

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 024**

51 Int. Cl.:

C07C 29/151 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2016 PCT/EP2016/060404**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16180812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2016 E 16721188 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3294699**

54 Título: **Un método novedoso para la síntesis de metanol**

30 Prioridad:

11.05.2015 DK 201500280

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

29.10.2019

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**DAHL, PER JUUL;
MODARRESI, HASSAN y
THORHAUGE, MAX**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 729 024 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

Un método novedoso para la síntesis de metanol

5 La presente invención se refiere a un método novedoso para la síntesis de metanol. Más específicamente, la invención se refiere a un tratamiento novedoso del gas de composición usado en el ciclo de síntesis de metanol.

10 El metanol se sintetiza a partir de gas de síntesis, que consiste en H₂ y óxidos de carbono, es decir, CO y CO₂. La conversión a partir de gas sintético puede formularse como una hidrogenación de monóxido de carbono o dióxido de carbono, acompañada por la reacción de desplazamiento inverso, y puede resumirse por la siguiente secuencia de reacción:



20 La conversión se realiza sobre un catalizador, que es muy a menudo un catalizador de cobre-óxido de cinc en un soporte de alúmina. Los ejemplos de este catalizador incluyen los catalizadores del solicitante MK-121 y MK-151 FENCE™.

La producción de metanol requiere teóricamente un gas de síntesis (gas sintético) con un módulo M igual a 2. El módulo M se define como

$$M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2).$$

25 Un gas sintético típicamente contiene también compuestos inertes, el módulo óptimo puede llegar a ser ligeramente mayor de 2, típicamente 2,05, lo que permite la purga de los compuestos inertes que también provocarán inevitablemente la purga de los reactivos H₂, CO y CO₂. Para un gas sintético con un módulo menor del módulo óptimo como se define anteriormente, hay óxidos de carbono excedentes presentes, y el módulo debe ajustarse al nivel requerido, por ejemplo, mediante la recuperación de H₂ de la corriente de purga y el reciclado del H₂ recuperado a la sección de síntesis. En procesos conocidos esto se hace recuperando H₂ de la purga en una unidad de separación, por ejemplo, una unidad PSA o una unidad de membrana, que produce un gas enriquecido de H₂ para reciclado y un gas residual reducido en H₂.

35 En un proceso de producción de metanol típico, el gas de composición se mezcla con gas de reciclado rico en H₂ y se pasa al reactor de síntesis, opcionalmente mediante un protector de azufre si el gas de composición contiene suficiente azufre para afectar a la vida del catalizador de síntesis de metanol. Después de mezclar el gas de composición con el gas de reciclado, el gas combinado se envía al reactor de metanol, en que el hidrógeno y los óxidos de carbono reaccionan para formar metanol como se muestra en la secuencia de reacción anterior.

40 Hasta ahora ha sido práctica normal añadir CO₂ al gas de composición en el ciclo de síntesis de metanol para mantener una selectividad suficiente del catalizador de síntesis de metanol. Esto es porque, en general, la selectividad del catalizador de síntesis de metanol disminuye cuando funciona a relaciones demasiado elevadas de CO/CO₂, lo que puede compensarse aumentando el contenido de CO₂ en el gas de composición.

45 Sin embargo, esta adición de CO₂ al gas de composición puede ser un problema, especialmente en plantas de metanol basadas en carbón, porque el CO₂ normalmente se originará a partir de una etapa de retirada de CO₂, donde el CO₂ resultante se recibe a presión ambiental. Además, este CO₂ normalmente estará contaminado con azufre.

50 Ahora resulta sorprendente que el problema mencionado anteriormente pueda resolverse añadiendo agua al gas de composición en lugar de CO₂.

55 Varios documentos de la técnica anterior se refieren a la síntesis de metanol. Por tanto, el documento EP 1080059 B1 describe un proceso en el que se sintetiza metanol en un ciclo de síntesis en al menos dos fases de síntesis a partir de un gas de síntesis que comprende hidrógeno y óxidos de carbono. Con dicho proceso, puede evitarse el problema de usar una etapa de síntesis preliminar o funcionar a bajas relaciones de circulación, que da lugar a presiones parciales relativamente altas, que a su vez da lugar a una reacción excesiva y producción de calor en el lecho del catalizador.

60 El uso de más de un reactor de metanol se describe en el documento US 2010/0160694 A1, que se refiere a un proceso para la síntesis de metanol, que comprende pasar una mezcla de gas sintético que comprende un gas de ciclo y un gas de composición a través de un primer reactor de síntesis que contiene un catalizador de síntesis de metanol para formar un gas mezclado que contiene metanol, enfriar dicho gas mezclado que contiene metanol y pasarlo a través de un segundo reactor de síntesis que contiene un catalizador de síntesis de metanol, donde se sintetiza metanol adicional para formar una corriente gaseosa de producto. Esta corriente gaseosa de producto se enfría para condensar el metanol, y el gas sin reaccionar se devuelve como gas de ciclo a dicho primer reactor de síntesis. Esta configuración incluye el uso de una combinación de un conversor que genera vapor (SRC) refrigerado por agua en ebullición a presión como el primer reactor de metanol y un conversor refrigerado de tubo (TCC) como el segundo reactor de metanol.

El uso de más de un reactor de metanol también se divulga en el documento US 8629190 B2. El gas de síntesis se pasa a través de un primer reactor, preferiblemente enfriado con agua, en que una parte de los óxidos de carbono en el gas se convierte catalíticamente en metanol, y la mezcla resultante del gas de síntesis y el vapor de metanol se suministra a un segundo reactor, preferiblemente enfriado con gas en serie con el primer reactor. En dicho segundo reactor, una parte adicional de los óxidos de carbono se convierte en metanol. La mezcla extraída del primer reactor se guía a través de un intercambiador de calor de gas/gas en que la mezcla se enfría hasta una temperatura por debajo de su punto de rocío. Posteriormente, el metanol se separa de la corriente gaseosa y se extrae, mientras que la corriente de gas restante se suministra al segundo reactor.

El documento US 2009/0018220 A1 describe un proceso para sintetizar metanol, en el que se combina un gas de composición con un número estequiométrico o módulo M ($M = ([H_2-CO_2])/([CO_2]+[CO])$) de menos de 2,0, preferiblemente menos de 1,8, con gas de síntesis sin reaccionar para formar una mezcla gaseosa, que se usa para producir metanol en un único reactor de síntesis. El gas de composición se obtiene volviendo a formar una materia básica de hidrocarburo, tal como metano o gas natural, y retirando el agua de la mezcla de gas reformada resultante.

El documento US 5079267 y el documento US 5266281 describen ambos un proceso para la producción de metanol a partir del gas de síntesis producido en un reformador de vapor. El gas de síntesis se enfría seguido por la retirada de CO_2 y H_2O del gas. El H_2O se retira para obtener un nivel residual de H_2O de 10 ppm o inferior, y el CO_2 se retira para obtener un nivel residual de CO_2 de 500 ppm, preferiblemente 100 ppm o inferior. El gas de síntesis experimenta ajuste estequiométrico de H_2/CO antes de enviarlo al reactor de síntesis de metanol.

Finalmente, el documento US 7019039 describe un proceso de alta eficacia para producir metanol a partir de gas de síntesis, en el que el número estequiométrico o módulo $M = ([H_2-CO_2])/([CO_2]+[CO])$ del gas de composición se ha aumentado hasta aproximadamente 2,05 rechazando el CO_2 de la mezcla gaseosa en una serie de reactores de un pase.

En ninguno de los documentos de la técnica anterior se sugiere la posibilidad de reemplazar la adición de CO_2 para el gas de composición con una adición de agua.

Por tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de metanol a partir de gas de síntesis, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

- proporcionar un gas de composición que contiene hidrógeno y monóxido de carbono, en que el contenido de dióxido de carbono es de menos de un 0,1 % en moles,

- mezclar el gas de composición con un gas de reciclado rico en hidrógeno y pasar la mezcla gaseosa a un reactor de síntesis de metanol, opcionalmente mediante un protector de azufre, y

- someter el efluente del reactor de síntesis a una etapa de separación, proporcionando de este modo metanol en bruto y el gas de ciclado rico en hidrógeno,

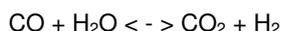
en el que la adición habitual de dióxido de carbono al gas de composición se reemplaza por la adición de agua en una cantidad para obtener un contenido de agua de un 0,1 a un 5 % en moles en el gas de composición.

La cantidad de agua añadida corresponde preferiblemente a un contenido de un 0,5 a un 2,5 % en moles, mucho más preferiblemente de un 0,8 a un 1,2 % en moles en el gas de composición.

Añadiendo agua al gas de composición en lugar de añadir dióxido de carbono, la compresión por lo demás necesaria de CO_2 se omite y, por tanto, se ahorra el compresor de CO_2 en beneficio de la economía del proceso.

Al mismo tiempo, la cantidad de azufre venenoso en el gas de composición se reduce notablemente.

La presencia de suficiente CO_2 en el gas de composición aún es necesaria. La mejora sobre la técnica anterior recae en el hecho de que la adición de agua asegurará suficiente CO_2 para la síntesis de metanol mediante la reacción de desplazamiento



A continuación, se describirá adicionalmente la invención con referencia a la figura adjunta, que es ejemplar y no debe interpretarse como limitante de la invención.

La figura muestra una planta que puede usarse de acuerdo con la presente invención. El gas de composición, al que se ha añadido agua, se mezcla con gas de reciclado rico en H_2 y se pasa al reactor de metanol. Desde este reactor, se extrae una corriente de producto y una corriente de purga. La corriente de purga se calienta en un precalentador y se mezcla con la corriente del proceso para obtener una corriente mezclada, que se pasa a una unidad de conversión de desplazamiento, donde el vapor y el CO reaccionan con H_2 y CO_2 . El gas reaccionado se enfría hasta por debajo de su punto de rocío en un enfriador. La corriente enfriada se pasa a un separador de condensado del

proceso, y la corriente de vapor desde el separador de condensado se pasa a una unidad de recuperación de hidrógeno. Desde esta unidad se extrae una corriente enriquecida en hidrógeno y una corriente de gas residual reducida en hidrógeno. El gas enriquecido en hidrógeno puede comprimirse en un compresor de reciclado para formar la corriente de reciclado enriquecida en hidrógeno, que se añade al gas de composición como se describe anteriormente.

La invención se ilustra adicionalmente en los ejemplos 1-4, siguientes. Los ejemplos ilustran cuatro casos diferentes con bajada de presión del convertor constante y diversas composiciones del gas de composición (MUG), viz.

- Caso 1: Sin CO₂; sin H₂O en MUG
- Caso 2: 1 % en moles de CO₂; sin H₂O en MUG
- Caso 3: Sin CO₂; 1 % en moles de H₂O en MUG
- Caso 4: Sin CO₂; 2 % en moles de H₂O en MUG

La eficacia del ciclo de carbono enumerada en los ejemplos es una medida directa de la eficacia de síntesis de metanol.

En el caso 1, la eficacia del ciclo de carbono es significativamente inferior que en los casos 2 a 4. Esto ilustra la necesidad de la presencia de CO₂ o un generador de CO₂ en el gas de composición.

Los casos 2 a 4 ilustran que el CO₂ en el gas de composición puede remplazarse por H₂O ya que es posible obtener eficacias del ciclo de carbono similares.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra el impacto de la composición de MUG sobre el rendimiento del ciclo de síntesis en el caso básico: 29 % de CO, 67 % de H₂, 3 % de N₂ y 1 % de CH₄; sin CO₂ y sin H₂O en el MUG.

Se encontraron los siguientes resultados:

Relación de reciclado	2,799
Producción de vapor	3,535 kg/h
Producción de MeOH en BWR	272,795 MTPD
Producción de MeOH en LPS	163,873 MTPD
Producción de MeOH en HPS	178,042 MTPD
Contenido de agua en MeOH en bruto	0,82 % en peso
Eficacia del ciclo de carbono	11,33 %
Eficacia del reactor de BWR de carbono	5,07 %
MUG	1,454 Nm ³ /h
Reciclado	4,069 Nm ³ /h
Emisión	80,410 Nm ³ /h
Purga	1,281 Nm ³ /h
Purga total	1,282 Nm ³ /h

Las composiciones gaseosas, medidas como composición de gas de reciclado (RGC), la composición de gas de entrada del convertor (CIGC) y la composición del gas de salida del convertor (COGC) fueron las siguientes:

	RGC	CIGC	COGC
H ₂ , % en moles	66,69	66,77	66,06
CO, % en moles	28,04	28,29	27,78
CO ₂ , % en moles	0,126	0,093	0,13
N ₂ , % en moles	3,400	3,295	3,37
CH ₄ , % en moles	1,132	1,097	1,12

Datos para el reactor de agua en ebullición (BWR):

Rendimiento de espacio-tiempo, kg de MeOH/kg de catalizador/h	0,210
Presión del lecho de entrada de BWR, kg/cm ² · g	81,475
Presión del lecho de salida de BWR, kg/cm ² · g	79,475
Bajada de presión, kg/cm ²	2,00
Número de tubos	4405
Masa de catalizador total, kg	5,412
Utilización de BWR, MW	2,449

Temperaturas:

Temperatura de BWR, °C	230
Temperatura aproximada para el equilibrio de MeOH, °C	179,35
Temperatura de entrada de BWR, °C	208,00
Temperatura de salida de BWR, °C	233,55
Temperatura máxima del catalizador (punto caliente), °C	233,91

Ejemplo 2

5 Este ejemplo muestra el impacto de la composición de MUG sobre el rendimiento del ciclo de síntesis en el caso 2: 1 % en moles de CO₂ y sin H₂O en el MUG.

10 Se encontraron los siguientes resultados:

Relación de reciclado	2,987
Producción de vapor	6,123 kg/h
Producción de MeOH en BWR	1,479 MTPD
Producción de MeOH en LPS	1,383 MTPD
Producción de MeOH en HPS	1,426 MTPD
Contenido de agua en MeOH en bruto	1,525 % en peso
Eficacia del ciclo de carbono	95,58 %
Eficacia del reactor de BWR de carbono	62,62 %
MUG	1,454 Nm ³ /h
Reciclado	4,342 Nm ³ /h
Emisión	654,137 Nm ³ /h
Purga	2,176 Nm ³ /h
Purga total	2,241 Nm ³ /h

Las composiciones gaseosas, medidas como (RGC), (CIGC) y (COGC) fueron las siguientes:

	RGC	CIGC	COGC
H ₂ , % en moles	67,86	67,65	62,16
CO, % en moles	4,952	10,73	4,54
CO ₂ , % en moles	1,191	1,143	1,12
N ₂ , % en moles	19,334	15,237	17,72
CH ₄ , % en moles	6,044	4,779	5,56

15 Datos para el reactor de agua en ebullición (BWR):

Rendimiento de espacio-tiempo, kg de MeOH/kg de catalizador/h	1,139
Presión del lecho de entrada de BWR, kg/cm ² · g	81,475
Presión del lecho de salida de BWR, kg/cm ² · g	79,475
Bajada de presión, kg/cm ²	2,00
Número de tubos	4405
Masa de catalizador total, kg	5,412
Utilización de BWR, MW	42,449

Temperaturas:

Temperatura de BWR, °C	230
Temperatura aproximada para el equilibrio de MeOH, °C	49,67
Temperatura de entrada de BWR, °C	208,00
Temperatura de salida de BWR, °C	240,95
Temperatura máxima del catalizador (punto caliente), °C	247,85

20 Ejemplo 3

Este ejemplo muestra el impacto de la composición de MUG sobre el rendimiento del ciclo de síntesis en el caso 3: Sin CO₂ y 1 % en moles de H₂O en el MUG.

25 Se encontraron los siguientes resultados:

ES 2 729 024 T3

Relación de reciclado	3,175
Producción de vapor	5,886 kg/h
Producción de MeOH en BWR	1,429 MTPD
Producción de MeOH en LPS	1,326 MTPD
Producción de MeOH en HPS	1,366 MTPD
Contenido de agua en MeOH en bruto	1,606 % en peso
Eficacia del ciclo de carbono	94,96 %
Eficacia del reactor de BWR de carbono	61,69 %
MUG	1,454 Nm ³ /h
Reciclado	4,617 Nm ³ /h
Emisión	594,468 Nm ³ /h
Purga	2,677 Nm ³ /h
Purga total	2,737 Nm ³ /h

Las composiciones gaseosas, medidas como (RGC), (CIGC) y (COGC) fueron las siguientes:

	RGC	CIGC	COGC
H ₂ , % en moles	72,71	71,35	67,20
CO, % en moles	4,815	10,37	4,45
CO ₂ , % en moles	0,996	0,757	0,94
N ₂ , % en moles	15,838	12,763	14,64
CH ₄ , % en moles	5,019	4,057	4,65

5 Datos para el reactor de agua en ebullición (BWR):

Rendimiento de espacio-tiempo, kg de MeOH/kg de catalizador/h	1,101
Presión del lecho de entrada de BWR, kg/cm ² · g	81,475
Presión del lecho de salida de BWR, kg/cm ² · g	79,475
Bajada de presión, kg/cm ²	2,00
Número de tubos	4405
Masa de catalizador total, kg	5,412
Utilización de BWR, MW	40,778

Temperaturas:

Temperatura de BWR, °C	230
Temperatura aproximada para el equilibrio de MeOH, °C	58,97
Temperatura de entrada de BWR, °C	208,00
Temperatura de salida de BWR, °C	240,70
Temperatura máxima del catalizador (punto caliente), °C	245,90

10

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra el impacto de la composición de MUG sobre el rendimiento del ciclo de síntesis en el caso 4: Sin CO₂ y 2 % en moles de H₂O en el MUG.

15

Se encontraron los siguientes resultados:

Relación de reciclado	3,339
Producción de vapor	5,813 kg/h
Producción de MeOH en BWR	1,408 MTPD
Producción de MeOH en LPS	1,303 MTPD
Producción de MeOH en HPS	1,365 MTPD
Contenido de agua en MeOH en bruto	3,523 % en moles
Eficacia del ciclo de carbono	96,75 %
Eficacia del reactor de BWR de carbono	74,78 %
MUG	1,454 Nm ³ /h
Reciclado	4,854 Nm ³ /h
Emisión	538,024 Nm ³ /h
Purga	2,773 Nm ³ /h
Purga total	2,827 Nm ³ /h

ES 2 729 024 T3

Las composiciones gaseosas, medidas como (RGC), (CIGC) y (COGC) fueron las siguientes:

	RGC	CIGC	COGC
H ₂ , % en moles	75,94	73,88	70,36
CO, % en moles	2,098	7,84	1,95
CO ₂ , % en moles	1,121	0,863	1,06
N ₂ , % en moles	15,341	12,497	14,22
CH ₄ , % en moles	4,894	3,997	4,55

Datos para el reactor de agua en ebullición (BWR):

5

Rendimiento de espacio-tiempo, kg de MeOH/kg de catalizador/h	1,084
Presión del lecho de entrada de BWR, kg/cm ² · g	81,475
Presión del lecho de salida de BWR, kg/cm ² · g	79,475
Bajada de presión, kg/cm ²	2,00
Número de tubos	4405
Masa de catalizador total, kg	5,412
Utilización de BWR, MW	40,270

Temperaturas:

Temperatura de BWR, °C	230
Temperatura aproximada para el equilibrio de MeOH, °C	44,05
Temperatura de entrada de BWR, °C	208,00
Temperatura de salida de BWR, °C	237,36
Temperatura máxima del catalizador (punto caliente), °C	246,67

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de metanol a partir de gas de síntesis, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
- proporcionar un gas de composición que contiene hidrógeno y monóxido de carbono, en que el contenido de dióxido de carbono es de menos de un 0,1 % en moles,
 - 10 - mezclar el gas de composición con un gas de reciclado rico en hidrógeno y pasar la mezcla gaseosa a un reactor de síntesis de metanol, opcionalmente mediante un protector de azufre, y
 - someter el efluente del reactor de síntesis a una etapa de separación, proporcionando de este modo metanol en bruto y el gas de ciclado rico en hidrógeno,
 - 15 en el que la adición habitual de dióxido de carbono al gas de composición se reemplaza por la adición de agua en una cantidad para obtener un contenido de agua de un 0,1 a un 5 % en moles en el gas de composición.
- 20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de agua añadida corresponde a un contenido de un 0,5 a un 2,5 % en moles en el gas de composición.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la cantidad de agua añadida corresponde a un contenido de un 0,8 a un 1,2 % en moles en el gas de composición.

Fig. 1/1

