal.
4. Un método según se establece en la reivindicación 3, caracterizado por que la destilación o destilación por vapor de agua del metanol está precedida por la eliminación del catalizador de la misma por filtración.
- 15 5. Un método según se establece en la reivindicación 3 o 4, caracterizado por que el metal contenido en el catalizador es Fe, Cu o Zn.
6. Un método según se establece en cualquiera de las reivindicaciones 3-5, caracterizado por que el catalizador tiene su metal en estado elemental o en forma de un compuesto, tal como óxido o sulfato.
- 20 7. Un método según se establece en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, durante el transcurso de la eliminación del metanol llevada a cabo por destilación o destilación por vapor de agua, al medio de reacción se suministra un oxidante, tal como peróxido de hidrógeno, oxígeno o aire, para llevar a cabo la oxidación hasta su finalización.
- 25 8. Un método según se establece en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, la fracción licuada que forma el material de partida contiene > 50% en peso de metanol, 2-10% en peso de etanol, 1-5% en peso de acetona, y 5-15% en peso de contaminantes de azufre, consistiendo el resto sustancialmente en agua.
9. Un método según se establece en la reivindicación 8, caracterizado por que los contaminantes de azufre consisten sustancialmente en metil mercaptano, sulfuro de dimetilo, sulfuro de hidrógeno y disulfuro de dimetilo.