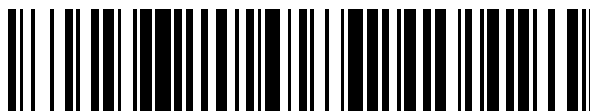


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 393**

51 Int. Cl.:

C07C 29/156 (2006.01)

C07C 31/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2012** **PCT/US2012/051712**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013** **WO13028686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2012** **E 12762714 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018** **EP 2748136**

54 Título: **Métodos y aparatos para la gestión del azufre en la síntesis catalítica de alcohol mixto**

30 Prioridad:

22.08.2011 US 201161526258 P

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

26.09.2018

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801, US

72 Inventor/es:

STITES, RONALD C.;
TIRMIZI, SHAKEEL H. y
KHARAS, KARL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 683 393 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

Métodos y aparatos para la gestión del azufre en la síntesis catalítica de alcohol mixto

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general al campo de los procesos para la conversión química de gas de síntesis en alcoholes, tales como etanol, usando catalizadores de metal sulfurado.

Antecedentes de la invención

10 El gas de síntesis (o syngas), una mezcla de hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO), es una plataforma intermedia en las industrias química y de biorrefinería. El syngas puede convertirse en alcanos, olefinas, compuestos oxigenados o alcoholes. Estos productos químicos pueden mezclarse o usarse directamente como combustible diésel, gasolina y otros combustibles líquidos. El syngas también puede quemarse directamente para producir calor y energía.

15 El syngas puede producirse, en principio, a partir de prácticamente cualquier material que contenga carbono. Los materiales carbonosos habitualmente incluyen recursos fósiles tales como el gas natural, el petróleo, el carbón y el lignito; y recursos renovables tales como la biomasa lignocelulósica y diversos materiales de desecho ricos en carbono. Se prefiere utilizar un recurso renovable para producir syngas debido a los crecientes costes económicos, ambientales y sociales asociados a los recursos fósiles.

20 Cuando se desea etanol a partir de syngas, se emplean habitualmente catalizadores de metal sulfurado, por lo general con uno o más promotores de base para aumentar la selectividad para el etanol. Durante la operación comercial, puede producirse una reducción en la concentración de azufre en la superficie del catalizador activo, provocando de este modo una pérdida en la selectividad para el etanol. En vista de este problema, se necesitan métodos para mitigar la pérdida de azufre desde los catalizadores de metal sulfurado durante la síntesis de alcohol mixto. Si es necesaria la adición de azufre, es preferible reducir o eliminar la alimentación de gas H_2S tóxico al proceso y, en su lugar, introducir compuestos de azufre en una fase líquida, mejorando la seguridad y reduciendo los costes de energía.

25 Los catalizadores de metal sulfurado tienden a producir cantidades significativas de metanol. Este metanol puede recuperarse y venderse, o puede someterse a reacciones adicionales con syngas para producir alcoholes superiores a partir del metanol.

30 Un enfoque implica separar al menos parte del metanol producido de una corriente de salida del reactor y reciclar el metanol de vuelta a la entrada del reactor. Teóricamente, todo el metanol producido podría reciclarse para que no haya producción neta de metanol (habitualmente conocido como reciclar el metanol a "extinción"). Como combustible, el metanol tiene un valor de mercado menor que el etanol; por tanto, es deseable reciclar parte o la totalidad del metanol producido, para producir en última instancia más etanol. Por otro lado, debe considerarse el destino del metanol reciclado. Es decir, los átomos de carbono del metanol reciclado deberían terminar preferentemente en los productos deseados, tales como el etanol.

35 La Solicitud de Patente de los EE.UU. N.º 12/769.850, que es del mismo solicitante que la presente solicitud, describe la desactivación experimental del catalizador asociada a la conversión de sulfuros metálicos en carburos metálicos. En un intento de imitar esta desactivación del catalizador, de manera acelerada, se desarrolló un protocolo de ensayo en el que se incluyeron grandes cantidades de metanol en las alimentaciones de syngas al catalizador. Se descubrió que el metanol puede extraer el azufre del catalizador de alcohol mixto. La adición de H_2S dio como resultado un rendimiento del catalizador duradero en condiciones de envejecimiento acelerado. El documento US 2010/280287 A1 desvela un método de producción de etanol a partir de syngas en presencia de un catalizador de metal sulfurado, en el que un compuesto de azufre se alimenta simultáneamente con el syngas al reactor de síntesis de alcohol.

45 Además de la necesidad mencionada anteriormente de mitigar la pérdida de azufre desde los catalizadores de metal sulfurados, se desea adicionalmente mantener la selectividad de la reacción para el etanol a lo largo del tiempo, cuando se recicla el metanol. Por tanto, existe una necesidad comercial de catalizadores de metal sulfurado estables y/o métodos de mejora de la estabilidad y la vida útil de estos catalizadores.

Sumario de la invención y la divulgación adicional

La presente invención proporciona un método de producción de etanol a partir de syngas, comprendiendo el método:

50 (a) alimentar syngas a un reactor de síntesis de alcohol que contiene un catalizador de metal sulfurado, en

- condiciones adecuadas para la conversión del syngas en una corriente intermedia que comprende metanol, etanol y uno o más compuestos que contienen azufre seleccionados entre polisulfuro de di-terc-butilo (DBPS) y disulfuro de dimetilo (DMDS);
- 5 (b) enviar al menos parte de la corriente intermedia a una unidad de separación, mediante lo cual al menos una porción del metanol se separa del etanol para formar una corriente de reciclaje de metanol y una corriente de producto de etanol, y en el que al menos una porción de los compuestos que contienen azufre está contenida en la corriente de reciclaje de metanol;
- 10 (c) reciclar parte o la totalidad de la corriente de reciclaje de metanol de vuelta al reactor de síntesis de alcohol para añadir azufre al catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo; en el que la corriente de reciclaje de metanol tiene una concentración de átomos de azufre de al menos 10 ppm de S; e
- (d) introducir opcionalmente uno o más compuestos de azufre adicionales seleccionados entre polisulfuro de di-terc-butilo (DBPS) y disulfuro de dimetilo (DMDS) en el reactor de síntesis de alcohol y/o en la corriente de reciclaje de metanol, para añadir azufre al catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo.
- 15 Se describen aparatos adecuados para realizar estos métodos en el presente documento. En algunas realizaciones, el catalizador de metal sulfurado es un catalizador de cobalto-molibdeno-azufre promovido por base. La unidad de separación puede incluir una o más columnas de destilación. Cuando se utiliza la destilación, se prefiere usar una columna de destilación que esté adaptada (modificada por ingeniería) para la separación tanto de metanol como de compuestos que contienen azufre.
- 20 Preferentemente, la corriente de reciclaje de metanol tiene una concentración de átomos de azufre optimizada para el grado de reciclaje del metanol de vuelta al reactor de síntesis de alcohol. La corriente de reciclaje de metanol tiene una concentración de átomos de azufre de al menos 10 ppm de S, tal como aproximadamente 50-500 ppm de S o aproximadamente 100-300 ppm de S. En ciertas realizaciones, la corriente de reciclaje de metanol tiene una concentración de átomos de azufre inferior a 200 ppm S.
- 25 En algunas realizaciones, el reciclaje de metanol con azufre y, opcionalmente, la introducción de azufre adicional retarda o elimina un mecanismo por el cual se pierde la selectividad para el etanol como resultado del reciclaje del metanol. Este mecanismo puede ser o incluir la conversión parcial del catalizador de metal sulfurado en carburos metálicos.
- 30 La presente divulgación también se refiere a concentraciones de sulfuro de hidrógeno óptimas, no evidentes, cuando se emplea H₂S como agente de sulfuración; dichas realizaciones no forman parte de la invención actualmente reivindicada. En algunas variaciones, un método de producción de etanol a partir de syngas comprende:
- (a) alimentar syngas a un reactor de síntesis de alcohol que contiene un catalizador de metal sulfurado, en condiciones adecuadas para convertir el syngas en una corriente intermedia que comprende metanol y etanol;
- 35 (b) alimentar simultáneamente sulfuro de hidrógeno con el syngas al reactor de síntesis de alcohol, para añadir azufre al catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo;
- (c) enviar al menos parte de la corriente intermedia a una unidad de separación, mediante lo cual al menos una porción del metanol se separa del etanol para formar una corriente de reciclaje de metanol y una corriente de producto de etanol; y
- (d) reciclar parte o la totalidad de la corriente de reciclaje de metanol de vuelta al reactor de síntesis de alcohol,
- 40 en el que el sulfuro de hidrógeno se alimenta en la etapa (b) a una concentración de entre aproximadamente 50 ppm de H₂S y aproximadamente 400 ppm de H₂S.
- En algunas realizaciones, el sulfuro de hidrógeno se alimenta en la etapa (b) a una concentración de entre aproximadamente 50-250 ppm de H₂S, tal como aproximadamente 75-150 ppm de H₂S o aproximadamente 90-130 ppm de H₂S. Preferentemente, el sulfuro de hidrógeno se alimenta en la etapa (b) a una concentración
- 45 optimizada para el grado de reciclaje de la corriente de reciclaje de metanol de vuelta al reactor de síntesis de alcohol. En algunas realizaciones, el sulfuro de hidrógeno se alimenta en la etapa (b) a una concentración optimizada para retardar o eliminar un mecanismo (tal como formación de carburo) mediante el cual se pierde la selectividad para el etanol como resultado del reciclaje del metanol.
- La presente divulgación incluye un método de producción de etanol a partir de syngas que no forma parte de la invención actualmente reivindicada, comprendiendo el método:
- 50 (a) alimentar syngas a un reactor de síntesis de alcohol que contiene un catalizador de metal sulfurado, en condiciones adecuadas para convertir el syngas en una corriente intermedia que comprende metanol y etanol;
- (b) alimentar simultáneamente sulfuro de hidrógeno con el syngas al reactor de síntesis de alcohol, para añadir azufre al catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo;
- 55 (c) enviar al menos parte de la corriente intermedia a una unidad de separación, mediante lo cual al menos una

porción del metanol se separa del etanol para formar una corriente de reciclaje de metanol y una corriente de producto de etanol; y

(d) reciclar parte o la totalidad de la corriente de reciclaje de metanol de vuelta al reactor de síntesis de alcohol,

en el que el sulfuro de hidrógeno se alimenta en la etapa (b) a una concentración optimizada para el grado específico del reciclaje de parte o la totalidad de la corriente de reciclaje de metanol de vuelta al reactor de síntesis de alcohol.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de bloques de ejemplo de acuerdo con algunas variaciones de la invención.

La FIG. 2 es un gráfico de la productividad de etanol frente al tiempo de acuerdo con el Ejemplo 1 del presente documento, con respecto al envejecimiento acelerado del catalizador con altas tasas de reciclaje de metanol.

La FIG. 3 es un gráfico de la selectividad para el etanol frente al tiempo de acuerdo con el Ejemplo 1 del presente documento, con respecto al envejecimiento acelerado del catalizador con altas tasas de reciclaje de metanol.

La FIG. 4 es un gráfico de la conversión de CO frente al tiempo de acuerdo con el Ejemplo 1 del presente documento, con respecto al envejecimiento acelerado del catalizador con altas tasas de reciclaje de metanol.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

La presente descripción permitirá a un experto en la materia hacer y usar la invención, y describe varias realizaciones, adaptaciones, variaciones, alternativas y usos de la invención, incluyendo lo que actualmente se cree que es el mejor modo de realizar la invención. Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que el entendido habitualmente por un experto en la materia a la que pertenece la presente invención.

A menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo al menos de la técnica analítica específica. Cualquier valor numérico contiene intrínsecamente determinados errores que son resultado necesario de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Como se usa en el presente documento, la referencia a "alcoholes mixtos" significa metanol más uno o más alcoholes seleccionados entre etanol, propanol y butanol, incluyendo todos los isómeros conocidos. Aunque se describen realizaciones preferidas en relación con altas selectividades para etanol, la invención también puede ponerse en práctica de manera que proporcione altas selectividades para propanol y/o butanol, o incluso alcoholes superiores si se desea.

La presente invención se describirá ahora con referencia a la siguiente descripción detallada, que caracteriza algunas realizaciones preferidas, pero no es de ningún modo limitante.

Con el fin de operar un proceso de síntesis de alcohol estable durante un período de tiempo comercialmente razonable, tal como en exceso de 1000 horas, la presencia de un agente sulfurante en la alimentación o en otra corriente en el reactor, es beneficiosa. Se desea que un agente sulfurante funcione durante un período de tiempo prolongado sin formación de carburos de metal de transición menos activos y menos selectivos. Además, un agente sulfurante es beneficioso para funcionar durante un período de tiempo prolongado sin deterioro de la productividad o la selectividad para el etanol.

Algunas variaciones de la invención se basan en el descubrimiento de que la reducción de la selectividad para el alcohol se relaciona con la extracción del azufre de los catalizadores de metal sulfurado. Los sulfuros metálicos, cuando se produce pérdida de azufre, pueden formar carburos metálicos. La extracción de azufre puede provocarse mediante reciclaje de metanol. Se ha demostrado a través de experimentación que la adición de compuestos de azufre sorprendentemente retarda o elimina el mecanismo por el cual se pierde la selectividad como resultado del reciclaje de metanol.

Es posible utilizar sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa (H_2S) como agente de sulfuración. Puede introducirse H_2S en una corriente de alimentación de syngas y después alimentarse a un reactor de alcohol mixto. Aunque generalmente se sabe que el H_2S puede incluirse en corrientes de alimentación para la síntesis de alcohol mixto, la técnica anterior no enseña intervalos de concentración preferidos de H_2S desde el punto de vista de la selectividad para el etanol.

Los coinventores de la presente solicitud han descubierto, mediante experimentación, que son concentraciones preferidas de H_2S al menos aproximadamente 50 ppm (en volumen) y menos de aproximadamente 400 ppm. Las concentraciones preferidas de H_2S , en diversas realizaciones, incluyen aproximadamente 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 y 150 ppm de H_2S . En otras realizaciones, las concentraciones preferidas de H_2S incluyen aproximadamente 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375 o 400 ppm de H_2S .

No existe una única concentración de H_2S óptima aplicable a todas las condiciones, como apreciará un experto en la materia. Más bien, la concentración de H_2S óptima (para maximizar el rendimiento o la selectividad para el etanol) en general dependerá de (i) los requisitos del catalizador, (ii) las condiciones del reactor y, como se ha descubierto inesperadamente en el presente documento, (iii) el grado de reciclaje del metanol.

10 Como es bien sabido, el H_2S es un gas peligroso, asociado a problemas de transporte, almacenamiento y de regulación. Por tanto, sería preferible emplear compuestos que contengan azufre en fase líquida para la sulfuración, en lugar de H_2S . Los compuestos que contienen azufre de ejemplo incluyen, pero no se limitan de ningún modo a, sulfuro de metilo, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, disulfuro de di-terc-butilo y análogos, derivados, oligómeros, polímeros, productos de reacción y combinaciones de los mismos.

15 Se sabe que los sulfuros y los disulfuros pueden formar polímeros con varios átomos de azufre y enlaces azufre-azufre. Por ejemplo, puede estar presente disulfuro de di-terc-butilo como, o caracterizado como, polisulfuro de di-terc-butilo, en el que hay átomos de azufre adicionales (tales como 1, 2, 3, 4 o más átomos de S adicionales) contenidos entre los grupos di-terc-butilo. El polisulfuro de di-terc-butilo es un compuesto de azufre preferido en ciertas realizaciones. Una fuente comercial de polisulfuro de di-terc-butilo es SulfrZol® 54 (Lubrizol).

20 En diversas realizaciones, el azufre puede introducirse mediante inyección, en forma disuelta u otra forma eficaz, de uno o más compuestos seleccionados entre azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, disulfuro de dimetilo, cualquier isómero de polisulfuro de dibutilo (tal como polisulfuro de di-terc-butilo), cualquier isómero de polisulfuro de dioctilo, polisulfuro de difenilo, polisulfuro de dicitclohexilo, metiltiol, etiltiol, cisteína, cistina, metionina, disulfuro de potasio, disulfuro de cesio y/o disulfuro de sodio. Pueden usarse diversos isómeros de estos compuestos. Por ejemplo, puede estar presente cisteína como mezclas de L-cisteína, D-cisteína o D,L-cisteína.

De acuerdo con la invención actualmente reivindicada, la corriente intermedia como se define en la etapa (a) de la reivindicación 1 comprende uno o más compuestos que contienen azufre seleccionados entre polisulfuro de di-terc-butilo (DBPS) y disulfuro de dimetilo (DMDS).

30 Con el fin de añadir azufre fresco al reactor, puede disolverse uno o más de estos compuestos que contienen azufre en, por ejemplo, tolueno u otros disolventes orgánicos. Para los disulfuros de potasio, sodio o cesio, pueden seleccionarse disolventes eficaces entre alcoholes, polietilenglicoles de cadena corta, acetonitrilo, DMF, DMSO o THF, por ejemplo.

35 Es necesario que los compuestos de sulfuración eficaces sean capaces de depositar átomos de azufre o especies que contienen azufre, sobre una superficie de un catalizador de alcohol mixto. Cuando se emplea un compuesto de azufre líquido, preferentemente el rendimiento del catalizador es sustancialmente similar al rendimiento del catalizador cuando H_2S es el agente de sulfuración. Rendimiento "sustancialmente similar" significa una distribución de producto similar en una conversión de carbono similar.

40 Sin limitarse a ninguna teoría particular, se cree que algunos compuestos de sulfuración son capaces de convertirse (en cierta medida) en H_2S en las condiciones del reactor. Después, la generación *in situ* de H_2S permite la deposición de azufre sobre la superficie del catalizador, de la misma manera o similar a cuando H_2S se alimenta directamente al reactor. El mecanismo detallado puede o no implicar H_2S molecular en la fase de vapor. Es decir, puede estar implicado sulfuro de hidrógeno adsorbido u otras especies de superficie (tales como HS^- o $\text{HS}^\cdot$) en el proceso para depositar azufre sobre el catalizador de alcohol mixto.

45 Los productos de reacción de compuestos de azufre pueden incluir no solo H_2S , sino también otros compuestos de azufre ligeros, tales como sulfuro de carbonilo (COS) y metantioil (CH_3SH). Los productos de reacción pueden formarse en el reactor de alcohol mixto o en cualquier punto corriente abajo, incluso durante la destilación y el reciclaje. En algunas realizaciones, se cree que los productos de reacción que contienen azufre son más eficaces para la sulfuración que los compuestos de azufre iniciales. Sin limitarse a ninguna hipótesis, los productos de reacción que son compuestos de azufre más ligeros pueden ser más eficaces por razones químicas (p. ej., cinética de sulfuración más rápida) o por razones físicas (por ejemplo, mayores tasas de transferencia de masa a la superficie).

De acuerdo con la presente invención, uno o más compuestos de azufre (y/o sus productos de reacción) se reciclan desde una corriente de producto de alcohol mixto al reactor catalítico. Puede emplearse destilación para retirar una

porción o la totalidad del metanol y una parte o la totalidad de los compuestos que contienen azufre de la corriente de alcohol mixto para reciclar. Pueden emplearse otros medios de separación, como se apreciará. Cuando la separación se basa en las diferencias de volatilidad, se prefiere que el compuesto de azufre seleccionado tenga una volatilidad similar a la volatilidad del metanol. Una ventaja de la destilación es que puede usarse la misma o las mismas columnas de destilación utilizadas para la retirada y el reciclaje de metanol para la retirada y el reciclaje de compuestos de azufre.

Además del reciclaje de azufre, pueden añadirse compuestos ligeros que contienen azufre (tales como disulfuro de dimetilo) a la corriente de reciclaje de metanol. Esta adición de azufre puede mantener el inventario de azufre necesario para conservar la selectividad del catalizador, en algunas realizaciones. La cantidad de azufre fresco con respecto al azufre de reciclaje puede variar, dependiendo de los requisitos de azufre del catalizador, las condiciones del proceso, las alteraciones del proceso, las metodologías de control, etc. En realizaciones preferidas, la cantidad de azufre fresco necesaria se reduce reciclando compuestos de azufre de la corriente de producto.

Cuando se emplean compuestos de azufre distintos de H_2S , la concentración óptima generalmente dependerá de (i) los requisitos del catalizador, (ii) las condiciones del reactor y, como se ha descubierto en el presente documento, (iii) el grado de reciclaje del metanol. Las concentraciones preferidas de los compuestos de azufre, basadas en un átomo de S, incluyen aproximadamente 50 ppm de S, 75 ppm de S, 100 ppm de S, 125 ppm de S, 150 ppm de S, 175 ppm de S, 200 ppm de S o más.

En algunas realizaciones, un compuesto de azufre seleccionado puede ser relativamente inerte, pero pueden emplearse altas relaciones de reciclaje de manera que el compuesto de azufre (y/o sus productos de reacción) alcance una concentración en estado estacionario suficiente para una sulfuración eficaz. En algunas de estas realizaciones particulares, el compuesto de azufre seleccionado es sulfuro de dimetilo.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de bloques de ejemplo que ilustra algunas variaciones de la invención. En la FIG. 1, el syngas pasa sobre un catalizador sulfurado en un reactor para producir alcoholes mixtos, que después se alimentan a una unidad de destilación. Se recupera una corriente que incluye metanol y compuestos de azufre, tal como en la destilación superior o en una extracción lateral. Esta corriente se recicla de vuelta al reactor, opcionalmente con azufre adicional introducido en la corriente de reciclaje o directamente al reactor.

Cuando se emplea destilación, como en la FIG. 1, puede incluir una o más columnas, dependiendo de los factores globales de separación y coste deseados. Las columnas pueden diseñarse con cualquier configuración de columna de destilación conocida, incluyendo columnas empaquetadas, bandejas de burbujas, bandejas de tamizado, etc. Un experto en la materia puede realizar simulaciones de procesos para predecir las separaciones y estimar el número de etapas de equilibrio y reales necesarias.

Las simulaciones de procesos también pueden predecir las divisiones de los compuestos que contienen azufre. Se ha descubierto, basándose en simulaciones, que varios compuestos de azufre ligero se dividen preferentemente con metanol en una separación de alcohol mixto.

El proceso de FIG. 1 permite una gran flexibilidad en la cantidad de azufre que se devuelve al reactor. Se puede introducir azufre adicional con la corriente de reciclaje, si la recuperación de azufre en la destilación es insuficiente o si hay otras pérdidas de azufre. Por otro lado, si no se desea reciclar todo el azufre, entonces una parte de la corriente de metanol no se devuelve al reactor. Esta realización puede ser útil, por ejemplo, en la puesta en marcha o durante otras operaciones transitorias en las que la demanda de azufre puede ser menor. En ciertas realizaciones, todo el azufre contenido en la corriente de metanol se recicla, pero no se introduce azufre adicional. En algunas realizaciones, la cantidad de azufre que se recicla con metanol es suficiente para superar cualquier extracción acelerada de azufre del catalizador debido a metanol.

Existen varias formas directas de analizar el nivel de sulfuración del catalizador y después ajustar la cantidad de azufre que vuelve al reactor. En algunas realizaciones, el contenido de azufre puede medirse en el efluente del reactor o en una o más corrientes de salida de destilación. El contenido de azufre puede medirse en el producto de interés, por ejemplo, etanol.

También existen varios medios indirectos para analizar la sulfuración del catalizador, basados en el rendimiento del proceso. En algunas realizaciones, la selectividad o productividad del etanol (u otro producto) se mide dinámicamente y, basándose en esas mediciones, se introduce más o menos azufre. Preferentemente, reciclar el metanol con azufre puede conservar la selectividad del catalizador para etanol. En algunas realizaciones, las mediciones se basan en la premisa de que, si el catalizador no está suficientemente sulfurado, los carburos pueden formar y ajustar la selectividad del carbono hacia el metano. También se esperaría una reducción de la conversión de CO como resultado de la conversión de sulfuro en carburo.

En algunas realizaciones con catalizadores de Co/Mo/S, el azufre se recicla (opcionalmente con azufre adicional

- inyectado) para controlar la relación molar S:Co a entre aproximadamente 1,2 y aproximadamente 2 o más, hasta aproximadamente 4. Además de las técnicas descritas. anteriormente, las muestras de catalizador pueden analizarse ocasionalmente para medir S:Co y, si es necesario, puede introducirse azufre adicional. Como alternativa, pueden realizarse experimentos por separado para establecer que es necesario azufre adicional en ciertos momentos o como una inyección continua en cantidades prescritas, o algún otro programa, con el fin de controlar (mantener) la relación de S:Co.
- 5
- Durante la conversión de syngas en alcoholes sobre catalizadores de alcohol mixto, el mecanismo para el crecimiento de la cadena puede implicar ácidos orgánicos como productos intermedios. Un posible mecanismo para el crecimiento de la cadena es la inserción de CO en el enlace C-O de un alcohol. Sin limitarse a ninguna hipótesis particular, se cree que en ciertas condiciones un ácido adsorbido se reduce al alcohol normal correspondiente, que puede progresar a través de la reducción catalizada por base de enlaces C=O por sulfuros. Un catalizador sulfurado reductor puede estar implicado directa o indirectamente. Los metales pueden reaccionar directamente en su estado reducido o pueden liberar azufre para conseguir la reducción. Tras la reducción, un grupo C=O se reemplaza por un grupo CH₂.
- 10
- Se puede emplear cualquier catalizador de alcohol mixto sulfurado en la presente invención. En algunas realizaciones, un catalizador sulfurado de alcohol mixto comprende cobalto, molibdeno y azufre. Algunas realizaciones usan una o más composiciones de catalizador descritas en la Patente de los EE.UU. N.º 7.923.405, expedida el 12 de abril de 2011 o la Solicitud de Patente de los EE.UU. N.º 12/769.850, presentada el 29 de abril de 2010.
- 15
- El catalizador de alcohol mixto sulfurado puede ser promovido por base. Los promotores de base pueden potenciar la producción de alcoholes a partir de syngas. Por "promotor de base" se entiende uno o más metales que promueven la producción de alcoholes. Los promotores de base pueden estar presentes en forma libre o combinada. El promotor de base puede estar presente como un metal, óxido, carbonato, hidróxido, sulfuro, como una sal, en un compuesto con otro componente o alguna combinación de los anteriores.
- 20
- El catalizador puede tomar la forma de un polvo, microgránulos, gránulos, perlas, extruidos, etc. Algunas realizaciones se benefician de tamaños de partícula pequeños (área superficial mayor) en el catalizador a granel. Algunas realizaciones se benefician de la presencia de poros o canales relativamente grandes en el catalizador a granel. En algunas realizaciones, las partículas de catalizador están presentes en una suspensión u otra fase homogénea.
- 25
- Cuando se emplea opcionalmente un soporte de catalizador, el soporte puede adoptar cualquier forma física tal como microgránulos, esferas, canales monolíticos, películas, etc. Los soportes pueden coprecipitarse con especies metálicas activas; o el soporte puede tratarse con la especie metálica catalítica y después usarse tal cual o conformarse en las formas mencionadas anteriormente; o el soporte puede conformarse en las formas mencionadas anteriormente y después tratarse con la especie catalítica. En realizaciones de la invención que emplean un soporte de catalizador, el soporte es preferentemente (pero no necesariamente) un material rico en carbono con un gran volumen de mesoporos y además es, preferentemente, altamente resistente a la atrición.
- 30
- En algunas realizaciones, las condiciones eficaces para la producción de alcoholes a partir de syngas incluyen una relación molar de hidrógeno/monóxido de carbono (H₂/CO) de alimentación de aproximadamente 0,2-4,0, preferentemente de aproximadamente 0,5-2,0 y más preferentemente de aproximadamente 0,5-1,5. Estas relaciones son indicativas de ciertas realizaciones y no son limitantes. Es posible operar a relaciones de H₂/CO de alimentación inferiores a 0,2 y superiores a 4, incluyendo 5, 10 o incluso mayores. Es bien sabido que pueden obtenerse relaciones de H₂/CO elevadas con una reforma de vapor y/o un cambio de agua-gas exhaustivos en operaciones anteriores al reactor de syngas a alcohol.
- 35
- En realizaciones en las que se desean relaciones de H₂/CO cercanas a 1:1 para la síntesis de alcohol, puede utilizarse la oxidación parcial de la materia prima carbonosa. En ausencia de otras reacciones, la oxidación parcial tiende a producir relaciones de H₂/CO cercanas a la unidad, dependiendo de la composición de la materia prima.
- 40
- Cuando, como en ciertas realizaciones, se desean relaciones de H₂/CO relativamente bajas, puede utilizarse la reacción inversa de cambio de agua-gas (H₂ + CO₂ → H₂O + CO) para consumir hidrógeno y, por tanto, disminuir H₂/CO. En algunas realizaciones, el CO₂ producido durante la síntesis de alcohol o en otro lugar, puede reciclarse al reformador para disminuir la relación de H₂/CO que entra el reactor de síntesis de alcohol. Pueden tomarse otros enfoques de química y separación para ajustar las relaciones de H₂/CO antes de convertir el syngas en alcoholes, como se apreciará. Por ejemplo, se sabe que ciertos sistemas de membranas comerciales son capaces de separar selectivamente H₂ de syngas, reduciendo de este modo la relación de H₂/CO.
- 45
- En algunas realizaciones, las condiciones eficaces para producir alcoholes a partir de syngas incluyen temperaturas del reactor de aproximadamente 200-400 °C, preferentemente de aproximadamente 250-350 °C; y presiones del
- 50
- 55

reactor de aproximadamente 20-507 bar (20-500 atm (2,03-50,66 MPa)), preferentemente de aproximadamente 51-203 bar (50-200 atm (5,07-20,26 MPa)) o más. En general, la productividad aumenta al aumentar la presión del reactor. Pueden emplearse temperaturas y presiones fuera de estos intervalos. En algunas realizaciones, las condiciones eficaces para producir alcoholes a partir de syngas incluyen tiempos de residencia promedio en el reactor de aproximadamente 0,1-10 segundos, preferentemente de aproximadamente 0,5-2 segundos.

En general, la selección específica de configuración del catalizador (geometría), relación H_2/CO , temperatura, presión, tiempo de residencia (o velocidad de alimentación) y otros parámetros de ingeniería de reactores se seleccionarán para proporcionar un proceso económico. Estos parámetros no se consideran críticos para la presente invención. Está dentro de la experiencia de un experto en la materia, habiendo leído la presente divulgación, experimentar con diferentes configuraciones y condiciones del reactor para optimizar la selectividad para el etanol u otro producto.

En algunas realizaciones preferidas, la selectividad para el etanol es mayor, preferentemente sustancialmente mayor, que la selectividad para el metanol. La corriente de producto desde el reactor puede incluir alcoholes C_{3+} , así como compuestos oxigenados no alcohólicos tales como aldehídos, ésteres, ácidos carboxílicos y cetonas. Estos otros compuestos oxigenados pueden incluir, por ejemplo, acetona, 2-butanona, acetato de metilo, acetato de etilo, formiato de metilo, formiato de etilo, ácido acético, ácido propanoico y ácido butírico.

En este ejemplo, se evalúa un catalizador de alcohol mixto de Co/Mo/S/K durante más de 100 horas, incluyendo un envejecimiento acelerado de aproximadamente 50 h al final de la operación. Los agentes sulfurantes sometidos a ensayo incluyen H_2S a 400 ppm y 110 ppm, DBPS a 175 ppm de equivalente de S y DMDS a 108 ppm de equivalente de S.

Se muestran datos experimentales en las FIG. 2-4. Una observación es que H_2S 400 ppm es inferior a H_2S 110 ppm, para la productividad de etanol (FIG. 2), la selectividad para el etanol (FIG. 3) y la conversión de CO (FIG. 4). El rendimiento es comparable con DBPS o DMDS inicialmente. Parece haber una reducción en la productividad y selectividad para el etanol con DMDS en función del tiempo de envejecimiento acelerado. La razón puede deberse a que se introdujo DMDS a 108 ppm de S, en comparación con 175 ppm de S para DBPS.

En la presente descripción detallada, se ha hecho referencia a múltiples realizaciones de la invención y a ejemplos no limitantes con respecto a cómo puede entenderse y ponerse en práctica la invención. Pueden utilizarse otras realizaciones que no proporcionen todas las características y ventajas establecidas en el presente documento, sin apartarse del alcance de la invención. La presente invención incorpora la experimentación y la optimización habituales de los métodos descritos en el presente documento. Dichas modificaciones y variaciones se consideran dentro del alcance de la invención definida por las reivindicaciones adjuntas.

Cuando los métodos y etapas descritos anteriormente indican determinados eventos que se producen en determinado orden, los expertos en la materia reconocerán que el orden de determinadas etapas puede modificarse y que dichas modificaciones están de acuerdo con las variaciones de la invención. Adicionalmente, las etapas pueden realizarse simultáneamente en un proceso paralelo cuando sea posible, así como también pueden realizarse secuencialmente.

La invención solo estará limitada por lo que se reivindica.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de etanol a partir de syngas, comprendiendo dicho método:

(a) alimentar syngas a un reactor de síntesis de alcohol que contiene un catalizador de metal sulfurado, en condiciones adecuadas para la conversión de dicho syngas en una corriente intermedia que comprende metanol, etanol y uno o más compuestos que contienen azufre seleccionados entre polisulfuro de di-terc-butilo (DBPS) y disulfuro de dimetilo (DMDS);

(b) enviar al menos parte de dicha corriente intermedia a una unidad de separación, mediante lo cual al menos una porción de dicho metanol se separa de dicho etanol para formar una corriente de reciclaje de metanol y una corriente de producto de etanol, y en el que al menos una porción de dichos compuestos que contienen azufre está contenida en dicha corriente de reciclaje de metanol;

(c) reciclar parte o la totalidad de dicha corriente de reciclaje de metanol de vuelta a dicho reactor de síntesis de alcohol para añadir azufre a dicho catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo; en el que dicha corriente de reciclaje de metanol tiene una concentración de átomos de azufre de al menos 10 ppm de S; e

(d) introducir opcionalmente uno o más compuestos de azufre adicionales seleccionados entre polisulfuro de di-terc-butilo (DBPS) y disulfuro de dimetilo (DMDS) en dicho reactor de síntesis de alcohol y/o en dicha corriente de reciclaje de metanol, para añadir azufre a dicho catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de metal sulfurado es un catalizador de cobalto-molibdeno-azufre promovido por base.

3. El método de la reivindicación 1, en el que dicha unidad de separación incluye una o más columnas de destilación.

4. El método de la reivindicación 3, en el que una de dichas columnas de destilación está adaptada para la separación tanto de metanol como de compuestos que contienen azufre.

5. El método de la reivindicación 1, que comprende introducir uno o más de dichos compuestos de azufre adicionales dentro de dicho reactor de síntesis de alcohol para añadir azufre a dicho catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo.

6. El método de la reivindicación 1, que comprende introducir uno o más de dichos compuestos de azufre adicionales dentro de dicha corriente de reciclaje de metanol para añadir azufre a dicho catalizador de metal sulfurado o reducir la pérdida de azufre desde el mismo.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha corriente de reciclaje de metanol tiene una concentración de átomos de azufre de entre 50 ppm de S y 500 ppm de S, más preferentemente de entre 100 ppm de S y 300 ppm de S y aún más preferentemente de menos de 200 ppm de S.

