

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 247**

51 Int. Cl.:

C07C 29/151 (2006.01)

C25B 1/04 (2011.01)

C07C 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2019 PCT/IB2019/057842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2020 WO20058859**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2019 E 19779176 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023 EP 3853196**

54 Título: **Procesos para la producción de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos**

30 Prioridad:

19.09.2018 IT 201800008721

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

27.05.2024

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale Enrico Mattei, 1
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**BASINI, LUCA EUGENIO RICCARDO;
BUSTO, CHIARA y
VILLANI, MICHELE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 970 247 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

Procesos para la producción de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos, tales como gas natural, gas de petróleo asociado, gas combustible producido en una refinería o en ciertas plantas químicas, o biogás.

10 El objetivo principal del proceso al que se refiere esta solicitud de patente es producir metanol mediante la reducción o eliminación de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, y convertir el CO₂ presente en el alimento de entrada de hidrocarburos gaseosos en metanol. El proceso descrito y reclamado es particularmente adecuado para aplicaciones industriales que tratan gases de hidrocarburos ricos en CO₂, en donde un proceso convencional de separación y secuestro de CO₂ no es posible ni ventajoso.

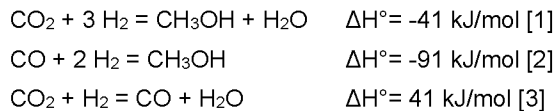
15 En la presente solicitud de patente, todas las condiciones de funcionamiento incluidas en el texto se considerarán condiciones preferentes, aunque no estén expresamente establecidas.

20 A los efectos de esta descripción, los términos “comprender” o “incluir” incluyen también los términos “consistir en” o “consistir esencialmente en”.

A los efectos de esta descripción, las definiciones de rangos siempre incluyen los miembros extremos, a menos que se especifique lo contrario.

25 El metanol (CH₃OH) es un líquido incoloro inflamable, y a temperatura y presión ambiente contiene menos oxígeno y más hidrógeno que cualquier otro combustible líquido oxigenado que tenga un solo átomo de carbono. Es el producto químico más ampliamente producido y utilizado. Su consumo en 2017 ascendió a aproximadamente 65 MTPA (millones de toneladas por año) y la capacidad de producción supera los 70 MTPA (IHS Chemical 2014, Methanol Report). Aproximadamente el 90 % se utiliza en la industria química y el 10 % restante en la producción de energía. El metanol también puede ser utilizado como combustible en motores de combustión interna mezclados con otros hidrocarburos, y esta posibilidad, hasta ahora poco explotada, tiene un gran potencial.

30 Las reacciones de síntesis de metanol son altamente exotérmicas y típicamente tienen lugar a temperaturas entre 250 °C y 350 °C, y presiones entre 5,06625 MPa (50 atm) y 10,1325 MPa (100 atm). El equilibrio termodinámico limita la conversión por paso y las plantas incluyen un circuito de reciclaje para aumentarlo. Las principales reacciones que ocurren en los reactores de síntesis de metanol pueden ser representadas por las ecuaciones [1-3].

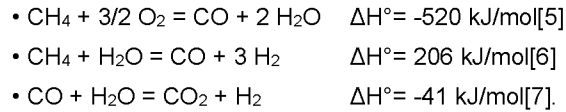


40 Como se puede ver, el CO₂ es un reactivo en los procesos de síntesis de metanol, pero para que el proceso se lleve a cabo con altos rendimientos la composición del gas de síntesis debe mantener la relación $M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO}_2 + \text{CO})$ ([4]), a valores cercanos a 2 v/v con el fin de evitar bajas conversiones por paso y altos volúmenes de gas de purga en el circuito de reciclaje. Además, también se requiere una alta relación CO/CO₂ para minimizar la formación de subproductos (por ejemplo, CH₄).

45 Hay muchos esquemas de proceso para la producción de metanol que integran la producción de gas de síntesis, desplazamiento de gas de agua, síntesis de metanol, adsorción por oscilación a presión y secciones de separación y purificación de productos.

50 La tesis “Methanol Production via Short Contact Time - Catalytic Partial Oxidation” (Facultad de Ingeniería Civil e Industrial; Maestría en Ingeniería Química, Roma, Federica Scirè; 1420915, A/A 2014/2015) describe el esquema de proceso indicado en la Figura 4 típicamente utilizado para plantas de gran capacidad que utilizan gas natural como materia prima de hidrocarburos (5000 MTPG de metanol; CHEMSYSTEM PERP PROGRAM Methanol: 2012-5; 2013; A. Yang, Y.L. Song).

- 55 Este proceso contempla:
1. la producción de O₂ (500) por medio de una unidad de separación de aire (ASU);
 2. desulfuración y eliminación de CO₂ del gas natural (100, SEPDES);
 3. condensación y estabilización de hidrocarburos líquidos (300, STAB)
 4. precalentar la materia prima de hidrocarburos a aproximadamente 550-600 °C (SYNGEN);
 5. un proceso de pre-reformación (SYNGEN);
 - 60 6. la producción de gas de síntesis con un Reactor de Reformación Autotérmica (ATR, SYNGEN) de acuerdo con las reacciones [5-7]:



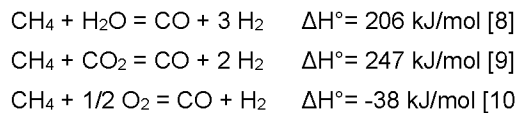
5 También contempla el ajuste de la composición del gas de síntesis para alcanzar un valor de M de aproximadamente 2 v/v, a través de una unidad de eliminación de CO_2 o una unidad de adsorción por oscilación a presión (PSA). Esta última separa una corriente de H_2 puro (800) de una alícuota del gas reciclado del bucle de síntesis de metanol, que se reinserta en el gas de síntesis, y una corriente de gas de purga que contiene principalmente CO y CO_2 (900) que se quema para producir energía. El gas de síntesis con una M de aproximadamente 2 v/v se comprime desde una presión típicamente cercana a 3,03975 MPa (30 atm) a valores entre 6,0795-10,1325 MPa (60-100 atm) que son útiles para la síntesis de metanol. La síntesis de metanol (MeOH) tiene lugar de acuerdo con las reacciones [1-3]. El condensado se separa y el gas de síntesis no convertido se recicla. El diagrama de la Figura 4 incluye un bloque de purificación de metanol producido (PUR) y un bloque de almacenamiento de metanol producido (STOR).

Este esquema proporciona tres puntos donde se emite CO_2 :

- 15 (a) en la unidad de extracción de CO_2 del gas natural crudo u otras fuentes de hidrocarburos que puedan utilizarse (por ejemplo, gas de petróleo asociado, gas combustible producido en circuitos de refinería o de otras plantas químicas, biogás);
- (b) en los hornos de precalentamiento de reactivos alimentados a la sección de producción de gas de síntesis; y
- 20 (c) en la sección de ajuste de la composición del gas de síntesis para alcanzar valores de $M = 2$ v/v en el alimento de entrada de síntesis de metanol.

Si se considera entonces que la unidad ASU para la generación de oxígeno consume electricidad, el cálculo del CO_2 emitido por unidad de metanol producido también debe considerar las emisiones asociadas a esta operación de unidad.

25 Las emisiones de CO_2 son aún más altas en plantas que utilizan la Reformación de Vapor (SR) para producir gas de síntesis, porque en este caso, las emisiones del horno de reformación necesarias para proporcionar calor para las reacciones de reformación de vapor fuertemente endotérmicas son aún mayores, como se puede ver en las reacciones [8-9].



30 La tesis "Methanol Production via Short Contact Time - Catalytic Partial Oxidation" (Facultad de Ingeniería Civil e Industrial; Maestría en Ingeniería Química, Roma, Federica Scirè; 1420915, A/A 2014/2015) también describe el esquema de proceso mostrado en la Figura 3.

35 El documento también cuantifica las reducciones de emisiones en los procesos que utilizan la tecnología SCT-CPO en la producción de metanol y un alimento de entrada de gas natural que contiene de 0,5 a 30,0 % v/v de CO_2 .

40 Si se combinan las posibilidades que ofrece la tecnología SCT-CPO con las que ofrecen los sistemas de electrólisis del agua, se obtienen soluciones de proceso que permiten, en primer lugar, evitar enormes cantidades de emisiones de CO_2 y que además consumen el contenido en el gas natural o en general en cualquier alimento de entrada de gas hidrocarburo que contenga CO_2 , tal como biogás, gas de petróleo asociado, algunos gases de refinería y algunos gases de purga de procesos industriales.

45 Por lo tanto, estas soluciones pueden sustituir o complementar las que se utilizan actualmente en campos de gas con un alto contenido de CO_2 , tales como el lavado de aminas y la reinyección en campos que todavía pueden contenerla, o en campos en donde la reinyección permite operaciones de recuperación de petróleo mejorada (EOR).

50 Es importante notar en este punto que uno de los puntos de emisión de CO_2 en los procesos de síntesis de metanol puede evitarse utilizando tecnología patentada SCT-CPO, que no requiere hornos de precalentamiento para la alimentación del reactivo ni siquiera unidades de pre-reformación de la materia prima de hidrocarburos gaseosos (Figura 3). La química subyacente a los procesos SCT-CPO ha sido descrita en muchos documentos en la literatura y se basa esencialmente en las dos ecuaciones principales [10] y [7].

55 En las solicitudes de patente WO 2016/016251, WO 2016/016253, WO 2016/016256 se han descrito procesos integrados que utilizan tecnología de oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto y WO 2016/016257.

WO 2017/190224 divulga un proceso para la producción de metanol utilizando biogás (por ejemplo, metano), en donde el

hidrógeno de la electrólisis se mezcla con gas sinérgico producido a través de la oxidación parcial del biogás para producir metanol.

5 Con el fin de superar los inconvenientes y limitaciones de la técnica conocida, el solicitante ha encontrado un proceso para la producción de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos, tales como gas natural, gas de petróleo asociado de los yacimientos petrolíferos, gas combustible producido en refinerías y algunas plantas químicas, y biogás. Este proceso integra la producción de gas de síntesis, la electrólisis del agua y la síntesis de metanol para evitar las emisiones de CO₂ y consumir el CO₂ presente en los hidrocarburos gaseosos.

10 El objeto de la presente solicitud de patente es, por lo tanto, un proceso de producción de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos que incluye las siguientes etapas:

- 15 a) tratar dichos hidrocarburos gaseosos en una unidad de desulfuración para producir un gas hidrocarburo desulfurado;
b) hacer reaccionar dicho gas desulfurado con un flujo oxidante por medio de una reacción de oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto para producir gas de síntesis;
c) producir hidrógeno por electrólisis del agua;
d) mezclar y comprimir el gas de síntesis y el hidrógeno; y
e) enviar dicha mezcla comprimida a una unidad de síntesis de metanol para producir metanol.

20 Ventajosamente, a través del proceso descrito y reclamado, es posible integrar o reemplazar completamente la producción de H₂ obtenida de una unidad de Adsorción por Oscilación a Presión (PSA), como se incluye típicamente en los esquemas de síntesis de metanol conocidos en la técnica anterior. La unidad de PSA tiene la función de separar un flujo de alta presión de H₂ puro del flujo de purga rico en CO₂ y CO que se elimina y se quema típicamente, mientras que el hidrógeno se reinyecta en el reciclaje de síntesis de metanol.

25 H₂ se mezcla con el gas de síntesis para corregir la composición del alimento de entrada para obtener una relación (H₂-CO₂)/(CO+CO₂) cercana a 2 (v/v).

30 Dado que la PSA produce un flujo de alta presión de H₂ y una purga de baja presión que contiene CO₂ y CO, los cuales se queman típicamente, su reemplazo parcial o total por un sistema de electrólisis de agua para la producción de H₂ permite evitar las emisiones de CO₂ asociadas.

35 Al utilizar la tecnología de oxidación catalítica parcial de tiempo de contacto corto (SCT-CPO), en particular la tecnología SCT-CPO propiedad de Eni S.p.A., es posible evitar el uso de hornos para precalentar el alimento de entrada, esto produciría CO₂, utilizando en su lugar intercambiadores de gas-gas utilizando el calor residual del proceso aquí descrito y reclamado.

40 Otra ventaja es la posibilidad de dimensionar la unidad de electrólisis de agua para que esté disponible no sólo el hidrógeno, sino también el oxígeno necesario para el proceso de producción de gas de síntesis, reemplazando así tanto las unidades PSA como las unidades de separación de aire (ASU).

Si los hidrocarburos gaseosos contienen cantidades significativas de CO₂, por ejemplo, más de 5 % en volumen, el proceso descrito y reclamado permite la conversión del dióxido de carbono en metanol, consumiéndolo.

45 La energía eléctrica necesaria para la reacción de electrólisis puede obtenerse de diferentes fuentes y, en particular:
i) mediante la ampliación de la exportación de vapor de proceso dentro de una turbina de vapor,
ii) de fuentes renovables.

50 Por lo tanto, todo el proceso descrito y reclamado permite eliminar o reducir significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), y en particular el dióxido de carbono, haciéndolo sostenible.

Además, si el proceso descrito y reclamado utiliza hidrocarburos gaseosos con alto contenido de CO₂, tal como biogás, es posible producir metanol que puede considerarse un "combustible avanzado" para su uso en motores de combustión interna.

55 La disolución de proceso aquí descrita también posibilita un aumento relevante de la productividad metanólica para el mismo consumo de alimento de entrada de hidrocarburos y oxígeno, casi duplicándolo si el contenido de CO₂ de los hidrocarburos gaseosos es de 30 % v/v.

60 Por lo tanto, el proceso descrito y reclamado es capaz de procesar flujos de hidrocarburos incluso con alto contenido de CO₂ (convirtiéndolo en metanol) mediante la integración de soluciones tecnológicas ya disponibles, tales como reactores para la producción de gas de síntesis, reactores de desplazamiento de gas de agua, unidades de electrólisis, reactores para la síntesis de metanol, y etapas de separación y purificación.

65 El proceso descrito y reclamado se propone como una opción tecnológica que consume, reduce o elimina el CO₂ en contraste con las soluciones actualmente en uso en las que el CO₂ es secuestrado y reinyectado en campos de gas ácido,

lo que lo pone de nuevo en circulación sin eliminarlo nunca.

También se ha demostrado que incluso si los reactivos de hidrocarburos usados contienen pequeños volúmenes de CO₂, el proceso descrito y reclamado permite que el metanol se produzca con emisiones de gases de efecto invernadero mucho más bajas que las que ocurren en los procesos en la técnica conocida. Este resultado es posible gracias al uso de la tecnología de oxidación parcial catalítica en tiempo de contacto corto (SCT-CPO) y la electrólisis del agua en los esquemas de proceso que conducen a la síntesis de metanol. El proceso descrito y reclamado permite también el uso de fuentes gaseosas de hidrocarburos de origen biológico (por ejemplo, biogás) como alimento de entrada para la sección de producción de gas de síntesis, y fuentes de energía renovables para la generación de electricidad para abastecer el proceso de electrólisis, mejorando la sostenibilidad de los procesos productivos que conducen a la producción de metanol.

Por último, el proceso descrito y reclamado permite algunas simplificaciones del proceso desde un punto de vista de ingeniería ya que con la introducción de una unidad de electrólisis permite que el H₂ y O₂ se puedan producir en una sola unidad de operación, y las unidades PSA y ASU puede ser reemplazadas.

En particular, observamos que la ASU del aire es un proceso intensivo en energía que no siempre puede integrarse de manera óptima en la síntesis de metanol. De hecho, junto con el O₂, ASU produce flujos de N₂, Ar, HE y NE que contribuyen a su viabilidad económica. Sin embargo, la producción de estos gases no siempre puede valorizarse (especialmente en contextos de extracción de petróleo y gas). El uso del electrolizador permite producir tanto H₂ como O₂ de muy alta pureza y no requiere las operaciones relacionadas con la valorización de otros gases coproducidos en ASU. El uso de H₂ producido por electrólisis reduce o evita por completo la necesidad de reciclar la purga en la síntesis de metanol y aumenta significativamente la producción de metanol por volumen de gas hidrocarburo y oxígeno consumido.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán más claros con la siguiente descripción y las figuras anexas, proporcionadas puramente como ejemplos y no para limitar la descripción del proceso, ilustrando las realizaciones preferidas de la presente invención.

La Figura 1 ilustra una realización preferida de acuerdo con la presente invención en la que (A) es la unidad de oxidación catalítica parcial de tiempo de contacto corto alimentada con un gas hidrocarburo ya desulfurado (1), preferiblemente gas natural, un flujo de reciclaje de síntesis de metanol (2), oxígeno de alta pureza al 99,9 % (3), vapor sobrecalentado (4); (B) es la unidad de desplazamiento de gas de agua alimentada con una parte del gas de síntesis producido (5), mientras que la parte restante (6) se mezcla con una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono (7) y se envía a un separador bifásico (C) en el que se condensa el agua (10), mientras que el producto superior separado es gas de síntesis (8). Dicho gas de síntesis (8) se mezcla con hidrógeno (19) obtenido por la electrólisis del agua (D). La mezcla resultante se comprime en (C1) y se mezcla con gas reciclado (13) antes de ser alimentada a la unidad de síntesis de metanol (E). El producto de síntesis (12) se separa (F y G) para obtener gas reciclado (2), metanol bruto (18) y subproductos en disolución acuosa y en forma de vapor (17). Una pequeña purga (15) se extrae del gas reciclado (14) y una porción (13) se comprime en (C2) para ser alimentada de nuevo a la unidad de síntesis de metanol, mientras que una segunda porción menor (2) se envía de vuelta al reactor de producción de gas de síntesis.

La Figura 2 ilustra una realización preferida de acuerdo con la presente invención en la que se adopta la configuración de la Figura 1, pero además hay una unidad de Adsorción por Oscilación a Presión o PSA (H) que separa el hidrógeno (20) produciendo gases residuales con la emisión de CO₂ (21). La unidad de PSA se alimenta con parte del flujo reciclado generado en la síntesis de metanol (22). Este esquema se puede utilizar principalmente en plantas de gran capacidad o cuando por razones técnicas y/o económicas no se dispone de suficiente energía eléctrica para alimentar los procesos de electrólisis.

La Figura 3 muestra un proceso integrado para la síntesis de metanol de acuerdo con la técnica anterior. La Figura 3 muestra de nuevo la configuración en las Figuras 1 y 2, en donde en lugar de la unidad de electrólisis de agua se utiliza una unidad de Adsorción de Oscilación a Presión, generando gases residuales con la emisión de dióxido de carbono (21).

La Figura 4 muestra un diagrama general de las unidades de proceso requeridas para la producción de metanol de acuerdo con el estado de la técnica ya descrito anteriormente en el texto. El proceso objeto de esta solicitud de patente para la producción de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos, tales como gas natural, gas de petróleo asociado, gas combustible producido en una refinería o plantas químicas particulares, o biogás, se describirá en detalle a continuación, de nuevo con referencia a la Figura 1 y la Figura 2.

Los hidrocarburos gaseosos se introducen en una unidad de desulfuración para reducir o eliminar el contenido de compuestos de azufre y producir así un gas hidrocarburo desulfurado.

El gas desulfurado (1) se mezcla con un flujo oxidante (3) elegido a partir de oxígeno puro, aire o aire enriquecido con oxígeno y enviado a una unidad catalítica de oxidación parcial en donde se produce una reacción catalítica de oxidación parcial (A) en un tiempo de contacto corto para producir gas de síntesis (5). Se puede añadir vapor sobrecalentado al gas desulfurado y al flujo oxidante (4). Los flujos así obtenidos pueden precalentarse haciendo uso del vapor obtenido por el enfriamiento de gas de síntesis o flujos de proceso de otras unidades, utilizando intercambiadores de calor con intercambio de calor entre gases.

El gas de síntesis producido puede ser tratado en parte en una unidad de desplazamiento de gas de agua (B) alimentada con un flujo de vapor (9), produciendo así una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono (7). El gas de síntesis (5) obtenido se enfría y se envía a un separador (C) para condensar el agua (10).

5

Una unidad de electrólisis de agua (D) produce hidrógeno (19). El gas de síntesis producido, sin agua condensada, se mezcla con dicho hidrógeno y se comprime (C1).

10

La mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono producida por el desplazamiento del gas de agua también se enfría y se envía a un separador (C) para separar el agua de condensación (10). Este flujo (8) se puede mezclar con el hidrógeno producido por electrólisis y luego comprimirse (C1). El H₂ producido por el proceso de electrólisis se mezcla con el gas de síntesis (8) para corregir la composición del alimento a la unidad de síntesis de metanol para obtener una relación (H₂-CO₂)/(CO+CO₂) de 2 (v/v).

15

Después de la compresión, la mezcla de gases se alimenta a una unidad de síntesis de metanol (E) para producir un efluente (12) que se separa posteriormente (F y G) para obtener gas reciclado (2), metanol crudo (18) e impurezas consistentes en condensados acuosos y sustancias disueltas en ellos (17). El gas reciclado puede alimentarse parcialmente (2) a la unidad de oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto, aparte de una purga (15) y la porción restante se comprime (14, C2) y se recicla (13) a la unidad de síntesis de metanol.

20

El gas de síntesis se produce en el reactor SCT-CPO a temperaturas entre 650 °C - 1050 °C y luego se enfría. Por lo tanto, es posible utilizar el calor contenido en el gas de síntesis para producir el vapor necesario para precalentar los reactivos mediante la refrigeración del gas de síntesis en los dispositivos de intercambio de calor. El gas de síntesis se puede enfriar preferiblemente por debajo de 350 °C, produciendo el vapor necesario para precalentar los reactivos y alimentar el reactor SCT-CPO.

25

En el proceso que es objeto de la presente solicitud de patente también puede haber una unidad de Adsorción por Oscilación a Presión o PSA (Figura 2, H) que separa el hidrógeno del gas de entrada a la presión del circuito de reciclaje en la unidad de síntesis de metanol (20) con la emisión de CO₂ a baja presión, típicamente atmosférica (21). La unidad de PSA se alimenta con parte del gas reciclado (22) obtenido separando el efluente de reacción del metanol.

30

Las condiciones de funcionamiento bajo las cuales la tecnología de oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto (SCT-CPO) y el proceso de síntesis de metanol son capaces de funcionar se describen en: "Methanol Production via Short Contact Time - Catalytic Partial Oxidation"; Tesis de F. scire; Facultad de Ingeniería Civil e Industrial; Maestría en Ciencias en Ingeniería Química (A/A 2014/2015).

35

La reacción SCT-CPO puede operar con relaciones O₂/C (moles de oxígeno / moles de carbono presentes en el alimento de entrada, excluidos los de CO₂) de entre 0,15 y 0,70 mol/mol, preferiblemente entre 0,45 y 0,65 mol/mol, más preferiblemente entre 0,5 y 0,6 mol/mol.

40

La reacción SCT-CPO puede operar con relaciones vapor/C (moles de moléculas de agua/ moles de átomos de carbono, excluyendo los de CO₂ presentes en el alimento de entrada) entre 0,01 mol/mol y 3,5 mol/mol, preferiblemente entre 0,5 y 2,5 mol/mol.

45

Además, el alimento de entrada de hidrocarburos puede contener porcentajes volumétricos de CO₂ entre 0 % y 70 %, preferiblemente entre 0,5 % y 50 %, y más preferiblemente entre 0,5 % y 45 % en volumen.

50

Los reactivos se pueden alimentar en reactores SCT-CPO a temperaturas entre 50 °C y 400 °C, preferiblemente entre 100 °C y 350 °C. Los reactivos se pueden alimentar en reactores SCT-CPO a presiones entre 0,01000 MPa (0,0987 atm) y 10,00078 MPa (98,7 atm), preferiblemente entre 0,04995 MPa (0,493 atm) y 5,99945 MPa (59,21 atm), más preferiblemente entre 1,00008 MPa (9,87 atm) y 4,01247 MPa (39,6 atm).

55

La reacción de oxidación parcial catalítica de corto tiempo de contacto puede tener lugar preferiblemente en un sistema de reacción que incluye un reactor de oxidación parcial catalítico de tiempo de contacto corto y un sistema de intercambio de calor acoplado a dicho reactor y colocado cadena abajo de dicho reactor.

60

El reactor de oxidación catalítica parcial puede tener una zona de mezclado en la que se alimentan los reactivos y una zona catalítica de cono truncado con una sección transversal creciente en la que se producen las reacciones que consumen oxidante y se produce el gas de síntesis, el efluente de reacción.

60

La zona catalítica puede comprender preferiblemente un lecho de catalizador de múltiples capas, cada capa del cual contiene un catalizador que comprende un soporte sobre el cual se deposita la parte activa del catalizador. La zona catalítica se puede contener preferiblemente entre dos capas de material que actúan como escudos térmicos colocados cadena arriba y cadena abajo del lecho del catalizador. Toda la zona catalítica se calienta preferiblemente por medio de dispositivos adecuados para calentar la mezcla de gases entrantes y por el calor de reacción.

65

El catalizador presente en cada capa del lecho del catalizador puede incluir una parte activa que comprende un metal elegido del grupo de metales nobles, Ni, Co y Fe, y un soporte elegido entre los óxidos cerámicos de alta resistencia termomecánica y estabilidad química en condiciones de oxidación y reducción de hasta 1500 °C.

5 Los metales nobles se eligen de Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Au y sus mezclas. Rh es el metal noble preferido.

Los soportes preferidos se eligen de óxidos de aluminio con fases alfa, beta y delta; óxidos de circonio, también estabilizados con itrio; óxidos de cerio; óxidos mixtos de magnesio y aluminio y/u óxidos mixtos de magnesio o manganeso, más preferiblemente elegidos de $MgAl_2O_4$ y $MgMn_{0,25}Al_{1,75}O_4$, hexaluminatos, más preferiblemente elegidos de $LaAl_{11}O_{19}$ y $LaMnAl_{11}O_{19}$, compuestos con una estructura de perovskita, más preferiblemente elegidos de $LaCrO_3$, $LaCoO_3$, $LaFeO_3$, $LaAlO_3$, $CaTiO_3$, $CaZrO_3$. La alfa-alúmina es el óxido cerámico preferido.

10 La cantidad de metales nobles presentes como componente activo varía dentro del rango de 0,1 %-10 % en peso, preferiblemente dentro del rango de 0,2 %-5 % en peso.

15 Las condiciones de funcionamiento que se pueden utilizar para realizar la síntesis de metanol suelen ser las utilizadas en los siguientes procesos: a) Haldor-Topsøe; b) Johnson Matthey Catalyst (JM) y Davy Process Technology (DPT); c) Lurgi; d) Toyo Engineering.

20 El gas alimentado a la sección de síntesis de metanol debe tener una composición que mantenga el valor del módulo $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ cercano a 2 v/v.

Todos los procesos para la electrólisis del agua pueden ser utilizados en el proceso cubierto por esta solicitud de patente.

25 Preferiblemente, la tecnología de electrólisis de agua se puede elegir de tecnología 1) alcalina, 2) PEM (membrana de electrolito de polímero), y 3) SOEC (celda de electrolizador de óxido sólido). La electrólisis alcalina es la disolución más común, a pesar de que todavía se encuentra en una etapa posterior de desarrollo gradual. La tecnología PEM es más nueva, menos extendida y tiene un alto potencial de desarrollo. La tecnología SOEC aún no es comercial. A modo de ejemplo señalamos que los electrolizadores alcalinos comerciales son compactos y utilizan H_2O presurizado al que se añade KOH y del que se obtiene H_2 y O_2 con excelente eficiencia energética, incluso bajo presión (2-3 MPa, es decir, 20-30 barg). El corazón del proceso es una serie de celdas electrolíticas bipolares de alta eficiencia que generan H_2 y O_2 . La división del agua requiere teóricamente aproximadamente 3,55 kWh por Nm^3 de H_2 y se suministra como un flujo de corriente directa. Sin embargo, una fracción de la energía absorbida se pierde en forma de calor (la eficiencia energética declarada por los fabricantes está entre 60-70 %). Las corrientes de H_2 y O_2 se filtran y se separan de la humedad que se recicla a las celdas. El exceso de calor se elimina mediante un sistema de refrigeración por agua. El agua desmineralizada se coloca en un tanque de volumen suficiente para permitir una autonomía de funcionamiento razonable y luego se transfiere al sistema electrolítico por medio de una bomba. La fuente de alimentación trifásica de la red se convierte en corriente directa mediante un sistema transformador/inversor o puede suministrarse mediante corriente directa desde, por ejemplo, una planta fotovoltaica (PV) o eólica. El sistema se incluye en un gabinete dividido en dos cámaras separadas por una pared doble, una que encierra la unidad de proceso, y la segunda la sección de fuente de alimentación. El flujo resultante de H_2 es de muy alta pureza (99,9995 % v/v) y, para obtenerlo, se pasa a través de filtros que eliminan el KOH, luego en un reactor catalítico para eliminar el O_2 y posteriormente en dos unidades para adsorber el agua. El O_2 también se puede obtener con muy alta pureza utilizando disoluciones similares a las utilizadas para purificar H_2 .

45 A continuación, se describirán algunos ejemplos de aplicaciones de la presente invención que son puramente descriptivas y no restrictivas, y que representan realizaciones preferidas según la presente invención.

Ejemplos

50 Ejemplo comparativo 1

En la técnica anterior, la síntesis de metanol sigue un esquema similar al de la Figura 3. El gas natural desulfurado (1), una porción de gas reciclado de la síntesis de metanol (2), vapor sobrecalentado (4) y una corriente de oxígeno de alta pureza (99 %) (3) a una presión de 2,99922 MPa (29,6 atm) se precalientan utilizando el vapor producido por el propio proceso (no se muestra en la Figura 3) y mezclado en la entrada al reactor de oxidación parcial catalítico de tiempo de contacto corto (A).

60 La mezcla así compuesta se convierte en gas de síntesis (5) calentando a aproximadamente 850 °C - 1050 °C. En la salida del reactor, el gas de síntesis se enfría a menos de 350 °C en una caldera, produciendo el vapor necesario para precalentar los reactivos y alimentar el reactor SCT-CPO (no se muestra en la Figura 3).

65 El flujo de gas de síntesis de la caldera no tiene la composición óptima para alimentar la sección cadena abajo: para ajustar algunas relaciones características requeridas por la tecnología actualmente en uso para la síntesis de metanol, parte del gas de síntesis se envía a un reactor WGS (B) junto con una corriente de vapor (9), mientras que la parte restante no se alimenta al reactor WGS. La salida del reactor WGS y el gas de síntesis producido directamente por el reactor catalítico de oxidación parcial (A) se mezclan (7) y se enfrían en un intercambiador a aproximadamente 45 °C, produciendo

más vapor. A baja temperatura, el gas de síntesis enfriado entra en un separador bifásico (C), desde el fondo del cual se descarga agua condensada para ser enviada al tratamiento de agua, mientras que el gas de síntesis anhidro sale de la parte superior y se envía a la sección de síntesis de metanol (8).

5 Sin embargo, el flujo (8) todavía tiene un valor de relación M por debajo del valor óptimo (2 v/v) y, por lo tanto, debe tener un flujo de H₂ (20) añadido a él. El H₂ necesario está separado por la unidad de PSA (H), lo que también genera un flujo de gases de salida (21), un punto de emisión de CO₂, dicha unidad PSA es alimentada en parte por el gas de síntesis procedente del separador y en parte por el gas reciclado de la síntesis de metanol (24): cuanto más CO₂ esté presente en el alimento de entrada de gas natural al proceso, mayor será la cantidad de gas de síntesis que debe enviarse al PSA a expensas de la producción de metanol.

15 Después de la adición de hidrógeno, el gas se comprime (C1) a aproximadamente 8,00467 MPa (79 atm) (presión a la que se produce la síntesis de metanol), y se mezcla con parte del gas de reciclaje comprimido (C2) (13 y 14). Después de la mezcla, el flujo resultante se alimenta al reactor de síntesis de metanol (E); el flujo de salida del reactor (12) se enfría a aproximadamente 50 °C, lo que permite que el agua y el metanol presentes en él se condensen. Finalmente, utilizando un separador bifásico (F), el gas reciclado se separa de los condensados (16) que se despresurizan a 0,5 MPa (5 bar) y se envían a una etapa final de separación (G) desde la cual se produce un flujo gaseoso (17) y metanol bruto (18). (que consiste en aproximadamente 85 % p/p de metanol y 15 % p/p de agua) se obtiene.

20 Si una corriente de gas natural con la composición mostrada en la Tabla 1 se alimenta al proceso descrito anteriormente, se obtiene un balance de materiales cuyos elementos principales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Gas natural	% en volumen
METANO	82,15 %
ETANO	9,59 %
PROPANO	2,85 %
ISOBUTANO	0,64 %
BUTANO	0,78 %
ISOPENTANO	0,26 %
PENTANO	0,22 %
HEXANO	0,92 %
H ₂ O	1,01 %
CO ₂	0,50 %
HIDRÓGENO	0,01 %
NITRÓGENO	1,06 %

25

Tabla 2

Síntesis de metanol mediante la producción de gas de síntesis utilizando la tecnología SCT-CPO		
	ENTRADA	SALIDA
Gas natural [kg/h]	39948	-
Oxígeno [kg/h]	44395	-
Vapor [kg/h]	26779	-
Gases residuales [kg/h]	-	15438
CO ₂ [kg/h]	440	7194 en los gases residuales y 19788 de CO ₂ una vez quemados todos los gases residuales
Metanol [kg/h]	-	63765

En la tabla, la producción de CO₂ se calcula como dos artículos: el emitido con los gases residuales y el obtenido quemando todos los gases residuales.

30 En la Tabla 3 figuran algunos índices específicos relativos al consumo de gas natural y de O₂ y a las emisiones de CO₂

por tonelada de metanol producidas. Todas las muestras que contienen C presentes en los gases residuales se consideran oxidadas a CO₂.

Tabla 3

ÍNDICES ESPECÍFICOS	
NM ³ NG/tonMeOH	702,66
Nm ³ O ₂ /tonMeOH	487,68
tonCO ₂ emitido/tonMeOH	0,31
tonCO ₂ producido/tonMeOH	0,106

5

Ejemplo comparativo 2

Un flujo de gas natural con un alto contenido de CO₂ mostrado en la Tabla 4 se alimenta al proceso descrito en el Ejemplo Comparativo 1 y la Figura 3.

10

Tabla 4

Gas natural	% en volumen
METANO	57,84 %
ETANO	6,72 %
PROPANO	2,01 %
ISOBUTANO	0,55 %
BUTANO	0,45 %
ISOPENTANO	0,16 %
PENTANO	0,18 %
HEXANO	0,65 %
H ₂ O	0,71 %
CO ₂	30 %
HIDRÓGENO	0,73 %

Se obtiene un balance de materiales, cuyos principales elementos se muestran en la Tabla 5, mientras que la Tabla 6 muestra los índices específicos relativos al consumo de gas natural y O₂ y las emisiones de CO₂ por tonelada de metanol producida. La Tabla 5 muestra el CO₂ emitido con los gases residuales y el CO₂ obtenido al quemar todos los gases residuales. Todas las muestras que contienen carbono presente en los gases residuales se consideran oxidadas a CO₂.

15

Tabla 5

Síntesis de metanol mediante la producción de gas de síntesis utilizando la tecnología SCT-CPO		
	ENTRADA	SALIDA
Gas natural [kg/h]	96750	-
Oxígeno [kg/h]	55751	-
Vapor [kg/h]	33629	-
Gases residuales [kg/h]	-	70286
CO ₂ [Kg/h]	47121,5	29338,5 en gases residuales y 93862 una vez quemados todos los gases residuales
Metanol [kg/h]	-	63840

20

Tabla 6

ÍNDICES ESPECÍFICOS	
Nm ³ NG/tonMeOH	1253,07
NM ³ O ₂ /tonMeOH	611,71

ÍNDICES ESPECÍFICOS	
tonCO ₂ emitido/tonMeOH	1,47
tonCO ₂ consumido/tonMeOH	0,279

Ejemplo 1

5 Con referencia a la Figura 1 y a los Ejemplos Comparativos 1 y 2, el proceso comprende dos secciones: producción de gas de síntesis a través del proceso SCT-CPO (A) y síntesis de metanol (E).

10 El gas natural desulfurado (1), O₂ (3), vapor (4), y un flujo de gas reciclado de la síntesis de metanol (2) se alimenta al reactor SCT-CPO. Después de precalentarse y mezclarse (no se muestra en la Figura 1), los flujos de alimento de entrada se alimentan al reactor donde se convierten para producir gas de síntesis (5). Esto se enfría a aproximadamente 350 °C en una caldera, produciendo vapor (no se muestra en la Figura 1).

15 Como se describió anteriormente, parte del gas de síntesis se envía a un reactor WGS (B), mientras que algunos lo omiten (6): la relación CO/CO₂ característica para la síntesis de metanol se ajusta de esta manera. Los dos flujos se combinan y se enfrían a aproximadamente 45 °C antes de alimentarse a un separador (C) para eliminar el agua de condensación (10). El gas de síntesis (8) sale de la parte superior del separador y aún no tiene la relación M óptima para la síntesis de metanol. Como en el caso anterior, de nuevo en este caso hay una necesidad de añadir un flujo de H₂ (19) para llevar el valor de M a 2 v/v. En este caso, H₂ ya no se obtiene separándolo del gas de síntesis y del gas reciclado utilizando PSA, sino que se obtiene de un electrolizador alcalino (D) que funciona a una presión de 3,03975-3,546375 MPa (30-35 atm).

20 El gas de síntesis así corregido se comprime a aproximadamente 8 MPa (80 bar) (C1), se mezcla con gas reciclado comprimido (C2, 13) y luego se alimenta al reactor de síntesis de metanol (E). Los productos que salen del reactor se separan y se enfrían (F, G) para separar un flujo de metanol (18) que comprende 85 % p/p de metanol y 15 % p/p de agua del gas reciclado (2). Una pequeña cantidad (1% v/v) de todo el gas reciclado se purga (15) para limitar la acumulación de especies inertes en el sistema.

25 Al alimentar una corriente de gas natural con la misma composición que en el Ejemplo Comparativo 2 (Tabla 4) con un alto contenido de CO₂ en el diagrama de proceso descrito anteriormente, se obtiene un balance de materiales, cuyos principales elementos se muestran en la Tabla 7, mientras que el consumo de gas natural, O₂ y CO₂ por tonelada de metanol producido se muestra en la Tabla 8. La Tabla 7 muestra el CO₂ emitido con los gases residuales y el CO₂ obtenido al quemar todos los gases residuales. Todas las muestras que contienen C presentes en los gases residuales se consideran oxidadas a CO₂.

Tabla 7

Síntesis de metanol mediante la producción de gas de síntesis utilizando la tecnología SCT-CPO		
	ENTRADA	SALIDA
Gas natural [kg/h]	96750	-
Oxígeno [kg/h]	58771	-
Vapor [kg/h]	35451	-
Gases residuales [kg/h]	8652	
Gas natural [kg/h]	-	7533
CO ₂ [kg/h]	47121,5	4175 en gases residuales y 8686 producidos por la quema de todos los gases residuales
Metanol [kg/h]	-	124944

Tabla 8

ÍNDICES ESPECÍFICOS	
Nm ³ NG/tonMeOH	640,25
Nm ³ O ₂ /tonMeOH	329,48
tonCO ₂ emitido/tonMeOH	0,07
tonCO ₂ consumido/tonMeOH	0,344
Nm ³ H ₂ /tonMeOH	769,89

35

La comparación entre el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 1 muestra que el proceso según el Ejemplo 1 permite una producción de metanol de aproximadamente dos veces para la misma tasa de flujo y composición del gas natural. De hecho, en el primer caso una parte significativa (aproximadamente 50 %) del gas de síntesis producido se envió a la unidad PSA para producir el hidrógeno necesario para corregir el parámetro M, mientras que en el proceso de acuerdo con el Ejemplo 1 el hidrógeno es suministrado por una fuente externa (electrolizador), haciendo posible el uso de todo el gas de síntesis para la síntesis de metanol. Al eliminar la necesidad de instalar la unidad de PSA, se reducen significativamente las emisiones de gases residuales y, en consecuencia, las emisiones de CO₂. La Tabla 9 describe el consumo de electricidad requerido para los procesos de electrólisis para diversas capacidades de producción de metanol.

Tabla 9

Caso	Gas natural consumido	CO ₂ consumido	CO ₂ consumido	H ₂ consumido
	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ₃ /Día	Nm ₃ /h
A	640	175	4202	770
B	6403	1751	42024	7699
C	9604	2626	63035	11548
D	19208	5253	126071	23097
E	40016	10944	262647	48118
F	80032	21887	525294	96236
G	133397	36482	875560	160406
H	152356	41667	1000000	183204
Caso	O ₂ consumido	Potencia requerida	Metanol	Metanol
	Nm ³ /h	MW	TPh	TPD
A	329	3	1	24
B	3295	33	10	240
C	4942	50	15	360
D	9885	100	30	720
E	20593	209	63	1500
F	41186	418	125	3000
G	68648	697	208	5000
H	78405	797	238	5711

Cabe señalar que, hasta los casos C y D, la energía eléctrica podría producirse íntegramente a partir de fuentes renovables, mientras que para mayores capacidades sería necesario incorporar el uso de la electricidad producida a partir de fuentes convencionales y renovables.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos, que comprende los siguientes pasos:
- 5 a. tratar dichos hidrocarburos gaseosos en una unidad de desulfuración que produzca un gas hidrocarburo desulfurado;
b. hacer reaccionar dicho gas desulfurado con un flujo oxidante por medio de una reacción de oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto para producir gas de síntesis;
c. producción de hidrógeno por electrólisis del agua;
d. mezclar y comprimir el gas de síntesis y el hidrógeno; y
10 e. enviar dicha mezcla comprimida a una unidad de síntesis de metanol para producir metanol.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en el que parte del gas de síntesis producido se somete a una reacción de desplazamiento de gas de agua para formar un flujo que contiene dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno, y posteriormente dicho flujo se mezcla con hidrógeno producido por electrólisis.
- 15 3. El proceso de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, en el que el gas desulfurado se mezcla con vapor sobrecalentado.
4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el gas desulfurado se precalienta utilizando el vapor obtenido por el enfriamiento del gas de síntesis producido en los dispositivos de intercambio de calor.
- 20 5. El proceso de conformidad con la reivindicación 4, en el que el gas de síntesis producido se enfría a menos de 350 °C en una caldera, produciendo vapor.
- 25 6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que también hay una unidad de Adsorción por Oscilación a Presión que separa el hidrógeno del gas que entra en la unidad de síntesis de metanol a la presión del circuito de reciclaje.
- 30 7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los reactivos se alimentan en los reactores de oxidación catalítica parcial de tiempo de contacto corto a temperaturas en el rango de 50 °C a 400 °C.
8. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los reactivos se alimentan en los reactores de oxidación parcial catalíticos de tiempo de contacto corto a presiones en el rango de 0,01000 MPa (0,0987 atm) a 10,00078 MPa (98,7 atm).
- 35 9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se produce la reacción de oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto con relaciones O₂/C en el rango de 0,15 a 0,7.
- 40 10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se produce la reacción de oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto con una relación vapor/C de entre 0,01 y 3,5.
11. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los hidrocarburos gaseosos de alimentación contienen porcentajes de CO₂ en el rango de 0 % a 70 % en volumen.
- 45 12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que los reactores para conducir la síntesis de metanol operan a temperaturas en el rango de 250 °C a 350 °C, y presiones en el rango de 5,06625 MPa (50 atm) a 10,1325 MPa (100 atm).
- 50 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la electrólisis del agua se selecciona de 1) alcalina, 2) membrana de electrolito de polímero y 3) celda de electrolizador de óxido sólido.

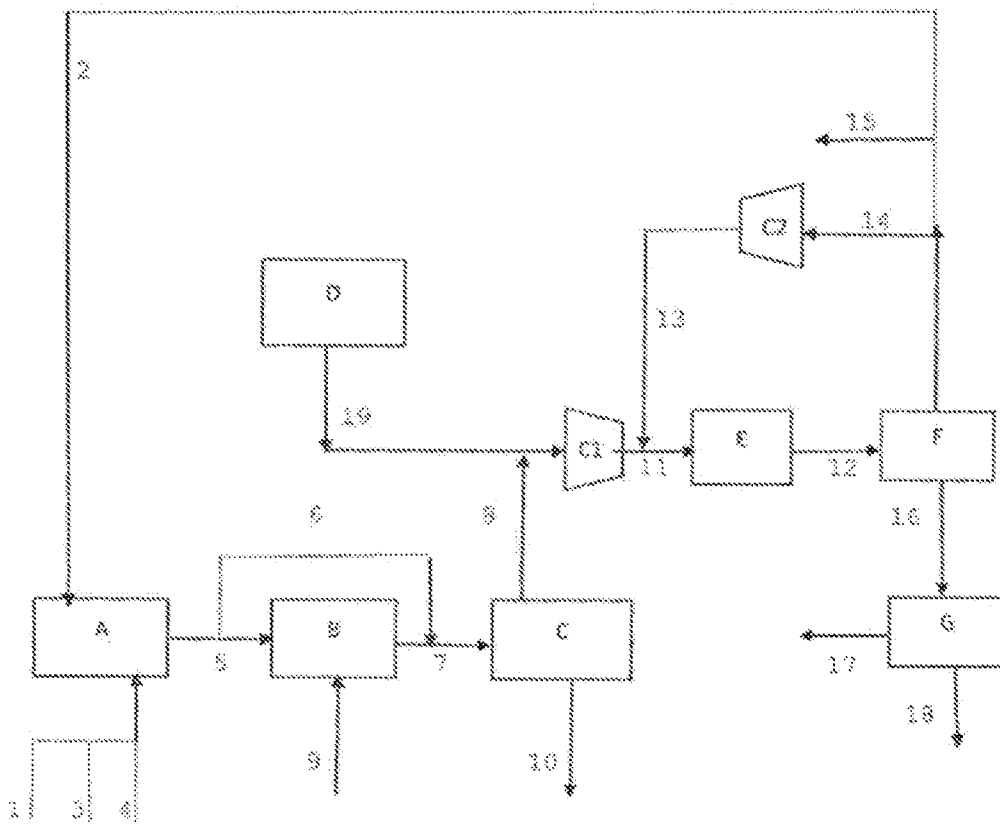


Figura 1

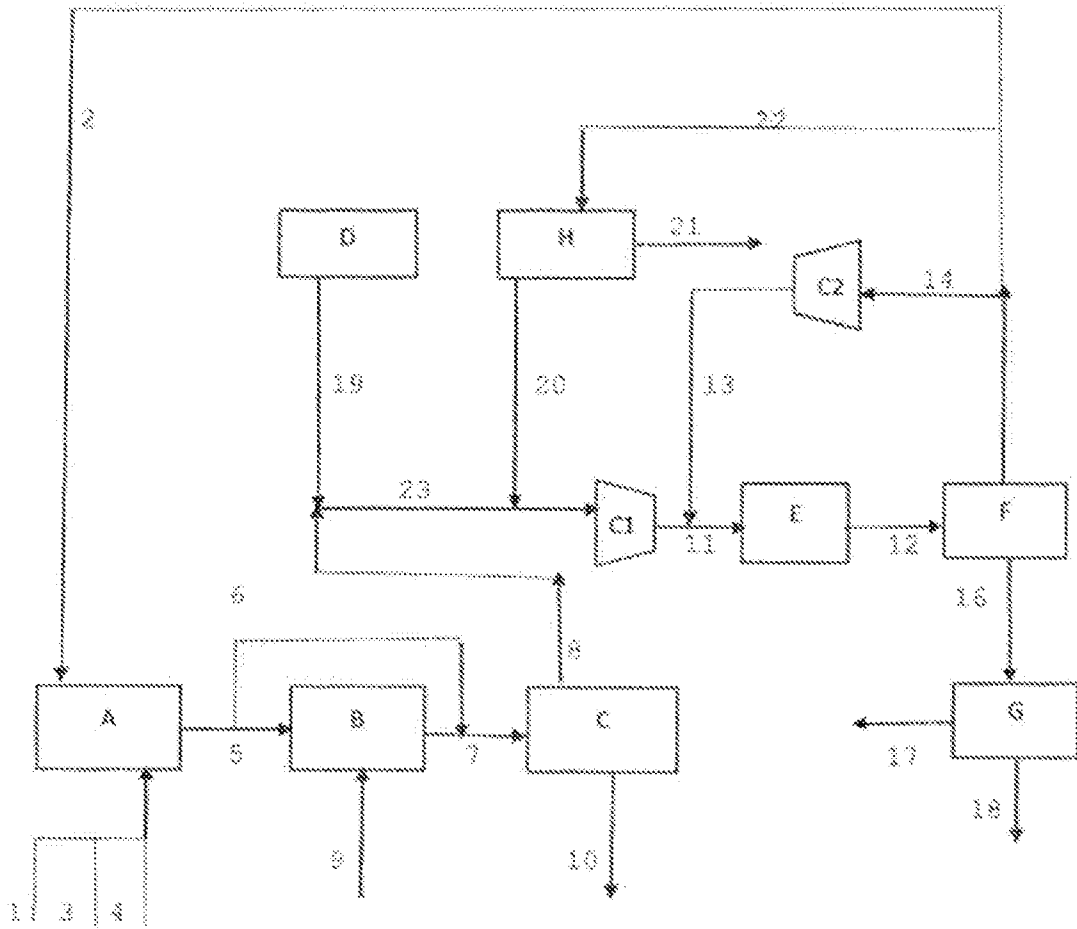


Figura 2

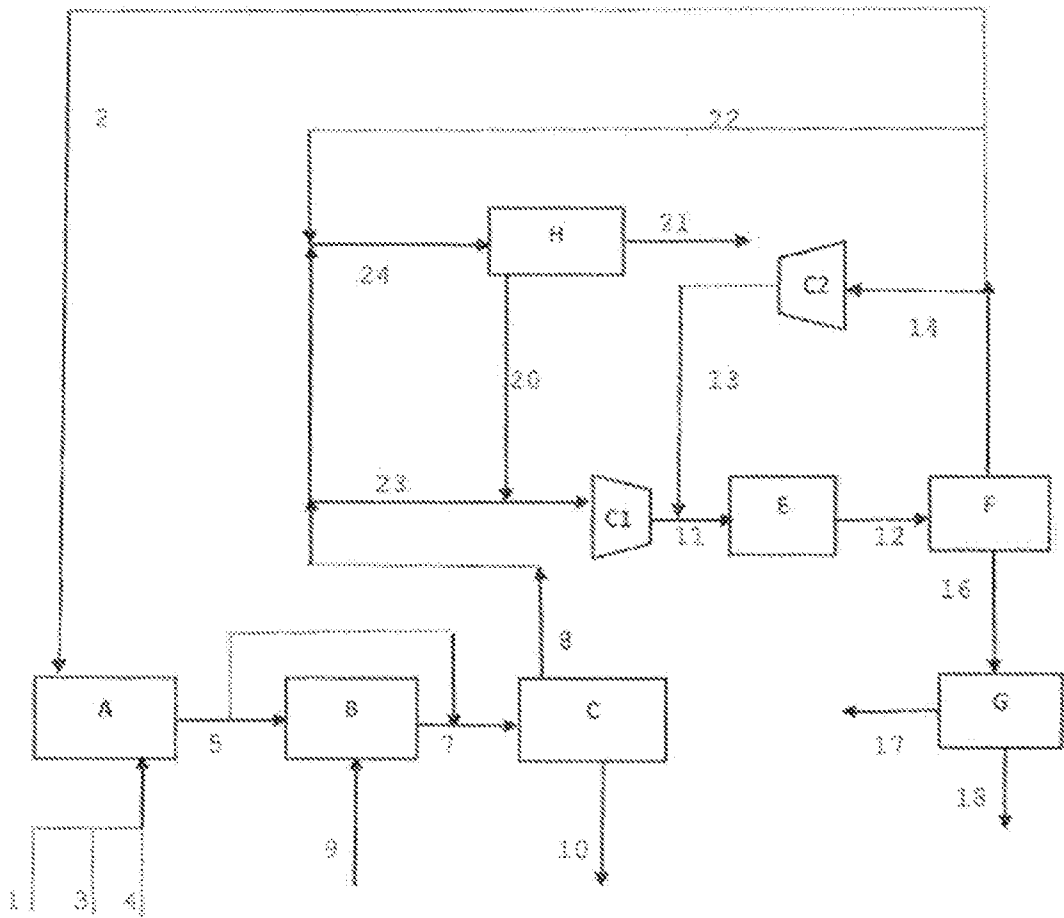


Figura 3

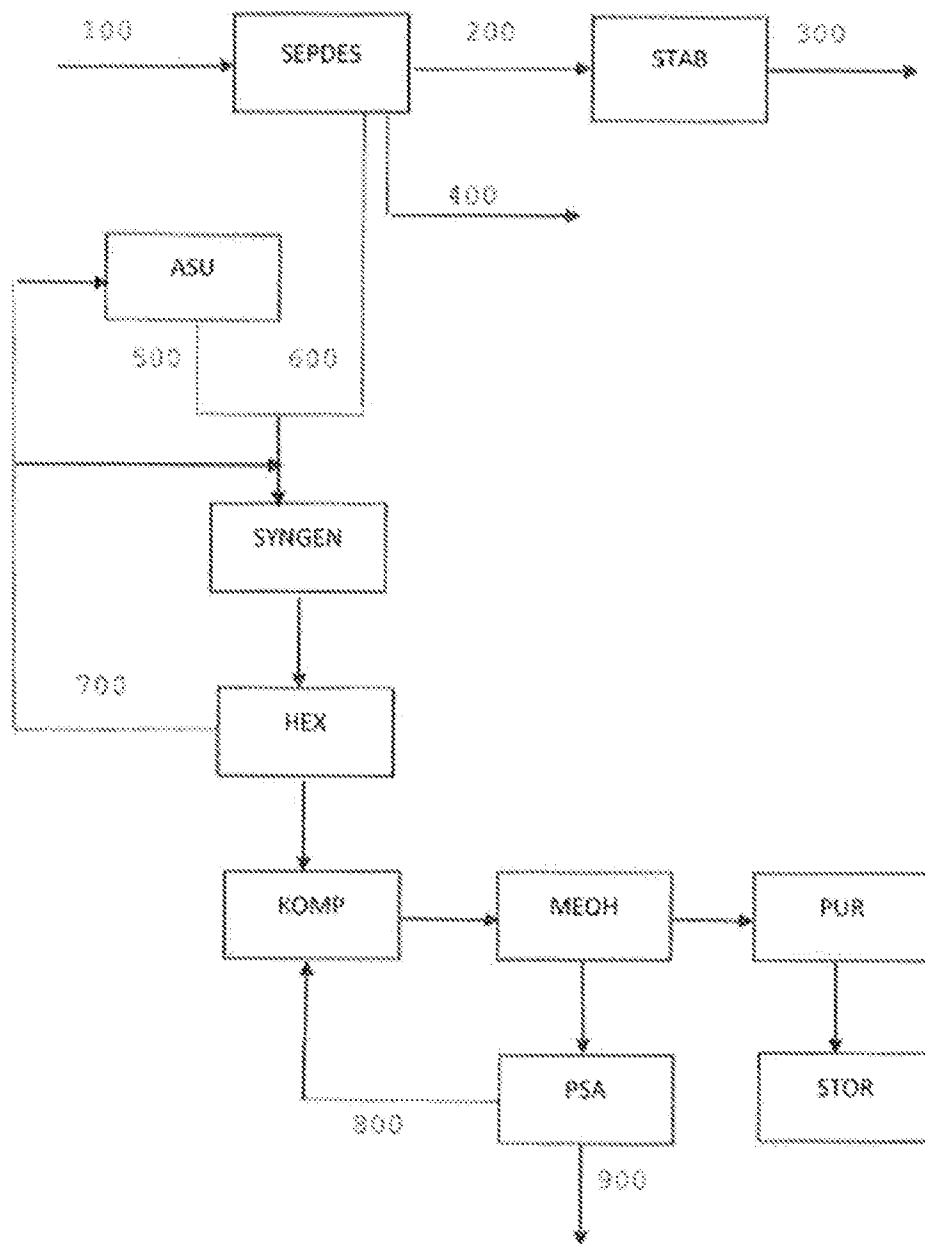


Figura 4