

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 342**

51 Int. Cl.:
C07C 29/152 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2021 PCT/EP2021/081524**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2022 WO22106313**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2021 E 21807114 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 4247776**

54 Título: **Proceso para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis rico en CO2**

30 Prioridad:
17.11.2020 EP 20315455

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2025

73 Titular/es:
**TOTALENERGIES ONETECH (100.00%)
La Défense 6 2 Place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:
**GRASSO, GIACOMO;
CURULLA-FERRE, DANIEL y
STEWART, JOSEPH**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 3 009 342 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

Proceso para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis rico en CO₂

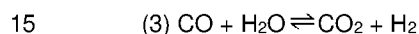
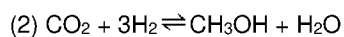
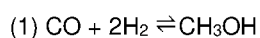
Campo de la descripción

La presente descripción se refiere a un proceso para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis.

5 Antecedentes técnicos

El metanol se usa ampliamente en diferentes aplicaciones tales como la síntesis de formaldehído, que luego está implicado en la fabricación de materiales plásticos, pinturas y textiles, por ejemplo; la producción de éter dimetílico, que puede usarse en aerosoles o como combustible alternativo para motores diésel; la transesterificación de triglicéridos para producir biodiésel; o como disolvente o combustible para motores.

10 El metanol se produce comercialmente a partir del gas de síntesis (sintegás), es decir, una mezcla de óxidos de carbono (es decir, monóxido de carbono (CO) y/o dióxido de carbono (CO₂)) e hidrógeno (H₂) que se puede producir a partir de una variedad de fuentes carbonatadas. El CO y el CO₂ reaccionan con H₂ según las ecuaciones siguientes:



en donde la tercera corresponde a la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS).

Un catalizador ampliamente usado es Cu/ZnO/Al₂O₃ (CuZnAl), descrito por ejemplo en la patente GB1159035.

20 Normalmente, una corriente de alimentación de gas de síntesis que contiene aproximadamente 3 % en volumen de CO₂ se usa en el proceso de síntesis de metanol. Esta cantidad de 3 % en volumen es un valor óptimo ya que se ha demostrado que aumentar el contenido de CO₂ en la alimentación del gas de síntesis es perjudicial (Sahibzada, M. et al: J. Catal, 1998, 174, 111-118; Martin, O. y Pérez-Ramírez, J.; Catal. Sci. Technol. 2013, 3, 3343-3352) para la productividad de metanol debido a la gran cantidad de agua coproducida, que inhibe fuertemente la actividad del catalizador y da como resultado la pérdida de estabilidad del catalizador. Se produce agua directamente en la hidrogenación de CO₂ a metanol, así como en la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS) que compete con la reacción de hidrogenación.

25 El uso de mayores cantidades de CO₂ en la producción de metanol es de interés debido a que el CO₂ es un gas de efecto invernadero íntimamente relacionado con la actividad industrial y la sociedad moderna y, por lo tanto, dicho uso podría ayudar a reducir la huella de CO₂ de las industrias.

30 La mayoría de la investigación actual en la síntesis de metanol a partir de CO₂ se ha centrado en la optimización del catalizador de Cu/Zn/Al disponible comercialmente para evitar su desactivación en presencia de agua o para inhibir la reacción de RWGS, como se describe, por ejemplo, en "Zinc-rich copper catalysts promoted by gold for methanol synthesis" por Martin, O. et al.; ACS Catal. 2015, 5, 5607-5616.

35 A pesar de las mejoras, estos problemas no se han superado completamente. Así, se han investigado nuevas formulaciones catalíticas, tales como Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂ en Toyir, J. et al.; Appl. Catal., B 2001, 29, 207-215; o Pd-ZnO/CNT en Liang, X. L. et al.; Appl. Catal., B 2009, 88, 315-322; o Cu/TaC en Dubois, J. L. et al.; Chem. Lett. 1992, 21, 5-8; o LaCr_{0,5}Cu_{0,5}O₃ en Jia, L. et al.; Catal. Commun. 2009, 10, 2000-2003.

40 De estos, solo Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂ mostró tanto actividad como selectividad altas (99,5 %). Sin embargo, también se ha demostrado que los catalizadores optimizados con bajo contenido de Cu experimentan inhibición por H₂O, limitando su explotación únicamente a bajos niveles de conversión (Martin et al.; ACS Catal. 2015, 5, 5607-5616). Además, existen pocos o ningún dato para evaluar la estabilidad a largo plazo de dichos catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol.

45 Recientemente se ha identificado al óxido de indio (In₂O₃) como un buen catalizador potencial para la hidrogenación de CO₂ a metanol en base a cálculos de la teoría del funcional de densidad en "Active Oxygen Vacancy Site for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on In₂O₃(110): a DFT study" Ye, J. et al.; ACS Catal. 2013, 3, 1296-1306. Este estudio indica que la superficie de In₂O₃(110) defectuosa en oxígeno puede activar el CO₂ e hidrogenarlo a través de las especies HCOO y H₃CO a metanol. Un estudio experimental sobre In₂O₃ disponible comercialmente demostró la conversión razonable de CO₂ para este catalizador pero solo con baja selectividad en "Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst" Sun, K. et al., J. CO₂ Util. 2015, 12, 1-6.

50 La patente internacional WO2017/019961 se refiere a un reactor de dos etapas para reacciones exotérmicas reversibles. En particular, el reactor contiene una primera etapa isotérmica seguida de una segunda etapa de enfriamiento.

En la patente europea EP 3 034 161 se ha diseñado un reactor con dos reactores para la producción de metanol. La corriente líquida que se produce después de poner en contacto la corriente de alimentación de gas de síntesis con el primer reactor se elimina del diseño del reactor usando un disolvente, normalmente alcohol, capaz de absorber el metanol y el agua. La eliminación de los productos del primer reactor es una aplicación del principio de Le Chatelier y está mejorando la conversión del reactivo gestionando adecuadamente la termodinámica de las reacciones (1), (2) y (3). Sin embargo, no aborda el problema de usar una corriente de alimentación de gas de síntesis rica en CO₂.

Las patentes US2011/0178188 y US2011065966 son sobre un proceso para producir metanol a partir de un gas de síntesis que contiene hidrógeno y óxidos de carbono en donde el gas de síntesis se hace pasar a través de un primer reactor, enfriado con agua, en donde una parte de los óxidos de carbono se convierte catalíticamente en metanol. La mezcla resultante que contiene gas de síntesis y vapor de metanol se suministra a un segundo reactor, enfriado con gas, en donde una parte adicional de los óxidos de carbono se convierte en metanol. Posteriormente, se separa metanol del gas de síntesis, y se recircula gas de síntesis al primer reactor. El gas de refrigeración fluye a través del segundo reactor en cocorriente a la mezcla retirada del primer reactor. Estos documentos no dicen nada sobre el uso de una corriente de alimentación de gas de síntesis rica en CO₂ y cómo reducir la desactivación del catalizador debido a la presencia de un alto contenido de CO₂ en el gas de síntesis.

La patente internacional WO2014206635 es sobre un proceso para la preparación de metanol en reactores paralelos, que comprende las etapas de (a) hacer reaccionar óxidos de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de metanol en un primer reactor de metanol para obtener un primer efluente que contiene metanol, (b) introducir y hacer reaccionar gas de síntesis no convertido en un segundo reactor de metanol en presencia de un catalizador de metanol para obtener un segundo efluente que contiene metanol, estando conectados el primer reactor de metanol y el segundo reactor de metanol en paralelo, (c) combinar el primer y segundo efluente, y (d) enfriar y separar el efluente combinado y enfriado en una fase líquida que contiene metanol y gas de síntesis no convertido, el catalizador de metanol en el primer reactor de metanol se enfría indirectamente mediante agua hirviendo y el catalizador de metanol en el segundo reactor de metanol se enfría directa o indirectamente mediante el gas de síntesis no convertido antes de la conversión en el segundo efluente. Aquí tampoco se trata el uso de una corriente de alimentación de gas de síntesis rica en CO₂.

Todavía existe la necesidad de un proceso de síntesis de metanol que pueda convertir una corriente de alimentación de gas de síntesis rica en CO₂ en metanol sin estar sujeto a desactivación del catalizador.

Compendio de la descripción

Según un primer aspecto, la descripción proporciona un proceso de síntesis de metanol notable porque comprende las etapas siguientes:

a. proporcionar una corriente de alimentación de gas de síntesis que comprende hidrógeno y óxidos de carbono, en donde los óxidos de carbono se seleccionan de dióxido de carbono o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono siempre que la relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono (CO₂/CO) en la mezcla sea igual o mayor que 1,0, y que dicha corriente de alimentación de gas de síntesis comprenda al menos 12,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis;

b. proporcionar una primera composición catalítica que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol;

c. poner en contacto dicha corriente de alimentación de gas de síntesis con dicha primera composición catalítica bajo las primeras condiciones de reacción que comprenden las primeras condiciones de temperatura, para proporcionar un primer efluente gaseoso y opcionalmente un primer efluente líquido;

d. proporcionar una segunda composición catalítica que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol en donde dicho al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es igual o diferente de dicho primer catalizador de síntesis de metanol;

e. poner en contacto al menos una parte de dicho primer efluente gaseoso con la segunda composición catalítica bajo unas segundas condiciones de reacción que comprenden unas segundas condiciones de temperatura, para proporcionar un segundo efluente gaseoso y un segundo efluente líquido;

f. recuperar metanol de uno o más seleccionados del primer efluente gaseoso y el segundo efluente gaseoso,

en donde las primeras condiciones de temperatura son al menos 275 °C y en donde las segundas condiciones de temperatura son más bajas que las primeras condiciones de temperatura y las segundas condiciones de temperatura varían entre 180 °C y 250 °C;

y en donde dicho primer efluente gaseoso se somete a una etapa de separación antes de ponerse en contacto con la segunda composición catalítica en la etapa (e) para eliminar al menos una parte del metanol y el agua.

Preferentemente, las primeras condiciones de temperatura comprenden una temperatura que varía entre 275 °C y 350 °C, más preferiblemente entre 280 °C y 340 °C, incluso más preferiblemente entre 290 °C y 340 °C.

Además, se pueden usar ventajosamente una o más de las siguientes características para definir adicionalmente las primeras condiciones de temperatura bajo las cuales puede ocurrir el proceso según la descripción:

- 5 • Dichas primeras condiciones de temperatura son al menos 280 °C, más preferiblemente al menos 285 °C, incluso más preferiblemente al menos 290 °C, lo más preferiblemente al menos 280 °C, incluso lo más preferiblemente al menos 290 °C, o al menos 300 °C.
- Dichas primeras condiciones de temperatura son como máximo 350 °C, más preferiblemente como máximo 340 °C.
- Las primeras condiciones de temperatura son las condiciones de temperatura de inicio de funcionamiento.

10 Se ha encontrado que es posible proporcionar un proceso para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis en donde el catalizador para realizar la conversión de gas de síntesis a metanol puede protegerse del CO₂ comprendido en un gas de síntesis rico en CO₂. El uso de una secuencia de dos composiciones catalíticas colocadas en dos reactores posteriores permite trabajar en diferentes condiciones de reacción para convertir el gas de síntesis en metanol. Producir metanol dentro del primer reactor permite disminuir la cantidad de dióxido de carbono en el primer efluente gaseoso producido después del contacto con la primera composición catalítica. La segunda composición catalítica (que puede ser la misma que la primera composición catalítica o diferente) se coloca más abajo que la primera composición catalítica y, por lo tanto, se pone en contacto con una corriente de alimentación que tiene una cantidad reducida de CO₂, que permite trabajar la segunda composición catalítica en condiciones más suaves y, posteriormente, mantenerla en funcionamiento durante un período más largo. La menor relación molar de CO₂/CO en el primer efluente gaseoso comparada con la mayor relación molar de CO₂/CO en la corriente de alimentación de gas de síntesis permite no desactivar o desactivar en un menor grado la segunda composición catalítica. El proceso descrito ha permitido además mejorar la velocidad de conversión de gas de síntesis a metanol, en donde el gas de síntesis es rico en CO₂.

15 Preferentemente, las segundas condiciones de temperatura son las mismas o más bajas que las primeras condiciones de temperatura. Más preferiblemente, las segundas condiciones de temperatura son más bajas que las primeras condiciones de temperatura. Esto permite que la segunda composición catalítica funcione de manera más óptima.

20 Como después de la etapa (c), se produce metanol, la primera composición catalítica es, por lo tanto, diferente de un lecho protector, ya que un lecho protector realizaría una reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, dando como resultado la producción de CO como producto principal. Ventajosamente, el contenido de metanol que se puede encontrar en el primer efluente gaseoso varía de 1,0 a 21,0 % en moles en base al contenido molar total del primer efluente gaseoso. Preferentemente, el primer efluente gaseoso comprende al menos 1,0 % en moles de metanol en base al contenido molar total del primer efluente gaseoso, más preferiblemente al menos 2,0 % en moles. El primer efluente que sale del reactor es gaseoso. El primer efluente gaseoso se separa opcionalmente en un primer efluente líquido y un primer efluente gaseoso seco.

25 Preferentemente, se pueden usar una o más de las siguientes características para definir mejor la corriente de alimentación del gas de síntesis:

- 30 • Cuando los óxidos de carbono presentes en la corriente de alimentación del gas de síntesis son una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, dicha mezcla tiene una relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono (CO₂/CO) igual o superior a 1,5, preferiblemente igual o superior a 2,0, o igual o superior a 2,5; más preferiblemente igual o superior a 3,0 o igual o superior a 3,5, incluso más preferiblemente igual o superior a 4,0 o igual o superior a 5,0, lo más preferiblemente igual o superior a 8,0, e incluso lo más preferiblemente igual o superior a 10,0.
- 35 • La corriente de alimentación de gas de síntesis comprende hidrógeno y óxidos de carbono (es decir, relación de H₂/(CO+CO₂) en una relación molar de hidrógeno sobre óxidos de carbono que varía entre 2 y 5; preferiblemente entre 3 y 4.
- 40 • La relación molar de hidrógeno a dióxido de carbono (H₂/CO₂) en la corriente de alimentación de gas de síntesis es al menos 2,0, preferiblemente es al menos 2,5 o al menos 2,8, más preferiblemente es al menos 3,0.
- 45 • La relación molar de hidrógeno a dióxido de carbono (H₂/CO₂) en la corriente de alimentación de gas de síntesis es como máximo 10,0, preferiblemente es como máximo 7,5 o como máximo 5,0, más preferiblemente es como máximo 4,5.
- 50 • La corriente de alimentación de gas de síntesis comprende más de 12,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de la corriente de alimentación de gas de síntesis, preferiblemente al menos 15,0 % en moles, más preferiblemente al menos 18,0 % en moles e incluso más preferiblemente al menos 20,0 % en moles, o al menos 22,0 % en moles.
- La corriente de alimentación de gas de síntesis comprende gas inerte a una concentración que es inferior al 0,5 %

en volumen en base al volumen total de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis, preferiblemente inferior al 0,4 % en volumen, o inferior al 0,3 % en volumen, o inferior al 0,2 % en volumen, o inferior al 0,1 % en volumen. Por ejemplo, el gas inerte para dicha reacción es o comprende nitrógeno, helio y/o argón.

- 5 • La corriente de alimentación de gas de síntesis comprende metano a una concentración que es inferior al 0,5 % en volumen en base al volumen total de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis, preferiblemente inferior al 0,4 % en volumen, o inferior al 0,3 % en volumen, o inferior al 0,2 % en volumen, o inferior al 0,1 % en volumen.

Por ejemplo, la primera composición catalítica es la misma o diferente de la segunda composición catalítica; preferiblemente, la primera composición catalítica y la segunda composición catalítica son las mismas.

10 En una realización preferida, al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol son iguales.

Ventajosamente, el catalizador de síntesis de metanol es o comprende un catalizador de óxido de cobre y zinc. En una realización alternativa, al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol son diferentes. Preferentemente, el al menos un primer catalizador de síntesis de metanol es o comprende un catalizador de óxido de cobre y zinc y/o al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es un catalizador de síntesis de metanol que es diferente de un catalizador de óxido de cobre y zinc.

20 Cualquiera que sea la realización elegida, al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y/o al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende un catalizador de óxido de cobre y zinc o un catalizador de óxido de indio. Es ventajoso que el catalizador de óxido de cobre y zinc se prepare por coprecipitación y/o que el catalizador de óxido de indio comprenda un promotor que comprenda al menos un metal, preferiblemente al menos un metal seleccionado de rutenio, rodio, oro, iridio, paladio, plata, osmio, platino, cobre, níquel, cobalto y cualquier combinación de los mismos, más preferiblemente paladio.

25 Cualquiera que sea la realización elegida, al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y/o al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende uno o más seleccionados de un catalizador de óxido de cobre y zinc, un catalizador de óxido de indio, ZnO, Au/ZnO, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/La₂O₃, Au/ZnFe₂O₄, Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, Zn/Fe₂O₃; preferiblemente seleccionado de un catalizador de óxido de indio, Cu-ZnO, Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂, Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂, ZnO, Au/ZnO, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/La₂O₃, Au/ZnFe₂O₄, Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃, Cu/ZnO, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, Zn/Fe₂O₃; más preferiblemente Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂, y Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂; incluso más preferiblemente de Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.

30 Preferentemente, una o más de las siguientes características definen la primera composición catalítica que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y que se proporciona en la etapa (b) del proceso de síntesis de metanol según la descripción:

- Dicha primera composición catalítica se activa respectivamente antes de la etapa (c).
- Dicha primera composición catalítica comprende uno o más primeros catalizadores de síntesis de metanol con un área superficial en el intervalo de 5 m² g⁻¹ a 400 m² g⁻¹, como se determina por el análisis de sorción de N₂ según la norma ASTM D3663-03.

Preferentemente, una o más de las siguientes características definen la segunda composición catalítica que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol y que se proporciona en la etapa (d) del proceso de síntesis de metanol según la descripción:

- Dicha segunda composición catalítica se activa respectivamente antes de la etapa (e).
- Dicha segunda composición catalítica comprende uno o más segundos catalizadores de síntesis de metanol con un área superficial en el intervalo de 5 m² g⁻¹ a 400 m² g⁻¹, como se determina por el análisis de sorción de N₂ según la norma ASTM D3663-03.

45 Ventajosamente, cuando el al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y/o el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende un catalizador de óxido de cobre y zinc, una o más de las siguientes características definen dicho catalizador de óxido de cobre y zinc:

- Dicho catalizador de óxido de cobre y zinc se selecciona de Cu/ZnO, Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂, Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂ y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente dicho catalizador de óxido de cobre y zinc es o comprende Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.
- Dicho catalizador de óxido de cobre y zinc se activa antes de la etapa (c) y/o la etapa (e); preferiblemente mediante reducción con hidrógeno.
- Dicho catalizador de óxido de cobre y zinc se prepara por coprecipitación.

ES 3 009 342 T3

- Dicho catalizador de óxido de cobre y zinc es un catalizador soportado activado y/o tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tal como de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ como se determina según el análisis de sorción de N_2 según la norma ASTM D3663-03.

5 Ventajosamente, cuando el al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y/o el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende un catalizador de óxido de indio, una o más de las siguientes características definen dicho catalizador de óxido de indio:

- Dicho catalizador de óxido de indio comprende óxido de indio en forma de In_2O_3 .
- Dicho catalizador de óxido de indio comprende además un promotor que comprende al menos un metal. Preferentemente, dicho al menos un metal se selecciona de rutenio (Ru), rodio (Rh), oro (Au), iridio (Ir), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), platino (Pt), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co) y cualquier combinación de los mismos; preferiblemente dicho al menos un metal se selecciona de níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt) y cualquier combinación de los mismos; más preferiblemente, dicho al menos un metal se selecciona de paladio (Pd) y/o platino (Pt); incluso más preferiblemente, dicho al menos un metal es paladio (Pd). Por ejemplo, el catalizador de óxido de indio comprende además un promotor que comprende o es paladio (Pd). Por ejemplo, el catalizador de óxido de indio comprende además un promotor que comprende o es platino (Pt). Por ejemplo, el catalizador de óxido de indio comprende además un promotor que comprende o es níquel (Ni).
- Dicho catalizador de óxido de indio se activa antes de la etapa (c) y/o la etapa (e); preferiblemente mediante activación térmica.
- El catalizador de óxido de indio es un catalizador soportado activado y/o tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tal como de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ como se determina según el análisis de sorción de N_2 según la norma ASTM D3663-03.
- El catalizador de óxido de indio se prepara por impregnación o por precipitación por deposición o por coprecipitación, preferiblemente por impregnación. Por ejemplo, el catalizador de óxido de indio se prepara mediante impregnación húmeda.

25 Además, se pueden usar ventajosamente una o más de las siguientes características para definir adicionalmente las segundas condiciones de temperatura bajo las cuales puede ocurrir el proceso según la descripción:

- Dichas segundas condiciones de temperatura varían entre $180 \text{ }^\circ\text{C}$ y por debajo de $250 \text{ }^\circ\text{C}$; preferiblemente, entre $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y $245 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente entre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $240 \text{ }^\circ\text{C}$, incluso más preferiblemente entre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $235 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Dichas segundas condiciones de temperatura son al menos $180 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente al menos $190 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente al menos $200 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Dichas segundas condiciones de temperatura son como máximo $250 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente por debajo de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente como máximo $245 \text{ }^\circ\text{C}$, incluso más preferiblemente como máximo $240 \text{ }^\circ\text{C}$, y lo más preferiblemente como máximo $235 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Las segundas condiciones de temperatura son las condiciones de temperatura de inicio de funcionamiento.

35 Además, se pueden usar ventajosamente una o más de las siguientes características para definir adicionalmente las condiciones de reacción bajo las que puede ocurrir el proceso según la descripción:

- Dichas primeras condiciones de reacción comprenden además primeras condiciones de presión que varían entre $0,5$ y $12,0 \text{ MPa}$, preferiblemente entre $1,0$ y $9,0 \text{ MPa}$, más preferiblemente entre $1,5$ y $8,0 \text{ MPa}$.
- Dichas segundas condiciones de reacción comprenden además segundas condiciones de presión que varían entre $0,5$ y $12,0 \text{ MPa}$, preferiblemente entre $1,0$ y $9,0 \text{ MPa}$, más preferiblemente entre $1,5$ y $8,0 \text{ MPa}$.
- Dichas primeras y segundas condiciones de reacción comprenden además respectivamente primeras y segundas condiciones de presión que son similares.
- Dichas primeras condiciones de reacción comprenden además una velocidad espacial horaria de gas de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis que varía entre 1.000 y 100.000 h^{-1} preferiblemente entre 5.000 y 50.000 h^{-1} .
- Dichas segundas condiciones de reacción comprenden además una velocidad espacial horaria del gas de dicho primer efluente gaseoso que varía entre 1.000 y 100.000 h^{-1} preferiblemente entre 5.000 y 50.000 h^{-1} .
- Dichas primeras y segundas condiciones de reacción comprenden además respectivamente una velocidad espacial horaria de gas de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis y una velocidad espacial horaria de

gas de dicho primer efluente gaseoso que son idénticas.

Preferentemente, se pueden utilizar ventajosamente una o más de las siguientes características para definir adicionalmente el proceso para la síntesis de metanol según la descripción:

- 5 • Dicho primer efluente gaseoso se somete a una etapa de separación antes de ponerse en contacto con dicha segunda composición catalítica en la etapa (e) para eliminar al menos una parte de metanol y agua, en donde dicha etapa de separación se lleva a cabo por destilación.
- Al menos una parte del segundo efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con dicha primera composición catalítica de nuevo.
- 10 • Dicho primer efluente gaseoso se somete a una etapa de separación antes de ponerse en contacto con dicha segunda composición catalítica en la etapa (e) para eliminar al menos una parte de metanol y agua; preferentemente, dicha etapa de separación se lleva a cabo por destilación; y al menos una parte del segundo efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con dicha primera composición catalítica de nuevo.
- Al menos una parte del primer efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con la primera composición catalítica de nuevo.
- 15 • Al menos una parte del segundo efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con la segunda composición catalítica de nuevo.
- Al menos una parte del primer efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con la primera composición catalítica de nuevo y al menos una parte del segundo efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con la segunda composición catalítica de nuevo.

20 Según un segundo aspecto, la descripción proporciona un uso de al menos una primera composición catalítica que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol en un proceso de síntesis de metanol según el primer aspecto, siendo dicho uso notable porque se realiza en una instalación que comprende al menos dos reactores en serie, en donde

- un primer reactor comprende dicha al menos una primera composición catalítica, y
- 25 • al menos un reactor posterior dispuesto más abajo del primer reactor comprende al menos una segunda composición catalítica que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol en donde al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es igual o diferente de un primer catalizador de síntesis de metanol;

30 en donde el uso comprende proporcionar una corriente de alimentación de gas de síntesis que comprende hidrógeno y óxidos de carbono al primer reactor para poner en contacto dicha corriente de alimentación de gas de síntesis con dicha al menos primera composición catalítica, en donde los óxidos de carbono se seleccionan de dióxido de carbono o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono siempre que la relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono en la mezcla sea igual o mayor que 1,0; en donde dicha corriente de alimentación de gas de síntesis comprende al menos 12,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis;

35 en donde la temperatura dentro del primer reactor es al menos 275 °C; y además en donde las segundas condiciones de temperatura son más bajas que las primeras condiciones de temperatura y las segundas condiciones de temperatura varían entre 180 °C y 250 °C;

y en donde la instalación comprende además un primer separador gas/líquido dispuesto entre el primer reactor y al menos un reactor posterior.

40 Por ejemplo, el uso es notable porque la instalación comprende además un primer separador de gas/líquido dispuesto entre el primer reactor y al menos un reactor posterior. Ventajosamente, el uso es notable porque la instalación comprende además un separador dispuesto más abajo de dicho primer separador gas/líquido.

45 Por ejemplo, el uso es notable porque la instalación comprende además un segundo separador de gas/líquido dispuesto más abajo de dicho al menos un reactor posterior. Ventajosamente, el uso es notable porque la instalación comprende además un separador dispuesto más abajo de dicho segundo separador gas/líquido.

50 Ventajosamente, el al menos un reactor posterior que comprende dicha al menos una segunda composición catalítica forma al menos un lecho catalítico posterior y se introduce al menos un catalizador de desplazamiento inverso del gas de agua en dichos uno o más lechos catalíticos posteriores. Preferentemente, se introduce al menos un catalizador de desplazamiento inverso del gas de agua al final de dichos uno o más lechos catalíticos posteriores. Preferentemente, dichos uno o más catalizadores de desplazamiento inverso del gas de agua se seleccionan de Fe₂O₃, ZnNiFe₂O₄, Ba-Fe₃O₃-Al₂O₃-NiO, óxido de espinela de Cu-Mn, La_{2-x}Ca_xCuO₄, Cu soportado sobre óxido, CuO/ZrO₂, CeO₂/CuO, Au soportado sobre óxido, Cu-CeO₂-La₂O₃.

Por ejemplo, el primer reactor que comprende dicha al menos una primera composición catalítica forma un primer lecho catalítico y la temperatura dentro de dicho primer reactor es la temperatura a la salida de dicho primer lecho catalítico.

Por ejemplo, el al menos un reactor posterior que comprende dicha al menos una segunda composición catalítica forma al menos un lecho catalítico posterior y la temperatura dentro de dicho al menos un reactor posterior es la temperatura a la salida de cada uno del uno o más lechos catalíticos posteriores.

Descripción de las figuras

- La figura 1 ilustra una primera realización de una instalación para realizar el proceso según la descripción.
- La figura 2 ilustra una segunda realización de una instalación para realizar el proceso según la descripción.
- La figura 3 ilustra una tercera realización de una instalación para realizar el proceso según la descripción.
- 10 • La figura 4 ilustra la estabilidad de un catalizador de precipitación por deposición de paladio-óxido de indio-zirconia ($\text{Pd-In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$).
- La figura 5 demuestra el rendimiento altamente estable del catalizador soportado de $\text{Pd/In}_2\text{O}_3$ sobre ZrO_2 según esta descripción durante 24 horas, del catalizador soportado de In_2O_3 sobre ZrO_2 y con el catalizador en masa de In_2O_3 .
- 15 • La figura 6 muestra el rendimiento espacio-tiempo normalizado en metanol en función del tiempo en la corriente (TOS) del segundo catalizador de síntesis de metanol, que es $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.
- La figura 7 muestra la conversión normalizada de dióxido de carbono en función del tiempo en la corriente (TOS) del segundo catalizador de síntesis de metanol, que es $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.
- La figura 8 muestra STY de CH_3OH sobre un catalizador de $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ con el TOS de 720 h en hidrogenación de CO_2 . Condiciones de reacción: $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$; temperatura = 200 °C; presión = 3 MPa (30 bar); GHSV = 9000 h^{-1} .

20 Descripción detallada

Para la descripción, se dan las siguientes definiciones:

Como se usa en la presente memoria, el término genérico "catalizador" se refiere tanto a un "catalizador en masa" como a un "catalizador soportado". Un catalizador en masa es un catalizador que contiene solo la fase activa principal (es decir, óxido de indio). Un catalizador soportado comprende el catalizador en masa y un soporte (por ejemplo, ZrO_2). Un catalizador promovido por metal es un catalizador en donde se ha añadido un metal.

Un catalizador coprecipitado es un catalizador en donde la fase activa está mezclada íntimamente con el soporte, en contraste con las técnicas de precipitación por deposición y las técnicas de impregnación en donde la fase activa está depositada sobre el soporte.

Según la descripción, un catalizador soportado comprende un catalizador y un soporte para proporcionar soporte mecánico al catalizador soportado así como para mejorar adicionalmente la exposición de una corriente de alimentación a sitios activos del catalizador soportado.

Los metales que se pueden emplear en la presente descripción se seleccionan de Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Pt, Cu, Ni, Co, Au e Ir. En una realización preferida de la descripción, el catalizador está desprovisto de Au.

Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" como se usan en la presente memoria son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o de final abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas del método adicionales no enumerados. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen el término "que consiste en".

El rendimiento de compuestos químicos particulares se determina como el producto matemático entre la selectividad para dichos compuestos químicos particulares y la tasa de conversión de la reacción química. El producto matemático se expresa como un porcentaje.

La mención de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, fracciones comprendidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4, 5 cuando se hace referencia a, por ejemplo, varios elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se hace referencia a, por ejemplo, mediciones). La mención de los puntos finales también incluye los valores de punto final mencionados en sí mismos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente memoria pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

Los rasgos, estructuras, características o realizaciones particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como resultará evidente para un experto en la materia a partir de esta descripción, en una o más realizaciones.

ES 3 009 342 T3

La corriente de alimentación 3 de gas de síntesis

En el proceso de síntesis de metanol según la descripción, una corriente de alimentación 3 de gas de síntesis compuesta por gas hidrógeno y óxidos de carbono (es decir, seleccionados de dióxido de carbono o una mezcla de gases de CO_2 y CO) se hace que interactúen posteriormente con dos composiciones catalíticas.

5 Según la descripción, la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis está compuesta por gas hidrógeno y óxidos de carbono, en donde los óxidos de carbono se seleccionan de dióxido de carbono o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono; preferentemente, los óxidos de carbono son una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono.

10 Cuando la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis comprende hidrógeno y una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, la corriente de alimentación puede ser rica en CO o rica en CO_2 . Según la descripción, se emplea una corriente de alimentación rica en CO_2 . La corriente de alimentación rica en CO_2 puede tener una relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono (CO_2/CO) que es igual o mayor que 1,0.

15 En una realización preferida, la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis comprende más de 12,0 % en moles de CO_2 en base al contenido molar total de la corriente de alimentación de gas de síntesis 3, preferiblemente al menos 15,0 % en moles, más preferiblemente al menos 18,0 % en moles, incluso más preferiblemente al menos 20,0 % en moles, lo más preferiblemente al menos 22,0 % en moles.

20 En una realización preferida, la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis comprende como máximo 40 % en moles de CO_2 en base al contenido molar total de la corriente de alimentación de gas de síntesis 3, preferiblemente como máximo 35 % en moles, más preferiblemente como máximo 30 % en moles; incluso más preferiblemente como máximo 25 % en moles.

En una realización, la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis comprende como máximo 10,0 % en moles de monóxido de carbono en base al contenido molar total de la corriente de alimentación de gas de síntesis 3, preferiblemente como máximo 5,0 % en moles, más preferiblemente como máximo 2,0 % en moles, incluso más preferiblemente como máximo 1,0 % en moles, lo más preferiblemente como máximo 0,5 % en moles.

25 En una realización, la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis está desprovista de monóxido de carbono.

En una realización preferida, la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis comprende como máximo 90 % en moles de H_2 en base al contenido molar total de la corriente de alimentación de gas de síntesis 3, preferiblemente como máximo 80 % en moles, más preferiblemente como máximo 70 % en moles, incluso más preferiblemente como máximo 60 % en moles.

30 En una realización preferida, la corriente de alimentación 3 del gas de síntesis comprende hidrógeno y óxidos de carbono en una relación molar de hidrógeno sobre óxidos de carbono (es decir, relación de $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$) que varía entre 2 y 5; preferiblemente entre 3 y 4.

35 En una realización preferida, en donde la corriente de alimentación de gas de síntesis es una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono; la relación molar de dióxido de carbono a monóxido de carbono (CO_2/CO) en la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis (es decir, en la mezcla) es igual o mayor que 1,5; preferiblemente igual o mayor que 2,0, más preferiblemente igual o mayor que 3,0, o igual o mayor que 3,5; incluso más preferiblemente igual o mayor que 4,0 o igual o mayor que 5,0, lo más preferiblemente igual o mayor que 8,0, e incluso lo más preferiblemente igual o mayor que 10,0.

40 En una realización preferida, en donde la corriente de alimentación de gas de síntesis es una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono; la relación molar de dióxido de carbono a monóxido de carbono (CO_2/CO) en la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis (es decir, en la mezcla) es infinita (es decir, no está presente monóxido de carbono en la corriente de alimentación de gas de síntesis 3), preferiblemente como máximo 20,0, más preferiblemente como máximo 15,0, incluso más preferiblemente como máximo 10,0.

45 En una realización, en donde la corriente de alimentación del gas de síntesis es una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono; la relación molar de dióxido de carbono a monóxido de carbono (CO_2/CO) en la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis (es decir, en la mezcla) varía de 1,0 a 10,0, preferiblemente varía de 1,5 a 8,0; preferiblemente varía de 3,0 a 8,0.

50 En una realización preferida, la relación molar de hidrógeno a dióxido de carbono (H_2/CO_2) en la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis es al menos 2,0, preferiblemente es al menos 2,5 o al menos 2,8, más preferiblemente es al menos 3,0. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno a dióxido de carbono (H_2/CO_2) en la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis es como máximo 10,0, preferiblemente es como máximo 7,5 o como máximo 5,0, más preferiblemente es como máximo 4,5.

La primera composición catalítica 9

El proceso según la descripción comprende el uso de una primera composición catalítica 9 que es susceptible de

resistir a una alta concentración de dióxido de carbono. Dicha primera composición catalítica 9 comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol. Es ventajoso que dicho al menos un primer catalizador de síntesis de metanol sea un catalizador de óxido de cobre y zinc o un catalizador de óxido de indio, preferiblemente un catalizador de óxido de cobre y zinc.

- 5 Con respecto a los catalizadores de óxido de indio, en condiciones de reacción estándar, no se desactivan cuando están en presencia de una alta concentración de dióxido de carbono. Se observa un comportamiento similar cuando se han usado catalizadores de óxido de cobre y zinc. Ventajosamente, el catalizador de óxido de indio puede comprender además un soporte de catalizador. El óxido de indio en forma de In_2O_3 depositado sobre un soporte de catalizador y su método de preparación son conocidos y se describen, por ejemplo, en las patentes internacionales
10 WO2017/118572 y en WO2017/118573.

Por lo tanto, las primeras condiciones de temperatura que se proporcionan tras la reacción con la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis varían entre 275 °C y 350 °C, preferiblemente entre 275 °C y 345 °C, más preferiblemente entre 280 °C y 340 °C, incluso más preferiblemente entre 285 °C y 335 °C mientras que las segundas condiciones de temperatura son más bajas que las primeras condiciones de temperatura y/o varían, por ejemplo, entre
15 180 °C y 250 °C, preferiblemente entre 180 °C y por debajo de 250 °C; más preferiblemente, entre 185 °C y 245 °C, incluso más preferiblemente entre 190 °C y 250 °C; lo más preferiblemente, entre 190 °C y 240 °C, incluso lo más preferiblemente entre 200 °C y 235 °C.

Por ejemplo, las primeras condiciones de temperatura son al menos 275 °C, más preferiblemente al menos 280 °C, incluso más preferiblemente al menos 285 °C, lo más preferiblemente al menos 290 °C, incluso lo más preferiblemente al menos 295 °C, o al menos 300 °C. Por ejemplo, las primeras condiciones de temperatura son como máximo 350 °C, preferiblemente como máximo 345 °C, más preferiblemente como máximo 340 °C.

Por ejemplo, las segundas condiciones de temperatura son al menos 180 °C, preferiblemente al menos 190 °C, y más preferiblemente al menos 200 °C. Por ejemplo, las segundas condiciones de temperatura son como máximo 250 °C, preferiblemente por debajo de 250 °C; más preferiblemente como máximo 245 °C o como máximo 240 °C, incluso
25 más preferiblemente como máximo 235 °C.

Las primeras condiciones de temperatura son ventajosamente las condiciones de temperatura de inicio de funcionamiento.

Las primeras condiciones de reacción también comprenden primeras condiciones de presión que varían entre 0,5 y 12,0 MPa, preferiblemente entre 1,0 y 9,0 MPa, más preferiblemente entre 1,5 y 8,0 MPa.

- 30 Las primeras condiciones de reacción comprenden además una velocidad espacial horaria de gas de dicha corriente de alimentación 3 de gas de síntesis que varía entre 1.000 y 100.000 h^{-1} , preferiblemente entre 2.500 y 75.000 h^{-1} , más preferiblemente entre 5.000 y 50.000 h^{-1} .

El al menos un primer catalizador de síntesis de metanol de la primera composición catalítica 9 permite convertir gas de síntesis en metanol y puede ser uno o más seleccionados de un catalizador de óxido de cobre y zinc y/o un catalizador de óxido de indio.
35

Por ejemplo, al menos un primer catalizador de síntesis de metanol de la primera composición catalítica 9 permite convertir gas de síntesis en metanol y puede ser uno o más seleccionados de un catalizador de óxido de cobre y zinc y un catalizador de óxido de indio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, ZnO , Au/ZnO , $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Au/TiO_2 , Au/ZrO_2 , $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, Fe_2O_3 , $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

- 40 Por ejemplo, al menos un primer catalizador de síntesis de metanol de la primera composición catalítica 9 permite convertir gas de síntesis en metanol y puede ser uno o más seleccionados de un catalizador de óxido de indio $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-ZnO-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, ZnO , Au/ZnO , $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Au/TiO_2 , Au/ZrO_2 , $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, Fe_2O_3 , $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Cu/ZnO , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, preferiblemente $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-ZnO-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$; más preferiblemente de $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

- 45 En la configuración de la presente descripción, al menos un reactor 19 posterior se coloca más abajo de dicho primer reactor 11 y comprende una segunda composición catalítica 17 que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol. La presencia de la primera composición catalítica 9 que comprende al menos el primer catalizador de síntesis de metanol permite proteger el segundo catalizador de síntesis de metanol de la segunda composición catalítica 17 que está presente dispuesta más abajo. Esto permite disminuir el contenido de CO_2 en el primer efluente
50 15 gaseoso que se dirige al reactor posterior o al segundo reactor 19. Por esta razón, es posible llevar a cabo la etapa (d) del proceso descrito en las segundas condiciones de temperatura más bajas que las primeras condiciones de temperatura y posteriormente mejorar la protección de la segunda composición catalítica 17 frente a la desactivación.

La presencia de la primera composición catalítica 9 que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol permite producir metanol ya en el primer reactor 11, aumentando, por lo tanto, el rendimiento global del
55 proceso. Por ejemplo, el primer efluente gaseoso comprende al menos 1,0 % en moles de metanol en base al contenido molar total del primer efluente gaseoso, más preferiblemente al menos 2,0 % en moles, incluso más

preferiblemente al menos 5,0 % en moles, lo más preferiblemente al menos 10,0 % en moles, y el contenido de metanol que puede encontrarse en el primer efluente gaseoso puede variar de 1,0 a 21,0 % en moles en base al contenido molar total del primer efluente gaseoso, preferiblemente de 2,0 a 15,0 % en moles.

La segunda composición catalítica 17

- 5 Según la descripción, se proporciona una segunda composición catalítica 17 adecuada para la síntesis de metanol más abajo de dicha primera composición catalítica 9 que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol, en donde dicha segunda composición catalítica 17 comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol. La segunda composición catalítica 17 puede ser igual o diferente de la primera composición catalítica 9. Por ejemplo, al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es el mismo o diferente de dicho primer catalizador de síntesis de metanol. Ventajosamente, la segunda composición catalítica 17 es la misma que la primera composición catalítica 9. Alternativamente, la segunda composición catalítica 17 es diferente de la primera composición catalítica 9, es decir, la segunda composición catalítica 17 comprende uno o más segundos catalizadores de síntesis de metanol que son diferentes del uno o más primeros catalizadores de síntesis de metanol de la primera composición catalítica 9.
- 10
- 15 La segunda composición catalítica 17 está presente en uno o más segundos reactores 19 colocados más abajo del primer reactor 11.

Sin embargo, cuando dicho al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es un catalizador de óxido de indio, o preferiblemente un catalizador de óxido de cobre y zinc, y está posteriormente presente en el segundo reactor 19, dicho catalizador se coloca preferiblemente en una primera zona de reacción del segundo reactor 19, colocándose el otro segundo catalizador de síntesis de metanol diferente del catalizador de óxido de indio, o diferente del catalizador de óxido de cobre y zinc respectivamente, en una zona de reacción posterior que está dispuesto más abajo de dicha primera zona de reacción. La idea detrás de dicha configuración es reducir tanto como sea posible el contenido de CO₂ en el efluente 15 gaseoso antes de ponerse en contacto con la segunda composición catalítica para evitar su desactivación y mejorar su estabilidad.

20

25 Preferentemente, el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es uno o más seleccionados de un catalizador de óxido de cobre y zinc, un catalizador de óxido de indio, ZnO, Au/ZnO, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/La₂O₃, Au/ZnFe₂O₄, Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, Zn/Fe₂O₃ y una combinación de los mismos; preferiblemente seleccionados de un catalizador de óxido de indio, Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂, Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂, ZnO, Au/ZnO, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/La₂O₃, Au/ZnFe₂O₄, Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃, Cu/ZnO, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, Zn/Fe₂O₃ y una combinación de los mismos; preferiblemente, seleccionados de Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂, y Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂, más preferiblemente seleccionados de Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.

30

En las realizaciones en donde se realiza una etapa de reciclaje en al menos un segundo reactor, uno o más catalizadores de desplazamiento inverso del gas de agua, para convertir el monóxido de carbono y el agua presentes en el uno o más segundos reactores 19 en dióxido de carbono e hidrógeno que se puede reciclar en el primer reactor 11. El uno o más catalizadores de desplazamiento inverso del gas de agua están ubicados preferiblemente en el extremo del lecho del uno o más segundos reactores.

35

Ejemplos de catalizador de desplazamiento inverso del gas de agua son Fe₂O₃, ZnNiFe₂O₄, Ba-Fe₃O₃-Al₂O₃-NiO, óxido de espinela de Cu-Mn, La_{2-x}Ca_xCuO₄, Cu soportado sobre óxido, CuO/ZrO₂, CeO₂/CuO, Au soportado sobre óxido, Cu-CeO₂-La₂O₃. El catalizador de desplazamiento inverso del gas de agua permite convertir el monóxido de carbono y el agua en el segundo reactor 19 en dióxido de carbono e hidrógeno, que luego se recuperan en el segundo efluente 23 gaseoso y pueden reciclarse en la misma etapa de reciclaje (véase más adelante).

40

Según la descripción, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol comprende un soporte de catalizador que proporciona soporte mecánico además de mejorar adicionalmente la exposición de los sitios activos a la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis o al primer efluente 15 gaseoso, respectivamente. En dicha configuración soportada, la cantidad del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol (representado como carga en peso del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol en base al peso total del catalizador soportado) puede estar en el intervalo de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 95% en peso.

45

En una realización preferida, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol es un catalizador calcinado en donde la calcinación se realiza antes de la etapa de proporcionar la composición catalítica. La etapa de calcinación se realiza ventajosamente a una temperatura por encima de 500 K (226,85 °C), preferiblemente por encima de 530 K (256,85 °C), más preferiblemente por encima de 550 K (276,85 °C), incluso más preferiblemente por encima de 570 K (296,85 °C).

50

Una vez calcinado, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol muestra una estructura cristalina observada por difracción de rayos X. Además, la ausencia de compuestos orgánicos y/o nitrogenados puede demostrarse mediante análisis de HCN. Dichos compuestos derivarían de los precursores metálicos, por ejemplo, In(NO₃)₃·xH₂O. De hecho, el catalizador no calcinado mostraría contenido orgánico y/o nitroso y/o de hidrógeno en su análisis de HCN.

55

- Por ejemplo, el soporte de catalizador del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol comprende al menos uno seleccionado de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxido de galio (Ga_2O_3), óxido de cerio (CeO_2), óxido de vanadio (V_2O_5), óxido de cromo (Cr_2O_3), dióxido de circonio (ZrO_2), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO), óxido de estaño (SnO_2), negro de humo (C) y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el soporte de catalizador del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol comprende al menos uno seleccionado de óxido de zinc (ZnO), dióxido de circonio (ZrO_2) y dióxido de titanio (TiO_2) o una combinación de los mismos; y más preferiblemente el soporte de catalizador del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende dióxido de circonio. Cuando el soporte de catalizador comprende dióxido de circonio (ZrO_2), el dióxido de circonio puede ser monoclinico, tetragonal o cúbico.
- En una realización, el soporte de catalizador del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol es dióxido de circonio o una combinación de dióxido de circonio con otro soporte de catalizador en donde el dióxido de circonio está comprendido en una cantidad de al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, e incluso más preferiblemente al menos 90 % en peso en base al peso total del soporte de catalizador, el otro soporte de catalizador se selecciona de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxido de galio (Ga_2O_3), óxido de cerio (CeO_2), óxido de vanadio (V_2O_5), óxido de cromo (Cr_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO), óxido de estaño (SnO_2), negro de humo (C) y combinaciones de los mismos; preferiblemente, el otro soporte de catalizador se selecciona de óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO_2) y combinaciones de los mismos.
- El soporte de catalizador del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol puede ser poroso o no poroso. En algunas realizaciones, el soporte de catalizador del primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol se proporciona en una forma particulada de partículas que tienen un área superficial (es decir, área superficial BET) como se determina por análisis de sorción de N_2 según la norma ASTM D3663-03, en el intervalo de aproximadamente $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tal como de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y/o con un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, tal como de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.
- El primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol puede ser un catalizador soportado calcinado y tiene preferiblemente un área superficial (es decir, área superficial BET) como se determina por análisis de sorción de N_2 según la norma ASTM D3663-03, en el intervalo de aproximadamente $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tal como de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Preferentemente, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol está en forma de partículas que tienen un tamaño de cristal medio de menos de 20 nm como se determina por difracción de rayos X, preferiblemente menos de 15 nm, más preferiblemente menos de 12 nm, incluso más preferiblemente menos de 10 nm.
- El primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol comprende una fase activa y la fase activa puede combinarse con un soporte de catalizador u otro medio de soporte a través de, por ejemplo, impregnación, de manera que el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol puede recubrirse, depositarse, impregnarse o disponerse de otro modo adyacente al soporte de catalizador. Por ejemplo, un catalizador soportado puede sintetizarse mediante una etapa de impregnación seguida de una etapa de calcinación. El primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol se puede proporcionar en formas técnicas tales como materiales extruidos, gránulos, esferas, monolitos o pélets y pueden contener aditivos tales como lubricantes, peptizantes, plastificantes, porógenos, ligantes y/o cargas.
- En una realización preferida, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol comprende al menos un metal como promotor, en donde preferiblemente el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol y el al menos un metal se depositan sobre un soporte. Preferentemente, al menos un metal se selecciona de rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), platino (Pt), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co), oro (Au), iridio (Ir) y cualquier combinación de los mismos; preferiblemente un metal seleccionado de rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), platino (Pt), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co) y cualquier combinación de los mismos; más preferiblemente, un metal seleccionado de rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), platino (Pt) y cualquier combinación de los mismos; incluso más preferiblemente, un metal seleccionado de paladio (Pd) y/o platino (Pt), y lo más preferiblemente el metal es paladio (Pd).
- En una realización, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol está desprovisto de oro (Au).
- Preferentemente, dicho al menos un metal está en una forma oxidada.
- Preferentemente, el tamaño de partícula medio de la una o más fases metálicas es menor que 5 nm como se determina por microscopía electrónica de transmisión de barrido - espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (STEM-EDX), más preferiblemente menor que 4 nm, incluso más preferiblemente menor que 2 nm.
- En una realización, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol es un catalizador soportado calcinado y comprende del 0,01 al 10 % en peso del al menos un metal en base al peso total del catalizador soportado calcinado.
- Preferentemente, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol es un catalizador soportado calcinado y comprende al menos el 0,05 % en peso del al menos un metal en base al peso total del catalizador soportado calcinado, preferiblemente al menos el 0,1 % en peso, más preferiblemente al menos el 0,3 % en peso, incluso más

preferiblemente al menos el 0,5 % en peso, y lo más preferiblemente al menos el 0,7 % en peso.

5 Preferentemente, el primer y/o segundo catalizador de síntesis de metanol es un catalizador soportado calcinado y comprende como máximo el 10,0 % en peso del al menos un metal en base al peso total del catalizador soportado calcinado, preferiblemente como máximo el 7,0 % en peso, más preferiblemente como máximo el 5,0 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 2,0 % en peso, y lo más preferiblemente como máximo el 1,0 % en peso.

Antes de la reacción, el primer catalizador de síntesis de metanol puede activarse *in situ* elevando la temperatura hasta al menos 270 °C en un flujo de una corriente de alimentación gaseosa para activación seleccionada de gases inertes, hidrogeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos.

10 Además, antes de la reacción, se puede activar el segundo catalizador de síntesis de metanol *in situ* elevando la temperatura hasta al menos 180 °C en un flujo de una corriente de alimentación gaseosa para activación seleccionada de gases inertes, hidrogeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos.

El catalizador de óxido de cobre y zinc

15 Se prefiere que el al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y/o el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol sea o comprenda un catalizador de óxido de cobre y zinc. Por ejemplo, dicho catalizador de óxido de cobre y zinc se selecciona de Cu/ZnO, Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂, Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂ y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente dicho catalizador de óxido de cobre y zinc es o comprende Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂. Antes de la etapa (c) y/o la etapa (e), dicho catalizador de óxido de cobre y zinc puede activarse, preferiblemente mediante reducción con hidrógeno. Dicho catalizador de óxido de cobre y zinc se prepara ventajosamente por coprecipitación. Por ejemplo, dicho catalizador de óxido de cobre y zinc es un catalizador soportado activado y/o tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 5 m² g⁻¹ a aproximadamente 400 m² g⁻¹, tal como de 30 m² g⁻¹ hasta aproximadamente 200 m² g⁻¹ como se determina según el análisis de sorción de N₂ según la norma ASTM D3663-03.

El catalizador de óxido de indio

25 Por ejemplo, el primer catalizador de síntesis de metanol es un catalizador de óxido de indio, ya que este catalizador proporciona una mejor resistencia a una gran cantidad de dióxido de carbono que otros catalizadores de síntesis de metanol. Como el catalizador de óxido de indio es relativamente más caro que otros catalizadores de síntesis de metanol, la configuración de la instalación de la presente descripción es ventajosa, ya que, en el primer reactor, el catalizador de óxido de indio puede convertir el gas de síntesis en metanol y agua bajo condiciones ricas en CO₂ y a temperatura elevada y por lo tanto preparar el primer efluente gaseoso para poner en contacto una segunda composición catalítica con una cantidad menor de CO₂. Esto permite usar diferentes catalizadores de síntesis de metanol en la segunda composición catalítica que son más asequibles. Además, la menor relación molar de CO₂/CO a la entrada del segundo reactor 19 permite usar una temperatura que está más baja que las primeras condiciones de temperatura.

Por ejemplo, el catalizador de óxido de indio está en forma de In₂O₃.

35 Según la descripción, el catalizador de óxido de indio comprende un soporte de catalizador que proporciona soporte mecánico, además de mejorar aún más la exposición de los sitios activos a la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis. En dicha configuración soportada, la cantidad del catalizador de óxido de indio (representada como carga en peso del catalizador en base al peso total del catalizador soportado) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 95 % en peso.

40 En una realización preferida, dicha primera composición catalítica 9 que comprende al menos un catalizador de óxido de indio se calcina antes de la etapa de proporcionar dicho catalizador. La etapa de calcinación se realiza ventajosamente a una temperatura por encima de 500 K (226,85 °C), preferiblemente por encima de 530 K (256,85 °C), más preferiblemente por encima de 550 K (276,85 °C), incluso más preferiblemente por encima de 570 K (296,85 °C).

45 Una vez calcinado, el catalizador de óxido de indio muestra una estructura cristalina observada por difracción de rayos X. Además, la ausencia de compuestos orgánicos y/o nitrogenados puede demostrarse mediante análisis de HCN. Tales compuestos derivarían de los precursores metálicos, por ejemplo, In(NO₃)₃·xH₂O. De hecho, el catalizador no calcinado mostraría contenido orgánico y/o nitroso y/o de hidrógeno en su análisis de HCN.

50 Por ejemplo, el soporte de catalizador del catalizador de óxido de indio comprende al menos uno seleccionado de sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), óxido de galio (Ga₂O₃), óxido de cerio (CeO₂), óxido de vanadio (V₂O₅), óxido de cromo (Cr₂O₃), dióxido de circonio (ZrO₂), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO), óxido de estaño (SnO₂), negro de humo (C) y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el soporte de catalizador del catalizador de indio comprende al menos uno seleccionado de óxido de zinc (ZnO), dióxido de circonio (ZrO₂) y dióxido de titanio (TiO₂) o una combinación de los mismos; y más preferiblemente el soporte de catalizador del catalizador de óxido de indio es o comprende dióxido de circonio. Cuando el soporte de catalizador comprende dióxido de circonio (ZrO₂), el dióxido de circonio puede ser monoclinico, tetragonal o cúbico.

55 En una realización, el soporte de catalizador del catalizador de óxido de indio es dióxido de circonio o una combinación

de dióxido de circonio con otro soporte de catalizador en donde el dióxido de circonio está comprendido en una cantidad de al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, e incluso más preferiblemente al menos 90 % en peso en base al peso total del soporte de catalizador, el otro soporte de catalizador se selecciona de sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), óxido de galio (Ga₂O₃), óxido de cerio (CeO₂), 5 óxido de vanadio (V₂O₅), óxido de cromo (Cr₂O₃), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO), óxido de estaño (SnO₂), negro de humo (C) y combinaciones de los mismos; preferiblemente, el otro soporte de catalizador se selecciona de óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO₂), y combinaciones de los mismos.

El soporte de catalizador del catalizador de óxido de indio puede ser poroso o no poroso. En algunas realizaciones, el soporte de catalizador del catalizador de óxido de indio se proporciona en una forma particulada de partículas que 10 tienen un área superficial (es decir, área superficial BET) como se determina por análisis de sorción de N₂ según la norma ASTM D3663-03, en el intervalo de aproximadamente 5 m² g⁻¹ a aproximadamente 400 m² g⁻¹, tal como de 30 m² g⁻¹ a aproximadamente 200 m² g⁻¹, y/o con un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 cm³ g⁻¹ a aproximadamente 10 cm³ g⁻¹, tal como de aproximadamente 0,2 cm³ g⁻¹ a aproximadamente 5 cm³ g⁻¹.

El catalizador de óxido de indio puede ser un catalizador soportado calcinado y tiene preferiblemente un área superficial (es decir, área superficial BET) como se determina por análisis de sorción de N₂ según la norma ASTM 15 D3663-03, en el intervalo de aproximadamente 5 m² g⁻¹ a aproximadamente 400 m² g⁻¹, tal como de 30 m² g⁻¹ a aproximadamente 200 m² g⁻¹.

Preferentemente, el catalizador de óxido de indio está en forma de partículas que tienen un tamaño de cristal medio 20 de menos de 20 nm como se determina por difracción de rayos X, preferiblemente menos de 15 nm, más preferiblemente menos de 12 nm, incluso más preferiblemente menos de 10 nm.

El catalizador de óxido de indio comprende una fase activa y la fase activa se puede combinar con un soporte de catalizador u otro medio de soporte a través de, por ejemplo, impregnación, de manera que el catalizador de óxido de indio se puede recubrir, depositar, impregnar o disponer de otro modo adyacente al soporte de catalizador. Por ejemplo, un catalizador soportado puede sintetizarse mediante una etapa de impregnación seguida de una etapa de calcinación. El catalizador de óxido de indio se puede proporcionar en formas técnicas tales como materiales extruidos, 25 gránulos, esferas, monolitos o pélets y puede contener aditivos tales como lubricantes, peptizantes, plastificantes, porógenos, aglutinantes y/o cargas.

En una realización preferida, el catalizador de óxido de indio comprende al menos un metal como promotor, en donde preferiblemente tanto el óxido de indio como el al menos un metal se depositan sobre un soporte. Preferentemente, al 30 menos un metal se selecciona de rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), platino (Pt), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co), oro (Au), iridio (Ir) y cualquier combinación de los mismos; preferiblemente un metal seleccionado de rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), platino (Pt), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co) y cualquier combinación de los mismos; más preferiblemente, un metal seleccionado de rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), platino (Pt) y cualquier combinación de los mismos; incluso más preferiblemente, un metal 35 seleccionado de paladio (Pd) y/o platino (Pt), y lo más preferiblemente el metal es paladio (Pd).

En una realización, el catalizador de óxido de indio está desprovisto de oro (Au).

Preferiblemente, dicho al menos un metal está en una forma oxidada.

Preferentemente, el tamaño de partícula promedio de la una o más fases metálicas es menor de 5 nm como se determina por microscopía electrónica de transmisión de barrido - espectroscopia de rayos X de dispersión de energía 40 (STEM-EDX), más preferiblemente menor de 4 nm, incluso más preferiblemente menor de 2 nm.

En una realización, el catalizador de óxido de indio es un catalizador soportado calcinado y comprende del 0,01 al 10 % en peso del al menos un metal en base al peso total del catalizador soportado calcinado.

Preferentemente, el catalizador de óxido de indio es un catalizador soportado calcinado y comprende al menos el 0,05 % en peso del al menos un metal basado en el peso total del catalizador soportado calcinado, preferiblemente al menos 45 el 0,1 % en peso, más preferiblemente al menos el 0,3 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 0,5 % en peso, y lo más preferiblemente al menos el 0,7 % en peso.

Preferentemente, el catalizador de óxido de indio es un catalizador soportado calcinado y comprende como máximo 10,0 % en peso del al menos un metal en base al peso total del catalizador soportado calcinado, preferiblemente como 50 máximo 7,0 % en peso, más preferiblemente como máximo 5,0 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo 2,0 % en peso, y lo más preferiblemente como máximo 1,0 % en peso.

Antes de la reacción, el catalizador de óxido de indio de la primera composición catalítica 9 puede activarse *in situ* elevando la temperatura hasta al menos 270 °C en un flujo de una corriente de alimentación gaseosa para activación seleccionada de gases inertes, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos.

Además, antes de la reacción, el catalizador de óxido de indio de la segunda composición catalítica 17 si se prevé esta opción menos preferida, puede activarse *in situ* elevando la temperatura hasta al menos 180 °C en un flujo de 55

una corriente de alimentación gaseosa para activación seleccionada de gases inertes, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos.

El procedimiento para la síntesis de metanol y la instalación para realizar el proceso

El proceso según la invención comprende las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar una corriente de alimentación 3 de gas de síntesis que comprende hidrógeno y óxidos de carbono, en donde los óxidos de carbono se seleccionan de dióxido de carbono o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono siempre que la relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono en la mezcla sea igual o mayor que 1,0 y que dicha corriente de alimentación de gas de síntesis comprenda al menos 12,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis;
- 10 b) proporcionar una primera composición catalítica 9 que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol;
- c) poner en contacto dicha corriente de alimentación 3 de gas de síntesis con dicha primera composición catalítica 9 bajo primeras condiciones de reacción que comprenden primeras condiciones de temperatura, para proporcionar un primer efluente 15 gaseoso y opcionalmente un primer efluente líquido;
- 15 d) proporcionar una segunda composición catalítica 17 que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol en donde dicho al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es igual o diferente de dicho primer catalizador de síntesis de metanol;
- e) poner en contacto al menos una parte de dicho primer efluente 15 gaseoso con dicha segunda composición catalítica 17 bajo unas segundas condiciones de reacción que comprenden unas segundas condiciones de temperatura, para proporcionar un segundo efluente 23 gaseoso y un segundo efluente 21 líquido;
- 20 f) recuperar metanol de uno o más seleccionados del primer efluente 15 gaseoso y el segundo efluente 23 gaseoso;

25 en donde las primeras condiciones de temperatura son al menos 275 °C y en donde las segundas condiciones de temperatura son más bajas que las primeras condiciones de temperatura y las segundas condiciones de temperatura varían entre 180 °C y 250 °C,

y en donde dicho primer efluente gaseoso se somete a una etapa de separación antes de ponerse en contacto con la segunda composición catalítica en la etapa (e) para eliminar al menos una parte de metanol y agua.

30 El proceso puede llevarse a cabo en una fase gaseosa o en una fase líquida. El disolvente que puede usarse para la reacción en fase líquida incluye hidrocarburos y otros disolventes que son preferiblemente insolubles o sólo escasamente solubles en agua. Preferiblemente, el proceso se lleva a cabo en una fase gaseosa. La siguiente descripción se refiere a las realizaciones preferidas en donde el proceso se lleva a cabo en una fase gaseosa.

El proceso y la instalación se describirán adicionalmente de manera simultánea con referencia a la figura 1.

35 La instalación 1 para realizar el proceso según la descripción comprende un primer reactor 11 y al menos un segundo reactor 19 dispuestos en serie. El primer reactor 11 está cargado con una primera composición catalítica 9 que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol, por ejemplo, un catalizador de óxido de indio o preferiblemente un catalizador de óxido de cobre y zinc, y está dispuesto más arriba del uno o más segundos reactores 19 que están cargados con una segunda composición catalítica 17 que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol, por ejemplo, uno o más catalizadores de síntesis de metanol que son diferentes de un catalizador de óxido de indio o preferiblemente diferentes de un catalizador de óxido de cobre y zinc, respectivamente. Según la descripción, cada reactor (11, 19) está provisto de un dispositivo de calentamiento del reactor; y preferentemente:

40

- un sensor y controlador de temperatura para detectar y controlar la temperatura del reactor a una temperatura de reacción; y/o

45

- controladores de flujo para controlar la velocidad de la corriente gaseosa al reactor; y/o
- un controlador de presión para controlar la presión del reactor.

Preferentemente, el uno o más primeros y/o el uno o más segundos reactores (11, 19) son reactores de lecho fijo o reactores de lecho fluidizado que comprenden al menos un lecho catalítico. Dichos reactores son bien conocidos por la persona experta en la técnica y, por ejemplo, se describen en la patente europea EP2257366 o en la patente US7279138.

50

Por ejemplo, el primer reactor 11 que comprende dicha al menos una primera composición catalítica 9 forma un primer

ES 3 009 342 T3

lecho catalítico y la temperatura dentro de dicho primer reactor 11 es la temperatura a la salida de dicho primer lecho catalítico.

5 Por ejemplo, el al menos un reactor 19 posterior que comprende dicha al menos una segunda composición catalítica 17 forma al menos un lecho catalítico posterior y la temperatura dentro de dicho al menos un reactor 19 posterior es la temperatura a la salida de cada uno de uno o más lechos catalíticos posteriores.

10 Se proporciona una corriente de alimentación 3 de gas de síntesis. La corriente de alimentación 3 de gas de síntesis comprende hidrógeno y óxidos de carbono que son una mezcla de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. Preferentemente, la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis comprende más de 3,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis. La corriente de alimentación 3 de gas de síntesis se proporciona al primer reactor 11 directamente o después de haber sido mezclada con una corriente 37 gaseosa reciclada a través de un dispositivo de mezcla 5. Preferentemente, la corriente de alimentación gaseosa resultante de la mezcla de la corriente de alimentación 3 del gas de síntesis y la corriente 37 de reciclaje todavía comprende más de 3,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de la corriente de alimentación gaseosa. La corriente de alimentación 3 de gas de síntesis o la corriente de alimentación gaseosa resultante de la mezcla de la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis y la corriente 37 de reciclaje se introduce en el primer reactor por una tubería 7.

En la etapa (c) del proceso, la corriente de alimentación (3, 7) de gas de síntesis que entra en el primer reactor 11 se pone en contacto con una primera composición catalítica 9 que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol, como se definió anteriormente, en primeras condiciones de reacción.

20 Es ventajoso que las primeras condiciones de temperatura varíen entre 275 °C y 350 °C, preferiblemente entre 275 °C y 345 °C, o entre 280 °C y 340 °C, más preferiblemente entre 285 °C y 340 °C.

25 También se prefiere que dichas primeras condiciones de reacción comprendan una presión de reacción de al menos 0,5 MPa, preferiblemente al menos 1,0 MPa, más preferiblemente al menos 2,0 MPa, incluso más preferiblemente al menos 3,0 MPa, y lo más preferiblemente al menos 4,0 MPa. Por ejemplo, la presión está comprendida entre 0,5 y 12,0 MPa, preferiblemente entre 1,0 y 9,0 MPa, más preferiblemente entre 1,5 y 8,0 MPa.

30 En una realización preferida, dichas primeras condiciones de reacción comprenden una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de la corriente de alimentación 3 del gas de síntesis, o de la corriente de alimentación gaseosa resultante de la mezcla de la corriente de alimentación 3 del gas de síntesis y la corriente de alimentación 37 de reciclaje, en el intervalo de 1.000 a 100.000 h⁻¹, preferiblemente de 2.000 a 70.000 h⁻¹, más preferiblemente de 5.000 a 60.000 h⁻¹ y más preferiblemente de 8.000 a 50.000 h⁻¹.

En una realización, el proceso se lleva a cabo con un rendimiento estable de la primera composición de catalizador para actividad y selectividad durante más de 100 h, preferiblemente más de 1.000 h, más preferiblemente más de 10.000 h, e incluso más preferiblemente más de 100.000 h sin la necesidad de reactivación o sustitución del primer catalizador de síntesis de metanol.

35 En el primer reactor 11 se produce un primer efluente 15 gaseoso. Dicho primer efluente 15 gaseoso comprende metanol, CO, agua y el CO₂ y H₂ sin reaccionar restante de la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis o de la corriente de alimentación gaseosa resultante de la mezcla de la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis y la corriente 37 de reciclaje. Al menos parte de dicho primer efluente 15 gaseoso se dirige al uno o más segundos reactores 19.

40 Preferentemente, el primer efluente 15 gaseoso que se dirige al segundo reactor 19, comprende como máximo 18 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total del primer efluente 15 gaseoso. Este es un valor óptimo que puede aceptarse por la mayoría de los catalizadores de síntesis de metanol comerciales. La relación molar de CO₂/CO en el primer efluente 15 que se dirige al segundo reactor 19, está por debajo de 3, preferiblemente por debajo de 2, más preferiblemente por debajo de 1. En todos los casos, la relación molar de CO₂/CO en el primer efluente 15, está por debajo de la relación molar de CO₂/CO en la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis o en la corriente de alimentación gaseosa resultante de la mezcla de la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis y la corriente de alimentación 37 de reciclaje.

50 En la etapa (e) del proceso, al menos una parte o la totalidad del primer efluente 15 gaseoso, se introduce en el segundo reactor 19 y se pone en contacto con la segunda composición catalítica 17 bajo segundas condiciones de reacción para proporcionar un segundo efluente 23 gaseoso y opcionalmente un segundo efluente 21 líquido.

En una realización preferida, las segundas condiciones de reacción comprenden segundas condiciones de temperatura entre 180 °C y 250 °C, preferiblemente entre 180 °C y por debajo de 250 °C; preferiblemente entre 185 °C y 245 °C, más preferiblemente entre 190 °C y 240 °C, incluso más preferiblemente entre 200 °C y 235 °C.

55 Las segundas condiciones de temperatura son ventajosamente las condiciones de temperatura de inicio de funcionamiento y/o la temperatura a la salida del lecho catalítico de cada reactor.

ES 3 009 342 T3

- 5 También se prefiere que dichas segundas condiciones de reacción comprendan segundas condiciones de presión de al menos 0,5 MPa, preferiblemente al menos 1,0 MPa, más preferiblemente al menos 2,0 MPa, incluso más preferiblemente al menos 3,0 MPa, lo más preferiblemente al menos 4,0 MPa e incluso lo más preferiblemente al menos 5,0 MPa. Por ejemplo, la presión está comprendida entre 0,5 y 12,0 MPa, preferiblemente entre 1,0 y 9,0 MPa; más preferiblemente entre 1,5 y 8,0 MPa.
- En una realización preferida, dichas segundas condiciones de reacción comprenden una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de dicho primer efluente 15 gaseoso en el intervalo de 1.000 a 100.000 h⁻¹, preferiblemente de 2.000 a 70.000 h⁻¹, más preferiblemente de 5.000 a 60.000 h⁻¹ y más preferiblemente de 15.000 a 50.000 h⁻¹.
- 10 Ventajosamente, la primera y la segunda condiciones de presión son similares. Se puede observar una ligera caída entre la primera y la segunda condiciones de presión. También es ventajoso que la velocidad espacial horaria del gas de la corriente de alimentación 3 del gas de síntesis y la velocidad espacial horaria del gas del primer efluente gaseoso sean idénticas.
- Por lo tanto, el proceso se lleva a cabo con un rendimiento estable de la segunda composición catalítica 19 que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol, con una actividad y una selectividad durante más de 100 h, preferiblemente más de 1.000 h, más preferiblemente más de 10.000 h, e incluso más preferiblemente más de 100.000 h sin la necesidad de reactivación o sustitución del uno o más segundos catalizadores de síntesis de metanol. Este es el principal interés del proceso de la presente descripción.
- 15 El segundo efluente 21 líquido puede recogerse opcionalmente y comprende una mezcla de metanol y agua.
- El segundo efluente 23 gaseoso puede dirigirse a un separador 27 de gas/líquido (final), con una etapa opcional de enfriamiento realizada por un dispositivo de enfriamiento 26.
- 20 Puede realizarse una etapa de reciclaje según la cual el segundo efluente 23 gaseoso se recicla para ponerse en contacto con la primera composición catalítica 9 de nuevo. Por lo tanto, el segundo efluente 23 gaseoso que sale del uno o más segundos reactores 19 se recicla a la entrada del primer reactor 11 a través de una tubería especializada (no mostrada).
- 25 Dentro del dispositivo de enfriamiento 26, el segundo efluente 23 gaseoso se enfría preferiblemente a una temperatura comprendida entre 20 °C y 60 °C, más preferiblemente entre 25 °C y 55 °C, incluso más preferiblemente entre 30 °C y 50 °C.
- El separador 27 de gas/líquido (final) está configurado para separar el segundo efluente 23 gaseoso en un efluente 21 líquido y un tercer efluente gaseoso 31. El tercer efluente 29 líquido puede recogerse y comprende una mezcla de metanol y agua. El tercer efluente gaseoso 31 se separa opcionalmente además por un separador 33 en una corriente 37 de reciclaje y una corriente 35 de purga. La etapa de reciclaje según la cual el segundo efluente 23 gaseoso se recicla para ponerse en contacto con la primera composición catalítica 9 de nuevo se realiza ventajosamente más abajo del separador 27 de gas/líquido (final) como se muestra en la figura 1, concretamente después de haber recuperado el efluente 21 líquido que comprende una mezcla de metanol y agua del segundo efluente 23 gaseoso.
- 30 El metanol y el agua pueden así recuperarse de cualquiera de los efluentes gaseosos primero 15, segundo 23 y tercero 31 por separación líquido-gas.
- Otra realización de la instalación y el proceso de la descripción se proporcionan en la figura 2. En esta realización, el primer efluente 15 gaseoso, que sale del primer reactor 11, se dirige a un separador 47 de gas/líquido, después de haber sido enfriado opcionalmente en un dispositivo de enfriamiento 25. Dicho primer efluente 15 gaseoso se enfría preferiblemente a una temperatura comprendida entre 20 °C y 60 °C, más preferiblemente entre 25 °C y 55 °C, incluso más preferiblemente entre 30 °C y 50 °C.
- 40 El primer efluente 15 gaseoso puede dirigirse a un primer separador 47 de gas/líquido (intermedio), con una etapa opcional de enfriamiento realizada por un dispositivo de enfriamiento 25.
- El primer separador 47 de gas/líquido (intermedio), dispuesto entre el primer reactor 11 y el segundo reactor 19, está configurado para separar el primer efluente 15 gaseoso en un cuarto efluente 39 líquido y un cuarto efluente 41 gaseoso. El cuarto efluente 39 líquido puede recogerse y comprende una mezcla de metanol y agua. El cuarto efluente 41 gaseoso se separa opcionalmente además mediante un separador 49 en una corriente 43 gaseosa enriquecida en CO₂ y una corriente 45 gaseosa enriquecida en CO.
- 45 Una etapa de reciclaje del primer reactor puede realizarse, según la cual la corriente 43 gaseosa enriquecida en CO₂ se recicla para ponerse en contacto con la primera composición catalítica 9 de nuevo al mezclarse, por ejemplo, con la corriente de alimentación 3 de gas de síntesis. Por lo tanto, una parte del primer efluente gaseoso que sale del primer reactor 11 se recicla a la entrada del primer reactor 11 a través de una tubería especializada.
- 50 La corriente 45 gaseosa enriquecida en CO puede proporcionarse al segundo reactor 19 directamente o después de haber sido mezclada con una corriente 37 gaseosa de reciclaje a través de un dispositivo de mezcla 5 (véase a

continuación, en relación con la etapa de reciclaje del segundo reactor).

Una vez que el segundo efluente 23 gaseoso sale del segundo reactor 19, se puede dirigir a un segundo separador 27 de gas/líquido (final), con una etapa opcional de enfriamiento realizada por un dispositivo de enfriamiento 26.

5 Una etapa de reciclaje del segundo reactor puede realizarse a este nivel, según el cual una parte del segundo efluente 23 gaseoso se recicla para ponerse en contacto con la segunda composición catalítica 19 de nuevo. Por lo tanto, una parte del segundo efluente 23 gaseoso que sale del uno o más segundos reactores 19 se recicla a la entrada del uno o más segundos reactores 19 a través de una tubería especializada. El segundo separador 27 de gas/líquido (final) está configurado para separar el segundo efluente 23 gaseoso en un efluente 21 líquido y un tercer efluente 31 gaseoso. El efluente 21 líquido puede recogerse y comprende una mezcla de metanol y agua. El tercer efluente 31 gaseoso es separado opcionalmente además por un separador 33 en una corriente 37 de reciclaje y una corriente 35 de purga. La etapa de reciclaje del segundo reactor se realiza, por lo tanto, cuando la corriente 37 de reciclaje se redirige al dispositivo de mezcla 5 dispuesto más arriba del segundo reactor 19 o directamente al segundo reactor 19.

En el ejemplo ilustrado en la figura 2, dicha etapa de reciclaje del primer reactor y dicha etapa de reciclaje del segundo reactor se realizan de manera concomitante (véanse los casos 9a y 9b en los ejemplos a continuación).

15 Finalmente, la figura 3 es la ilustración de una configuración según la realización preferida de la descripción, que muestra una instalación que tiene un primer separador 47 de gas/líquido (intermedio) dispuesto entre el primer reactor 11 y el segundo reactor 19, con un dispositivo de enfriamiento 25 dispuesto más arriba de dicho primer separador 47 de gas/líquido; y un segundo separador 27 de gas/líquido (final) dispuesto más abajo del segundo reactor 19, con un dispositivo de enfriamiento 26 dispuesto más arriba de dicho segundo separador 27 de gas/líquido. El segundo separador 27 de gas/líquido es útil para generar el tercer efluente 31 gaseoso que puede dirigirse después al divisor 33 para realizar la etapa de reciclaje del segundo efluente gaseoso 23, desde el segundo reactor 19 al primer reactor 11.

Métodos de prueba y determinación

25 Se realizó el análisis de XRD de polvo usando un instrumento MPD X'Pert Pro de PANalytical, utilizando radiación Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm), un tamaño de paso angular de $0,05^\circ 2\theta$ y un tiempo de recuento de 12 segundos por paso. El tamaño medio de cristal de In_2O_3 se estimó a partir de la reflexión (222) aplicando la ecuación de Scherrer.

30 Se realizó el análisis XPS en un espectrómetro Quantum 2000 de Physical Electronics Instruments usando radiación monocromática Al K α generada a partir de un haz de electrones operado a 15 kV y 32,3 W. Los espectros se recogieron en condiciones de vacío ultra alto (presión residual = 5×10^{-8} Pa) con energía de paso de 46,95 eV. Todos los espectros se referenciaron al pico C1s a 284,8 eV. Aunque las muestras se extrajeron del reactor en atmósfera inerte, el diseño del instrumento hizo inevitable una breve exposición (< 2 min) al aire tras la introducción de la muestra.

Se realizaron mediciones de STEM-EDX usando un instrumento F200X de Talos operado a 200 kV y equipado con un detector SuperX de FEI.

35 Se determinó la composición metálica de las muestras calcinadas por espectrometría de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) usando un instrumento Horiba Ultra 2 equipado con un detector de tubo fotomultiplicador. Antes del análisis, los catalizadores se disolvieron en agua regia y las disoluciones resultantes se diluyeron con agua destilada dos veces.

40 El área superficial específica y el volumen de poros se determinaron a partir de la isoterma de sorción de N_2 a 77 K utilizando un analizador TriStar II de Micromeritics. El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se aplicó para calcular el área superficial específica según la norma ASTM D3663-03 y el volumen de gas adsorbido a presión de saturación se usó para determinar el volumen de poros.

45 Se llevó a cabo la reducción de temperatura programada con H_2 (H_2 -TPR) a la presión de reacción (5,0 MPa) en un analizador AutoChem HP II de Micromeritics. Se usaron 100 mg de catalizador para cada análisis. Se llevó a cabo una etapa de secado en $100 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ de argón a 0,1 MPa entre 303-393 K, a una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} y un tiempo de mantenimiento de 60 min a la temperatura final. Después de esto, la temperatura se redujo a 183 K a una velocidad de 5 K min^{-1} y reducción con 5 % de H_2 en argón con un caudal de $50 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ se llevó a cabo entre 183-1103 K, con una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} , a una presión de 5,0 MPa y un tiempo de mantenimiento de 30 min a la temperatura final.

Ejemplo

50 Las ventajas de la presente descripción se ilustran mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, se entiende que la descripción no se limita de ninguna manera a los ejemplos específicos.

Ejemplo 1: Síntesis de un catalizador de óxido de indio impregnado en ZrO_2

Los materiales usados fueron una sal de indio, es decir, hidrato de nitrato de indio (III) ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,99 %); un soporte de catalizador de ZrO_2 principalmente monoclinico (Saint-Gobain NorPro, SZ 31164) o puramente cúbico (sintetizado según el procedimiento de preparación descrito a continuación) y agua desionizada.

Se usó soporte de catalizador de ZrO_2 (Saint-Gobain NorPro, SZ 31164, materiales extruidos que tienen un diámetro de 3-4 mm y una longitud de 4-6 mm) con estructura monoclinica (con ~5 % en peso de fase cúbica), que tiene las siguientes especificaciones (antes de la trituración en mortero):

- un área superficial específica de $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (análisis de sorción de N_2)
- 5
- un volumen de poros de $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (análisis de sorción de N_2)

10 Síntesis del soporte de catalizador de ZrO_2 cúbico: se disolvieron 5,21 g de hidrato de nitrato de circonilo ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, Acros Organics, 99,5 %) en 500 ml de agua desionizada con agitación. Se añadieron gota a gota 31 ml de etilendiamina (Fluka, 99,5 %). La suspensión se agitó durante 30 min más y después se calentó a reflujo durante 6 h. La disolución obtenida se filtró y el precipitado se lavó con 2 l de agua desionizada. Después de secar a 338 K (64,85 °C) en el aire estático, el material resultante se calcinó en aire estático a 873 K (599,85 °C) durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 2 K min^{-1} .

15 Preparación de los catalizadores soportados (11% en peso de carga de In_2O_3): Se disolvieron 0,76 g de sal de indio en una mezcla de 70 ml de etanol absoluto (Sigma-Aldrich, 99,8 %) y 24 ml de agua desionizada con agitación. A la disolución se añadieron 2 g de dióxido de circonio monoclinico como se recibe triturado o cúbico ya preparado (ambas fracciones de tamiz <0,075 mm), que se mezcló con un agitador magnético durante 5 h. El disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio a 333 K (59,85 °C). El material resultante se secó a 338 K (64,85 °C) en aire estático durante la noche y finalmente se calcinó en aire estático a 573 K (299,85 °C) durante 3 h aplicando una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} .

El catalizador producido se usó en una reacción de síntesis de metanol.

20 La tabla 1 a continuación compara los resultados para STY, selectividad y conversión de CO_2 obtenida para el catalizador de la descripción en comparación con otros catalizadores en estudios de la técnica anterior. Condiciones de reacción: $T = 573 \text{ K}$, $P = 5 \text{ MPa}$, $GHSV = 21.000 \text{ h}^{-1}$, relación molar de $H_2:CO_2 = 4:1$.

Tabla 1

Catalizador	T [K]	P [MPa]	STY(*)	S_{MeOH} [%]	X_{CO_2} [%]	Ref.
In_2O_3/ZrO_2 (monoclinico)	573 (299,85 °C)	5,0	0,321	99,9	5,6	[1]
In_2O_3/ZrO_2 (cúbico)	573 (299,85 °C)	5,0	0,330	99,9	5,8	[1]
$Cu-ZnO-Ga_2O_3/SiO_2$	543 (269,85 °C)	2,0	0,349	99,5	5,6	[2]
$Au-ZnO-ZrO_2$	493 (219,85 °C)	8,0	0,019	99,9	2,0	[3]
$Ag-ZnO-ZrO_2$	493 (219,85 °C)	8,0	0,015	97,0	2,0	[3]
$Pd-ZnO/CNT$	523 (249,85 °C)	3,0	0,037	99,6	6,3	[4]
Cu/TaC	553 (279,85 °C)	6,0	0,042	18,2	1,4	[5]
$LaCr_{0,5}Cu_{0,5}O_3$	523 (249,85 °C)	2,0	0,314	90,8	10,4	[6]

*STY dado en $\text{g}_{MeOH} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}$

[1] patentes internacionales WO2017/118572 o WO2017/118573

[2] Toyir, J.; Ramírez de la Piscina, P.; Fierro, J.L.G.; Homs, N.; Appl. Catal., B 2001, 29, 207-215.

[3] Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Stoch, J.; Skrzypek, J.; Lachowska, M.; Appl. Catal., A 2004, 278, 11.

[4] Liang, X.-L.; Dong, X.; Lin, G.-D.; Zhang, H.-B.; Appl. Catal., B 2009, 88, 315-322.

[5] Dubois, J.-L.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Chem. Lett. 1992, 21, 5-8.

[6] Jia, L.; Gao, J.; Fang, W.; Li, Q.; Catal. Commun. 2009, 10, 2000-2003.

Ejemplo 2: Comparación de la estabilidad de la primera composición catalítica 9 que comprende un primer catalizador de síntesis de metanol que es un catalizador de óxido de indio y la segunda composición catalítica 17 que comprende un segundo catalizador de síntesis de metanol que es diferente del primer catalizador de síntesis de metanol en una corriente de alimentación que contiene CO₂

- 5 El reactor se cargó con 50 mg de catalizador a base de óxido de indio con un tamaño de partícula de 100-125 µm, que se diluyó en 50 mg de TiO₂ (100-125 µm) y se calentó de temperatura ambiente a 280 °C (5 °C min⁻¹) a 0,5 MPa (5 bar) bajo flujo de He. Después de 3 h a 280 °C, la presión se elevó a 5 MPa (50 bar) en la misma corriente, que normalmente tardó 20 min. A continuación, el flujo de gas se cambió a la mezcla de reactivos correspondiente a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 48.000 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹, con una relación de H₂:CO₂ de 4. Se usó un 20 %
10 en moles de CH₄ como patrón interno inyectando un flujo constante después de la salida del reactor. Las pruebas se llevaron a cabo hasta 300 h de tiempo en funcionamiento. Véase la Figura 4.

Ejemplo 3: Síntesis de un catalizador de óxido de indio que comprende un promotor que comprende un metal

Impregnación húmeda (WI)

- 15 Para obtener 9,5 % en peso de In₂O₃ y 0,5 % en peso de Pd sobre ZrO₂, se colocaron In(NO₃)₃·xH₂O (0,821 g, Sigma-Aldrich, 99,99 %) y Pd(NO₃)₂·xH₂O (0,014 g, Sigma-Aldrich, >99,99 % de base metálica) en un matraz de fondo redondo de 250 cm³ y se disolvió en agua desionizada (100 cm³). Después se añadió ZrO₂ (3,00 g, Alfa Aesar, base de metales del 99,9 % excluyendo Hf) y la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El agua se eliminó entonces usando un evaporador rotatorio (100 rpm, 313 K, 8 kPa, aprox. 90 min) y la muestra se secó adicionalmente en un horno de vacío (1,5 kPa, 323 K, aprox. 90 min). Después de esto, la muestra se calcinó a 573 K
20 (2 K min⁻¹) durante 3 h de aire estático.

Coprecipitación (CP)

- 25 Para obtener 9,9 % en peso de In₂O₃ y 0,1 % en peso de Pd sobre ZrO₂, se colocaron In(NO₃)₃·xH₂O (0,57 g), Pd(NO₃)₂·xH₂O (0,01 g) y disolución de nitrato de circonilo (9,67 g, Sigma-Aldrich, 35 % en peso en ácido nítrico diluido) con 70 cm³ de agua desionizada en un matraz de fondo redondo de 250 cm³. Un 10 % en peso de disolución de Na₂CO₃ se preparó disolviendo Na₂CO₃ (5,0 g, Merck, > 99 %) en agua desionizada en un matraz volumétrico de 50 cm³. Después se añadieron 33,9 cm³ de disolución de Na₂CO₃ gota a gota a la mezcla hasta que se alcanzó un pH de 9,2. La suspensión se envejeció a temperatura ambiente durante 60 min, después se inactivó con agua desionizada (70 cm³), después de esto, el sólido se separó por filtración a alta presión y se lavó con agua desionizada (3 veces, 500 cm³ cada vez). El sólido se secó entonces en un horno de vacío (1,5 kPa, 323 K, 90 min) y se calcinó a 573 o 773
30 K durante 3 h (2 K min⁻¹) en aire estático.

Síntesis de sol-gel (SG)

- 35 Para obtener 9,5 % en peso de In₂O₃ y 0,5 % en peso de Pd sobre ZrO₂, se colocaron In(NO₃)₃·xH₂O (0,55 g), Pd(NO₃)₂·xH₂O (0,02 g) y disolución de nitrato de circonilo (9,65 g, 35 % en peso en ácido nítrico diluido) con ácido nítrico (0,38 g, Fisher Scientific UK, 65 %) y agua desionizada (3,65 cm³) en un matraz de fondo redondo de 250 cm³ y se agitaron a temperatura ambiente hasta que se observó a simple vista la disolución de todos los sólidos. Una disolución de ácido cítrico al 66,7 % en peso, preparada disolviendo ácido cítrico (1,00 g, Sigma-Aldrich, >98 %) en 0,5 cm³ de agua desionizada se añadió gota a gota a la mezcla de zirconia. El exceso de agua se eliminó por evaporación a presión ambiente y 333 K durante 3 h, proporcionando un gel altamente viscoso. El gel se secó hasta un polvo en un horno de vacío (1,5 kPa, 323 K) y se calcinó en un horno tubular bajo una corriente (aprox. 1 dm³_{STP} min⁻¹)
40 de aire a 773 K durante 3 h (2 K min⁻¹).

Precipitación por deposición (DP)

- 45 Para obtener 9,0 % en peso de In₂O₃ y 1 % en peso de Pd, se disolvieron In(NO₃)₃·xH₂O (0,63 g) y Pd(NO₃)₂·xH₂O (0,05 g) en 70 cm³ de agua desionizada en un matraz de fondo redondo. Se tamizó ZrO₂ (1,80 g) para tener un tamaño de partícula de ≤ 125 µm y se añadió a la disolución de sales metálicas. A esta mezcla, se añadió disolución acuosa de Na₂CO₃ (aprox. 10 cm³, 10 % en peso) gota a gota hasta que se alcanzó un pH de 9,2 al que la suspensión se envejeció durante 60 min. El sólido se separó después por filtración a alta presión y se lavó con agua desionizada (3 veces, 500 cm³ cada vez). Después de eso, se secó entonces en un horno de vacío (1,5 kPa, 323 K, 90 min) y se calcinó a 773 K durante 3 h (2 K min⁻¹) en aire estático.

Coprecipitación (CP) - ejemplo comparativo

- 50 Un ejemplo de un catalizador que contiene 0,75 % en peso de Pd es el siguiente: se disolvieron In(NO₃)₃·xH₂O (3,48 g) y Pd(NO₃)₂·xH₂O (34,8 mg) en agua desionizada (50 cm³) en un matraz de fondo redondo. En un segundo recipiente, se preparó disolución de Na₂CO₃ hidrolizando Na₂CO₃ (10,0 g) en agua desionizada (100 cm³). Se añadieron 38,8 cm³ de la disolución de Na₂CO₃ gota a gota (3 cm³ min⁻¹) a la disolución de nitratos metálicos bajo agitación magnética a temperatura ambiente para alcanzar un valor de pH de 9,2. La suspensión resultante se envejeció durante 60 min.
55 Después de añadir agua desionizada (50 cm³) el precipitado se separó por filtración a alta presión, se lavó con agua desionizada (3 veces, 500 cm³ cada vez), se secó en un horno de vacío (1,5 kPa, 323 K, 1,5 h) y se calcinó en aire

estático (573 K, 3 h, 2 K min⁻¹).

Impregnación húmeda (WI) - ejemplo comparativo

- 5 Para obtener 10 % en peso de In₂O₃ sobre ZrO₂, se colocó In(NO₃)₃·xH₂O (0,821 g) en un matraz de fondo redondo de 250 cm³ y se disolvió en agua desionizada (100 cm³). Después se añadió ZrO₂ (3,00 g, Alfa Aesar, en base de metales del 99,9 % excluyendo Hf) y la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El agua se eliminó entonces usando un evaporador rotatorio (100 rpm, 313 K, 8 kPa, aprox. 90 min) y la muestra se secó adicionalmente en un horno de vacío (1,5 kPa, 323 K, aprox. 90 min). Después de esto, la muestra se calcinó a 573 K (2 K min⁻¹) durante 3 h de aire estático.

Ejemplo 4: Prueba del catalizador

- 10 El sistema catalítico diferente que incluye Pd/In₂O₃/ZrO₂ en diversas cargas de Pd se evaluaron en una reacción de síntesis de metanol ejemplificada en las patentes internacionales WO2020049081 y WO2020049082. Los resultados se dan en la tabla 2.

A partir de esta tabla, se puede observar que la presencia de paladio mejora el STY en comparación con el sistema sin paladio cuando se aplica usando el método de síntesis correcto.

Tabla 2. Prueba del catalizador, todas las muestras se midieron a 280 °C, 5,0 MPa, relación molar de H₂:CO₂ = 4/1, WHSV 24.000 cm³STP g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Catalizador	Método de síntesis	T _{calcinación} [K]	Temperatura [K]	Pd _{nominal} [% en peso]	In ₂ O ₃ , nominal [% en peso]	X _{CO2} [%]	S _{MeOH} [%]	STY _{MeOH} [g _{MeOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹]
Ga ₂ O ₃ -Pd/SiO ₂ ^a	IW	673	523	2,0	2,6 ^b	13,0	70,0	0,253
10 In ₂ O ₃ /ZrO ₂	WI	573	553	0,0	10,00	4,8	79,0	0,26
Pd-In ₂ O ₃	CP	573	553	0,75	99,25	11,5	78,0	0,66
9,5/0,5 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	WI	573	553	0,5	9,50	6,9	78,8	0,37
9,9/0,1 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	CP	573	553	0,1	9,90	0,0	-	0,00
9,5/0,5 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	SG	573	553	0,5	9,50	1,3	98,6	0,09
9,9/0,1 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	DP	573	553	0,1	9,90	5,2	75,6	0,27
9,9/0,1 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	DP	773	553	0,1	9,90	6,1	77,8	0,33
9,0/1,0 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	DP	553	553	1,0	9,00	12,1	75,9	0,63
9,0/1,0 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	DP	773	553	1,0	9,00	14,0	73,2	0,70
9,0/1,0 In ₂ O ₃ -Pd/ZrO ₂	WI	773	553	1,0	9,00	11,2	81,3	0,63

^a Condiciones: relación molar H₂:CO₂ = 3/1, 3,0 MPa, velocidad espacial = 7800 h⁻¹. IW = humedad incipiente, Referencia: S.E. Collins et al. Catal. Lett. 2005, 103, 83-88. ^bGa₂O₃.

Ejemplo 5: Estabilidad de la primera composición catalítica 9 que comprende un primer catalizador de síntesis de metanol que es un catalizador de óxido de indio que comprende un promotor que comprende metal

La figura 5 presenta los datos catalíticos recogidos durante una prueba de 24 h para evaluar la estabilidad del sistema catalítico de Pd/In₂O₃/ZrO₂ (carga de Pd al 0,05 % en peso) de la presente descripción y compararlo con la estabilidad del sistema catalítico correspondiente desprovisto de paladio (In₂O₃/ZrO₂) y sin soporte (In₂O₃).

Condiciones de reacción: 553 K (279,85 °C), 5,0 MPa, 24.000 cm³_{STP} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 0,1 g de catalizador, relación molar H₂:CO₂ = 4:1.

Después de un STY inicial por encima de 0,30 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, un aumento rápido de la productividad (STY) para alcanzar un STY de 0,36 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ se ha observado en la primera hora de la reacción. Después de esto, la productividad del catalizador permanece inalterada. En comparación con el catalizador soportado desprovisto de paladio, la productividad (STY) fue aproximadamente 1,5 veces mayor cuando está presente paladio. El STY del óxido en masa (In₂O₃) es por otro lado aproximadamente 2,5 veces menor en comparación con el STY del sistema catalítico ternario de la presente descripción.

Ejemplo 6: Preparación del catalizador de óxido de cobre y zinc

Se prepara una disolución acuosa de nitrato de cobre (II), nitrato de zinc y nitrato de aluminio añadiendo 20 l de agua desionizada a una mezcla que comprende 2,430 kg de Cu(NO₃)₂·3H₂O, 1,462 kg de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 5,887 kg de Al(NO₃)₃·9H₂O. La disolución se mantiene a una temperatura de 50 °C. Se prepara por separado una disolución acuosa de sosa al 20 % en peso y también se lleva a una temperatura de 50 °C. Las dos disoluciones se alimentan ahora por separado a un recipiente de precipitación agitado, en donde se calientan 5 l de agua desionizada a 50 °C. Ambas disoluciones se suministran por medio de un control de pH para garantizar que se mantiene un pH de 6,5. Después de que se complete la precipitación, la suspensión se envejece durante una hora adicional a 50 °C mientras se agita, con la adición de pequeñas cantidades adicionales de disolución de sal metálica que contiene nitrato de cobre, nitrato de zinc y nitrato de aluminio para mantener el pH constante en 6,5.

Después del envejecimiento, el precipitado se filtra por un método conocido per se y se lava con agua hasta que no se pueden detectar más iones nitrato en el agua de lavado. La torta de filtro lavada se seca a continuación a 120 °C durante 16 horas. El análisis por rayos X del producto seco muestra, como única fase cristalina, cristales mixtos del tipo hidrotalcita de la fórmula general Cu_xZn_{6-x}Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O.

La torta de filtro seca se calcina luego durante 4 horas a 350 °C en una corriente de aire, luego se enfría a temperatura ambiente y luego se tritura a menos de 1 mm, con 3 % en peso de polvo de grafito añadido y se comprime en comprimidos con un diámetro de 5 mm y una altura de 5 mm.

El análisis del producto calcinado muestra, en base a las condiciones anhidras, una composición de 40 % en peso de óxido de cobre (CuO), 20 % en peso de óxido de zinc (ZnO) y 40 % en peso de óxido de aluminio (Al₂O₃).

Ejemplo 7: Estudios de estabilidad

Este ejemplo ilustra el hallazgo de que el catalizador de metanol en el reactor, es decir, el primer catalizador de síntesis de metanol, puede ser estable en presencia de una corriente de alimentación rica en CO₂ siempre que las condiciones de temperatura sean altas. El uso de dicho catalizador en el primer reactor a alta temperatura permite que se reduzca la relación molar de CO₂/CO de la corriente de alimentación en la entrada del uno o más segundos reactores, de modo que el segundo reactor se puede operar a una temperatura más baja con estabilidad del catalizador.

El primer catalizador de síntesis de metanol es Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.

Las primeras condiciones de reacción se han llevado a cabo a 225 °C (baja temperatura LT) o a 275 °C (alta temperatura HT) y a una presión de 5,0 MPa, con un gas de síntesis que tiene una relación molar de hidrógeno a dióxido de carbono de 3, y con un GHSV de la corriente de alimentación del gas de síntesis de 2600 h⁻¹.

El segundo catalizador de síntesis de metanol es Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.

Las segundas condiciones de reacción se han llevado a cabo a 225 °C y a una presión de 5,0 MPa, con una GHSV del primer efluente gaseoso de 2600 h⁻¹.

La figura 6 muestra el rendimiento normalizado en metanol en función del tiempo en la corriente (TOS) del segundo catalizador de síntesis de metanol. El TOS asciende a 202 horas. Por lo tanto, se demuestra que el segundo catalizador de metanol es más estable cuando las primeras condiciones de temperatura en el primer reactor 11 fueron de 275 °C (HT) más que de 225 °C (LT). El rendimiento siempre está por encima del 94 % cuando el primer reactor 11 se ha operado a 275 °C mientras que cae por debajo del 94 % cuando las primeras condiciones de temperatura son de 225 °C.

La figura 7 muestra la conversión normalizada de dióxido de carbono en función del tiempo en la corriente (TOS) del segundo catalizador de síntesis de metanol. El TOS asciende a 202 horas. Por lo tanto, se demuestra que el segundo

catalizador de metanol es más estable cuando las primeras condiciones de temperatura en el primer reactor 11 fueron de 275 °C (HT) más que de 225 °C (LT). La conversión también está siempre por encima del 95 % mientras que cuando el primer reactor se ha operado a una temperatura más baja, la conversión cae por debajo del 95 % después de aproximadamente 100 horas.

- 5 La figura 8 ilustra la desactivación de un catalizador basado en Cu en corrientes puras de CO₂ a temperaturas suaves como se muestra por Huang et al. (Ind. Eng. Chem. Res., 2019, 58, 9030-9037) en donde se estudió la desactivación de Cu/ZnO/Al₂O₃ para CO₂ a metanol.

Ejemplo 8: Simulación de la síntesis de metanol

Todos los casos siguientes resultan de simulaciones llevadas a cabo en el software ASPEN PLUS V9.

- 10 El primer catalizador de síntesis de metanol es Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.

Las primeras condiciones de reacción se han simulado a 225 °C, 275 °C o 340 °C y a una presión de 7,0 MPa, con un gas de síntesis que tiene una relación molar de hidrógeno a dióxido de carbono de 3, y con un GHSV de la corriente de alimentación del gas de síntesis de 2600 h⁻¹.

El segundo catalizador de síntesis de metanol es Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.

- 15 Las segundas condiciones de reacción se han llevado a cabo a 225 °C y a una presión de 7,0 MPa, con una GHSV del primer efluente gaseoso de 2600 h⁻¹.

Para todos los casos, la velocidad de alimentación a la entrada del sistema es de 100 kmol/h. La relación molar de H₂/(CO₂+CO) es 3; con CO = 0. El rendimiento expresa el contenido molar de MeOH producido por 100 moles de CO₂ alimentado.

- 20 Casos 1 y 2: Síntesis de metanol en uno o dos reactores

Tabla 3: El caso 1 (un reactor) se muestra en las 3 primeras filas y el caso 2 (dos reactores) se muestra en las 2 filas siguientes. En la tabla siguiente la relación molar de CO₂/CO a la entrada del sistema fue infinita (es decir, CO₂ puro), la relación molar de CO₂/CO en la tercera columna es la relación molar de CO₂/CO a la entrada del reactor único para el caso 1 y a la entrada del segundo reactor para el caso 2.

- 25 El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El xCO₂ (%) y el rendimiento MeOH (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)
225	-	∞	25	38,4	34,7
275	-	∞	25	29,6	18,5
340	-	∞	25	31,0	5,1
275	2,44	8,00	19,5	38,4	34,7
340	6,47	2,75	17,79	38,4	34,7

n.a.: no aplicable

Comparación entre el caso 1 y el caso 2

- 30 La incorporación de un segundo reactor que comprende un segundo catalizador de síntesis de metanol dispuesto más abajo que un primer reactor que comprende un primer catalizador de síntesis de metanol permite tener una - relación molar de CO₂/CO decreciente a la entrada del segundo reactor 19 (de 8,0 mol/mol a 2,7 mol/mol). Este efecto se observa solo cuando la temperatura se aumenta a al menos 270 °C, en particular a 275 °C o más, tal como 340 °C.

Caso 3: Introducción del separador gas/líquido intermedio entre los dos reactores

Tabla 4: Caso 3 - dos reactores con un separador gas/líquido intermedio entre medias.

- 35 El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El xCO₂ (%) y el rendimiento MeOH (% en moles) se dan para el sistema total.

ES 3 009 342 T3

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)
225	0,96	24,6	23,6	62,1	23,5
275	3,13	7,14	22,3	53,9	31,5
340	7,13	2,74	19,5	51,0	41,4

n.a.: no aplicable

- 5 La incorporación de un separador gas/líquido intermedio entre el primer reactor y el segundo reactor para separar del primer efluente gaseoso una corriente gaseosa enriquecida en CO₂ y una corriente gaseosa enriquecida en CO permiten, cuando la temperatura del primer reactor es elevada (es decir, 340 °C) obtener un rendimiento de metanol superior al 40 % en moles. Esto es el mejor resultado en comparación con el caso base (solo un reactor, es decir caso 1) y con el caso 2 donde hay solo una línea directa sin separador gas/líquido intermedio entre el primer y el segundo reactor.

Caso 4: Introducción de una etapa de reciclaje

Tabla 5: Caso 4 - un reactor con una etapa de reciclaje, según la cual el efluente gaseoso que sale del reactor se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la composición catalítica presente en el reactor.

- 10 El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El xCO₂ (%) y el rendimiento MeOH (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
225	0,44	18,9	8,31	96,5	96,3	184	n.a.
275	0,52	18,0	9,36	94,7	93,9	328	n.a.
340	0,90	11,3	10,2	92,6	86,4	735	n.a.

n.a.: no aplicable

- 15 La incorporación de una etapa de reciclaje que tiene como finalidad redirigir el efluente gaseoso que sale del reactor a dicho reactor ha permitido aumentar considerablemente tanto la conversión en CO₂ como el rendimiento en metanol. De hecho, la conversión de CO₂ es superior al 90 % a toda temperatura estudiada y el rendimiento en metanol es de al menos el 85 %, mientras que en el caso base, es decir sin etapa de reciclaje, la conversión de CO₂ es inferior al 40 % y el rendimiento en metanol es inferior al 35 %. La relación molar de CO₂/CO a la salida del reactor es siempre superior a 10. Dado que este resultado es una mejora importante, se decidió incorporar una etapa de reciclaje al caso 2, es decir, al caso en donde se dispusieron dos reactores (véase el caso 5 a continuación).

- 20 Caso 5: Dos reactores con una etapa de reciclaje desde el segundo al primer reactor

Tabla 6: Caso 5 - dos reactores con una etapa de reciclaje, según la cual el segundo efluente gaseoso que sale del segundo reactor se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica presente en el primer reactor.

- 25 El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El xCO₂ (%) y el rendimiento MeOH (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
						R2 a R1	
275	2,14	5,45	11,7	96,5	96,3	184	n.a.
340	5,46	1,98	10,8	96,5	96,3	184	n.a.

n.a.: no aplicable

- 30 El caso 5 se ha realizado con temperatura elevada (es decir, 275 °C y 340 °C) para el primer reactor. Esto ha permitido mantener baja la tasa de reciclaje (184 kmol/hora). La relación molar de CO₂/CO a la entrada del segundo reactor también ha disminuido (es decir, por debajo de 6), lo que no fue posible cuando se realizó la conversión de gas de síntesis en metanol con solo un reactor y la etapa de reciclaje (en comparación con el caso 4), donde dicha relación molar fue superior a 10. La introducción de la etapa de reciclaje según la cual el segundo efluente gaseoso que sale del segundo reactor se recicla y, por lo tanto, se redirige al primer reactor, ha permitido obtener resultados de al menos

96 % en términos tanto de la conversión de CO₂ como del rendimiento de metanol.

Caso 6: Dos reactores con un etapa de reciclaje desde el segundo al primer reactor y una separación entre ellos

5 Tabla 7: Caso 6 - dos reactores con una etapa de reciclaje, según la cual el segundo efluente 23 gaseoso que sale del segundo reactor 19 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica 9 presente en el primer reactor 11, y con un separador 47 de gas/líquido intermedio entre los dos reactores.

El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El xCO₂ (%) y el rendimiento MeOH (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
						R2 a R1	
225	0,63	18,2	11,4	98,0	98,0	86	n.a.
275	2,35	5,34	12,5	97,7	97,6	110	n.a.
340	5,87	1,91	11,2	97,4	97,3	126	n.a.

n.a.: no aplicable

10 Es interesante observar que llevando a cabo el proceso con una temperatura dentro del primer reactor 11 de 340 °C, fue posible obtener una relación molar de CO₂/CO inferior a 2 a la entrada del segundo reactor 19.

15 Cuando se introduce un separador 47 de gas/líquido intermedio entre el primer reactor 11 y el segundo reactor 19 para separar del primer efluente 15 gaseoso un cuarto efluente 39 líquido que comprende metanol y agua y un cuarto efluente 41 gaseoso, mientras que al mismo tiempo se realiza una etapa de reciclaje en donde el segundo efluente 23 gaseoso se redirige hacia la primera composición catalítica 9, no solo la tasa de reciclaje ha disminuido (por debajo de 140 a todas las temperaturas), sino tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento en metanol han aumentado (ligeramente) en comparación con el caso 5. De hecho, tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento en metanol en el caso 6 son superiores al 97 %.

20 En los dos casos siguientes (casos 7a y 7b), se ha estudiado un reciclaje en el primer reactor con una división diferente del reciclado, respectivamente 80/20 y 90/10. En el caso de 7a, el 80 % del primer efluente 15 gaseoso que sale del primer reactor 11 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica 9 presente en el primer reactor 11, mientras que en el caso de 7b, este es el 90 % del primer efluente 15 gaseoso que se recicla.

Caso 7a: Dos reactores con una etapa de reciclaje del primer reactor se realiza en la división 80/20, a saber, una etapa de reciclaje en el primer reactor, y un separador de gas/líquido intermedio entre los dos reactores

25 Tabla 8: Caso 7a - dos reactores con una etapa de reciclaje, según la cual el 80 % del primer efluente 15 gaseoso que sale del primer reactor 11 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica 9 presente en el primer reactor 11, implementado con un separador 47 de gas/líquido intermedio y un separador 49 entre los dos reactores.

El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determina a la entrada del segundo reactor. El xCO₂ (%) y el rendimiento MeOH (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
						R1 a R1	
225	0,96	23,2	22,2	83,2	82,2	103	n.a.
275	3,58	5,94	21,3	75,2	73,4	162	n.a.
340	11,0	1,50	16,5	67,6	64,0	252	n.a.

n.a.: no aplicable

30 Caso 7b: Dos reactores con una etapa de reciclaje del primer reactor se realiza en la división 90/10, a saber una etapa de reciclaje en el primer reactor, y un separador de gas/líquido intermedio entre los dos reactores

35 Tabla 9: Caso 7b - dos reactores con una etapa de reciclaje, según la cual el 90 % del primer efluente 15 gaseoso que sale del primer reactor 11 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica 9 presente en el primer reactor 11, implementado con un separador 47 de gas/líquido intermedio y un separador 49 entre los dos reactores.

El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El

ES 3 009 342 T3

x_{CO_2} (%) y el rendimiento $_{MeOH}$ (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	x_{CO_2} (%)	Rendimiento $_{MeOH}$ (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
						R1 a R1	
225	0,92	22,5	20,7	89,8	89,3	133	n.a.
275	3,57	5,70	20,3	84,1	82,9	228	n.a.
340	12,1	1,26	15,2	76,9	74,1	413	n.a.

n.a.: no aplicable

Los casos 7a y 7b demuestran que cuanto más se eleva la cantidad de reciclaje en el primer reactor, mejor es tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento en metanol.

- 5 Caso 8: Dos reactores con una etapa de reciclaje del segundo reactor, concretamente una etapa de reciclaje en el segundo reactor y un separador de gas/líquido intermedio entre los dos reactores

Tabla 10: Caso 8 - dos reactores con una etapa de reciclaje, según la cual el segundo efluente 23 gaseoso que sale del segundo reactor 19 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la segunda composición catalítica 17 presente en el segundo reactor 19 implementada por un separador 27 de gas/líquido final y un separador 33 dispuesto más abajo de dicho segundo reactor 19, y con un separador 47 de gas/líquido intermedio entre los dos reactores.

10

El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El x_{CO_2} (%) y el rendimiento $_{MeOH}$ (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	x_{CO_2} (%)	Rendimiento $_{MeOH}$ (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
						R2 a R2	
225	0,65	19,2	12,5	97,1	97,0	138	n.a.
275	1,49	9,53	14,2	97,0	96,9	150	n.a.
340	3,03	4,60	13,9	96,9	96,8	157	n.a.

n.a.: no aplicable

- 15 Se demuestra que la relación molar de CO₂/CO a la entrada del segundo reactor 19 es ligeramente mayor cuando la etapa de reciclaje se realiza en el segundo reactor solamente y no desde el segundo al primer reactor como en el caso 6. Incluso si la conversión y el rendimiento son interesantes, la relación molar de CO₂/CO a la entrada del segundo reactor no es completamente satisfactoria.

- 20 Cuando se aplica una etapa de reciclaje del segundo reactor, es decir, una etapa de reciclaje en el segundo reactor solamente, y no del segundo al primer reactor como en el caso 6, se ha demostrado que, aunque tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento en metanol es superior al 96 %, es más eficaz establecer la configuración como en el caso 6 que en el presente caso 8, tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento en metanol en el caso 6 es superior al 97 %.

- 25 Finalmente, en los dos casos siguientes (casos 9a y 9b), se obtiene una configuración con una etapa de reciclaje del primer reactor y una etapa de reciclaje del segundo reactor, concretamente, se ha estudiado tanto el reciclaje en el primer reactor como el segundo reactor (véase la figura 2). El reciclaje en el primer reactor (es decir, la etapa de reciclaje del primer reactor) se ha estudiado con una división diferente del reciclaje, respectivamente 80/20 y 90/10. En el caso de 9a, el 80 % del primer efluente 15 gaseoso que sale del primer reactor 11 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica 9 presente en el primer reactor 11, mientras que en el caso de 9b, este es el 90 % del primer efluente 15 gaseoso que se recicla.

- 30 Caso 9a: Dos reactores con una etapa de reciclaje del primer reactor realizada en la división 80/20, una etapa de reciclaje del segundo reactor

- 35 Tabla 11: Caso 9a - dos reactores con una etapa de reciclaje del primer reactor, según la cual el 80 % del primer efluente 15 gaseoso que sale del primer reactor 11 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica 9 presente en el primer reactor 11, implementada por un separador 47 de gas/líquido intermedio y un separador 49 entre los dos reactores, y con una etapa de reciclaje del segundo reactor, implementada por un separador 27 de gas/líquido final y un separador 33 dispuesto más abajo de dicho segundo reactor 19.

El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) la relación de CO₂/CO se determinan a la entrada del segundo reactor. El x_{CO_2} (%) y el rendimiento $_{MeOH}$ (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
						R1 a R1	R2 a R2
225	0,34	15,5	5,3	97,0	96,7	103	111
275	1,03	6,51	6,70	97,5	97,2	162	136
340	3,51	2,17	7,62	98,3	97,0	251	151

Caso 9b: Dos reactores con una etapa de reciclaje del primer reactor realizada en la división 90/10, una etapa de reciclaje del segundo reactor

5 Tabla 12: Caso 9b - dos reactores con una etapa de reciclaje del primer reactor, según la cual el 90 % del primer efluente 15 gaseoso que sale del primer reactor 11 se recicla para ponerse en contacto de nuevo con la primera composición catalítica 9 presente en el primer reactor 11, implementada por un separador 47 de gas/líquido intermedio y un separador 49 entre los dos reactores, y con una etapa de reciclaje del segundo reactor, implementada por un separador 27 de gas/líquido final y un divisor 33 dispuesto más abajo de dicho segundo reactor 19. El reciclaje se da en kmol/hora.

10 El CO (% en moles), el CO₂ (% en moles) y la relación de CO₂/CO se determina a la entrada del segundo reactor. El xCO₂ (%) y el rendimiento MeOH (% en moles) se dan para el sistema total.

T1 (°C)	CO (% en moles)	CO ₂ /CO	CO ₂ (% en moles)	xCO ₂ (%)	Rendimiento MeOH (% en moles)	Reciclaje (kmol/h)	
						R1 a R1	R2 a R2
225	0,16	13,6	2,18	96,9	96,8	133	138
275	0,76	5,72	4,35	97,3	97,1	228	123
340	4,26	1,99	8,48	98,0	97,7	413	97

15 A partir de la comparación entre el caso 9a y el caso 9b, está claro que cuanto más se eleve cantidad de reciclaje en el primer reactor, mejor es tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento en metanol, como ya se demostró con el caso 7a y el caso 7b.

20 Aunque tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento en metanol se elevan cuando se realiza una etapa de reciclaje del primer reactor, una etapa de reciclaje del segundo reactor y un separador entre los dos reactores, la relación molar de CO₂/CO es similar (ligeramente mayor) que en el caso 6, es decir, en una configuración en donde el reciclaje se realiza desde el segundo reactor al primer reactor (y sin reciclaje en el reactor individual), pero la tasa de reciclaje aumenta en comparación con el caso 6 y la conversión del CO₂ disminuye.

25 De hecho, con una temperatura en el primer reactor de 340 °C, la relación molar de CO₂/CO en el caso 9b es 2,0 mientras que en el caso 6 es 1,9. Con una temperatura en el primer reactor de 275 °C, la relación molar de CO₂/CO en el caso 9b es 5,7 mientras que en el caso 6 es 5,3. Esto significa que la incorporación de una etapa de reciclaje desde el segundo reactor al primer reactor, como en el caso 6, permite mejorar la estabilidad de la segunda composición catalítica 19 que está presente en el segundo reactor 19. La relación molar de CO₂/CO más baja a la entrada del segundo reactor 19, concretamente, en el primer efluente 15 gaseoso permite por lo tanto no desactivar o desactivar en menor grado la segunda composición catalítica.

Este hecho se demostró experimentalmente en el ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la síntesis de metanol caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- 5 a) proporcionar una corriente de alimentación (3) de gas de síntesis que comprende hidrógeno y óxidos de carbono, en donde los óxidos de carbono se seleccionan de dióxido de carbono o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono siempre que la relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono en la mezcla sea igual o mayor que 1,0, y que dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis comprenda al menos 12,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis;
- 10 b) proporcionar una primera composición catalítica (9) que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol;
- c) poner en contacto dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis con dicha primera composición catalítica (9) en primeras condiciones de reacción que comprenden primeras condiciones de temperatura, para proporcionar un primer efluente (15) gaseoso y opcionalmente un primer efluente líquido;
- 15 d) proporcionar una segunda composición catalítica (17) que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol en donde dicho al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es igual o diferente de dicho primer catalizador de síntesis de metanol;
- e) poner en contacto al menos una parte de dicho primer efluente (15) gaseoso con la segunda composición catalítica (17) bajo segundas condiciones de reacción que comprenden segundas condiciones de temperatura, para proporcionar un segundo efluente (23) gaseoso y un segundo efluente (21) líquido;
- 20 f) recuperar metanol de uno o más seleccionados del primer efluente (15) gaseoso y el segundo efluente (23) gaseoso;

en donde las primeras condiciones de temperatura son al menos 275 °C, en donde las segundas condiciones de temperatura son más bajas que las primeras condiciones de temperatura y las segundas condiciones de temperatura varían entre 180 °C y 250 °C,

25 y en donde dicho primer efluente gaseoso se somete a una etapa de separación antes de ponerse en contacto con la segunda composición catalítica en la etapa (e) para eliminar al menos una parte del metanol y el agua.

2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis comprende más del 15,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis; preferiblemente, más del 20,0 % en moles de CO₂.

30 3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los óxidos de carbono presentes en la corriente de alimentación (3) del gas de síntesis son una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, dicha mezcla tiene una relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono igual o superior a 2,0, preferiblemente igual o superior a 2,5.

35 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los óxidos de carbono presentes en la corriente de alimentación (3) del gas de síntesis son una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, dicha mezcla tiene una relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono igual o superior a 3,0, preferiblemente igual o superior a 5,0

40 5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la relación molar de hidrógeno a dióxido de carbono en la corriente de alimentación (3) del gas de síntesis es al menos 2,0; y/o en que el primer efluente gaseoso comprende al menos 1,0 % en moles de metanol en base al contenido molar total del primer efluente gaseoso.

6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las primeras condiciones de temperatura comprenden una temperatura que varía entre 275 °C y 350 °C.

7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que las primeras condiciones de temperatura son al menos 280 °C; preferiblemente, al menos 290 °C; más preferiblemente, son al menos 300 °C.

45 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol son iguales.

9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y/o el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende un catalizador de óxido de cobre y zinc; preferentemente, el catalizador de óxido de cobre y zinc se prepara por coprecipitación.

50

10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el al menos un primer

catalizador de síntesis de metanol y/o el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende un catalizador de óxido de indio; preferentemente, dicho catalizador de óxido de indio comprende un promotor que comprende al menos un metal.

5 11. El proceso según la reivindicación 10, caracterizado por que cuando un catalizador de óxido de indio comprende un promotor que comprende al menos un metal, dicho al menos un metal se selecciona de rutenio, rodio, oro, iridio, paladio, plata, osmio, platino, cobre, níquel, cobalto y cualquier combinación de los mismos, preferiblemente paladio.

10 12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el al menos un primer catalizador de síntesis de metanol y/o el al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es o comprende uno o más seleccionados de un catalizador de óxido de indio, Cu-ZnO, Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-ZnO-Ga₂O₃/SiO₂, Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂, ZnO, Au/ZnO, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/La₂O₃, Au/ZnFe₂O₄, Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, Zn/Fe₂O₃, preferiblemente Cu-ZnO-Al₂O₃/ZrO₂.

15 13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que al menos una parte del primer efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con dicha primera composición catalítica de nuevo; y/o al menos una parte del segundo efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto con dicha segunda composición catalítica de nuevo.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que al menos una parte del segundo efluente gaseoso se recicla para ponerse en contacto de nuevo con dicha primera composición catalítica.

20 15. El uso de al menos una primera composición catalítica (9) que comprende al menos un primer catalizador de síntesis de metanol en un proceso de síntesis de metanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, dicho uso se caracteriza por que - se realiza en una instalación (1) que comprende al menos dos reactores (11; 19) en serie en donde

- un primer reactor (11) comprende dicha al menos una primera composición catalítica (9), y
- 25 • al menos un reactor posterior (19) colocado más abajo de dicho primer reactor (11) comprende al menos una segunda composición catalítica (17) que comprende al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol en donde al menos un segundo catalizador de síntesis de metanol es igual o diferente de un primer catalizador de síntesis de metanol;

30 en donde el uso comprende proporcionar una corriente de alimentación (3) de gas de síntesis que comprende hidrógeno y óxidos de carbono al primer reactor (11) para poner en contacto dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis con dicha al menos primera composición catalítica (9), en donde los óxidos de carbono se seleccionan de dióxido de carbono o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono siempre que la relación molar de dióxido de carbono sobre monóxido de carbono en la mezcla sea igual o mayor que 1,0; en donde dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis comprende al menos 12,0 % en moles de CO₂ en base al contenido molar total de dicha corriente de alimentación (3) de gas de síntesis;

35 en donde la temperatura dentro de dicho primer reactor (11) es al menos 275 °C y además en donde las segundas condiciones de temperatura son más bajas que las primeras condiciones de temperatura y las segundas condiciones de temperatura varían entre 180 °C y 250 °C; y en donde la instalación comprende además un primer separador de gas/líquido dispuesto entre el primer reactor y al menos un reactor posterior;

40 Preferentemente, el al menos un reactor posterior (19) que comprende dicha al menos una segunda composición catalítica (17) forma al menos un lecho catalítico posterior, y al menos un catalizador de desplazamiento inverso del gas de agua se introduce al final de dichos uno o más lechos catalíticos posteriores; preferentemente, dichos uno o más catalizadores de desplazamiento inverso del gas de agua se seleccionan de Fe₂O₃, ZnNiFe₂O₄, Ba-Fe₃O₃-Al₂O₃-NiO, óxido de espinela de Cu-Mn, La_{2-x}Ca_xCuO₄, Cu soportado sobre óxido, CuO/ZrO₂, CeO₂/CuO, Au soportado sobre óxido, Cu-CeO₂-La₂O₃.

45

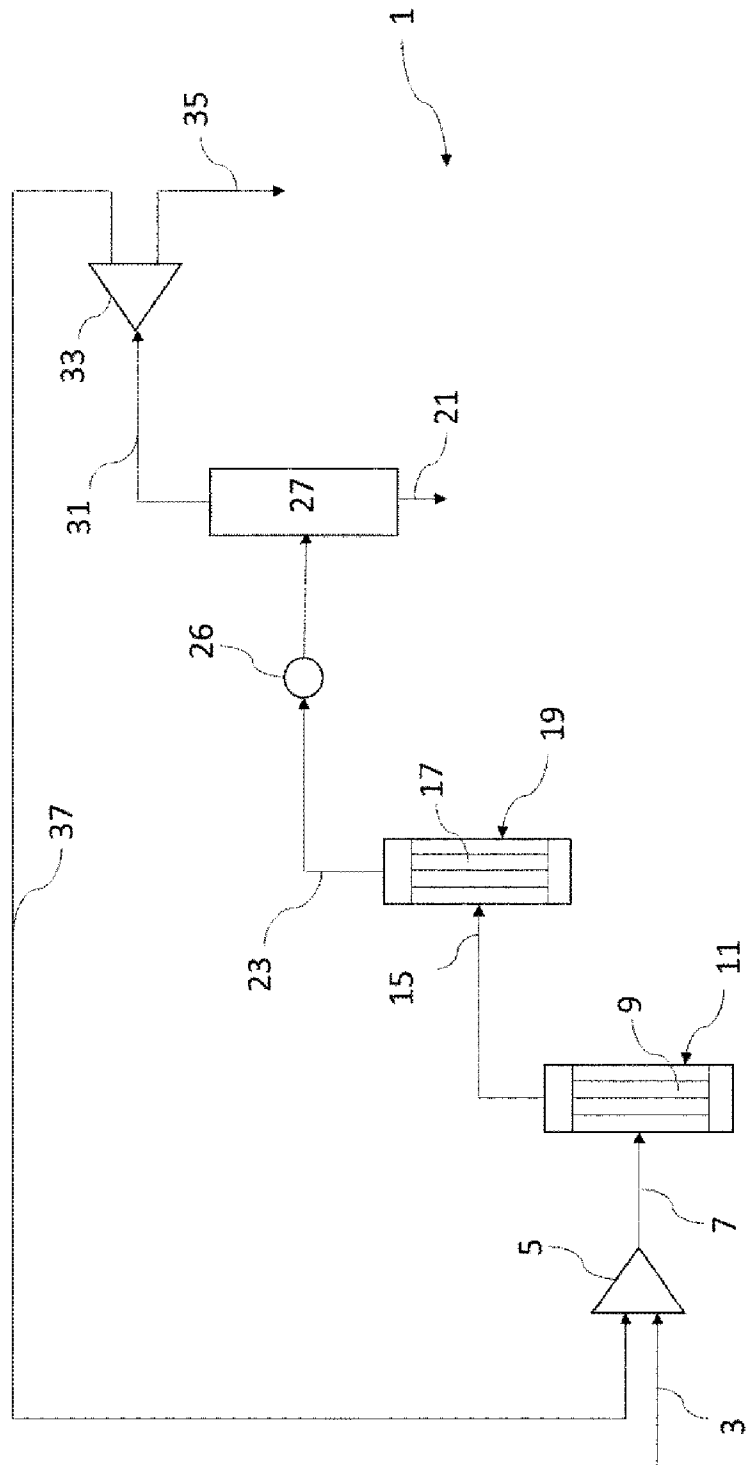


Fig. 1

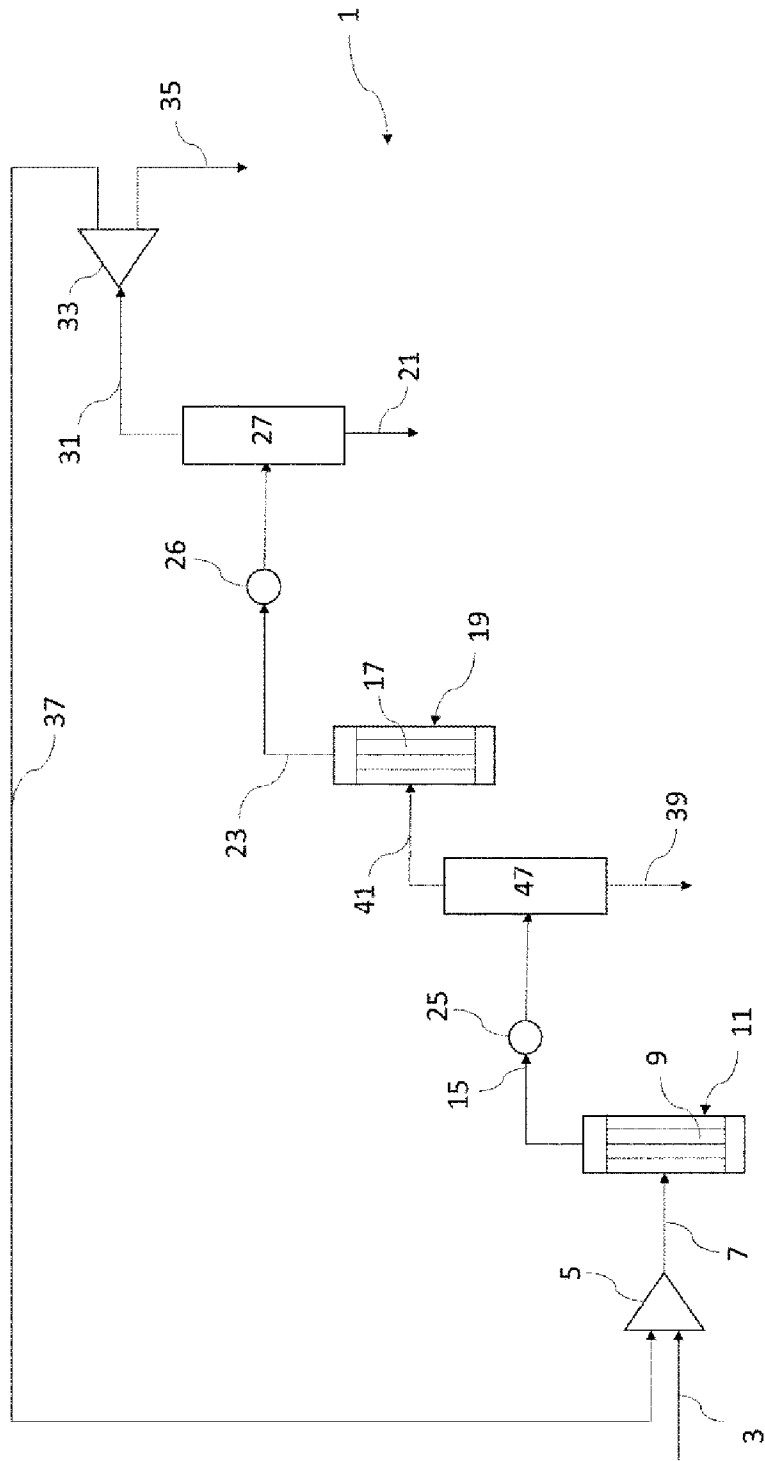


Fig. 3

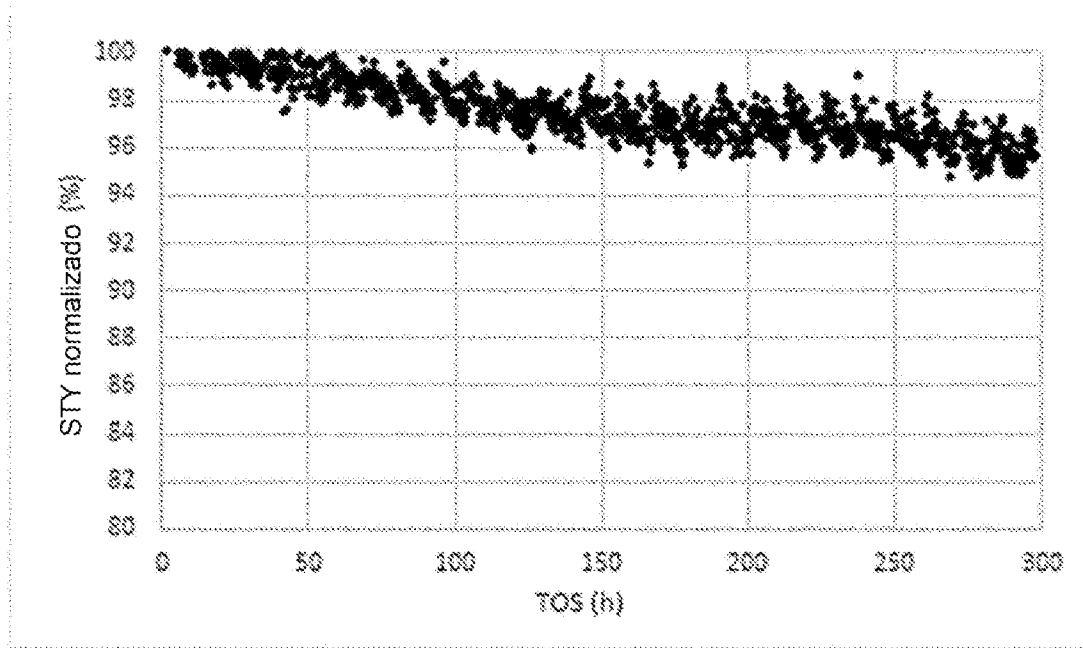


Fig. 4

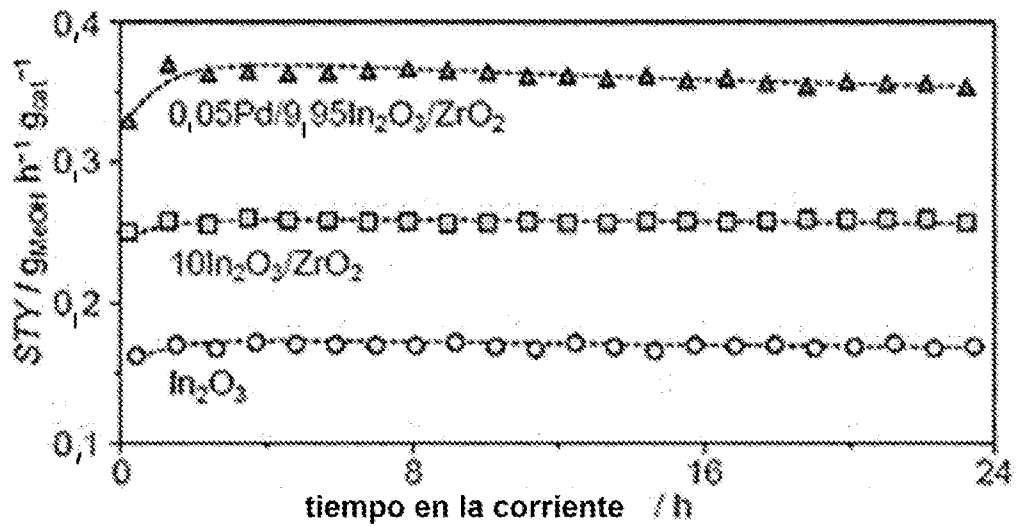


Fig. 5

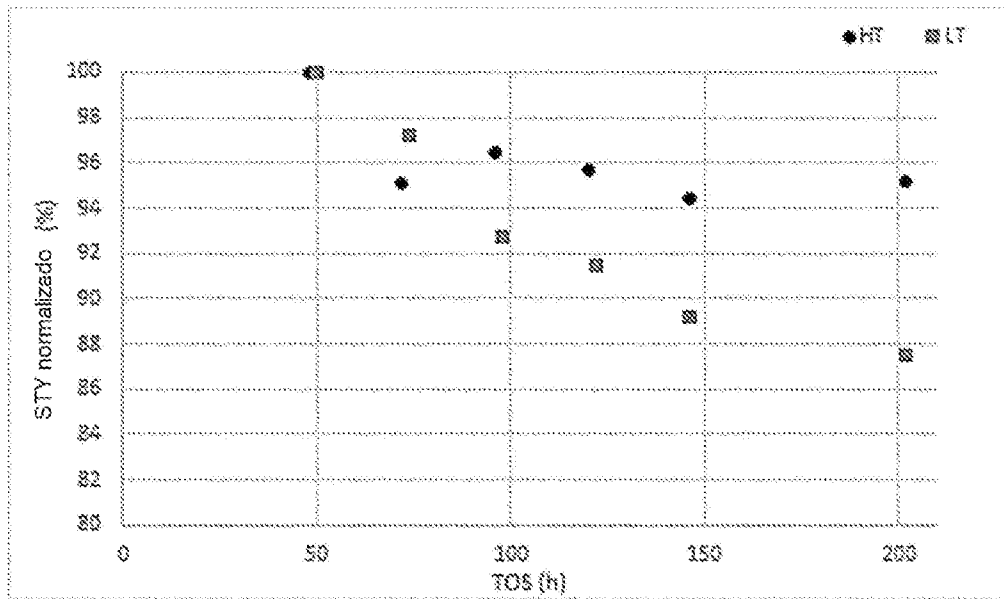


Fig. 6

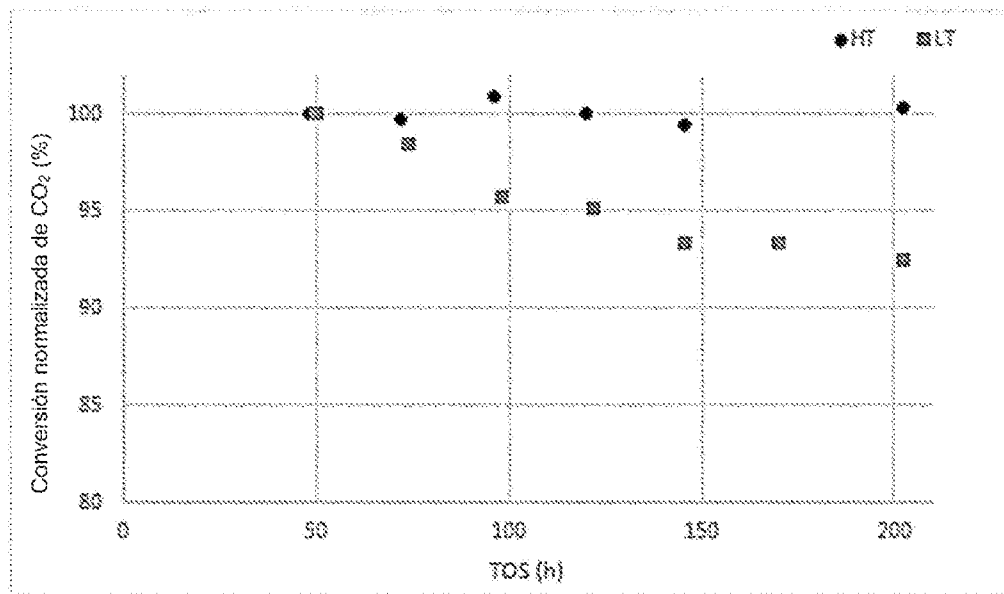


Fig. 7

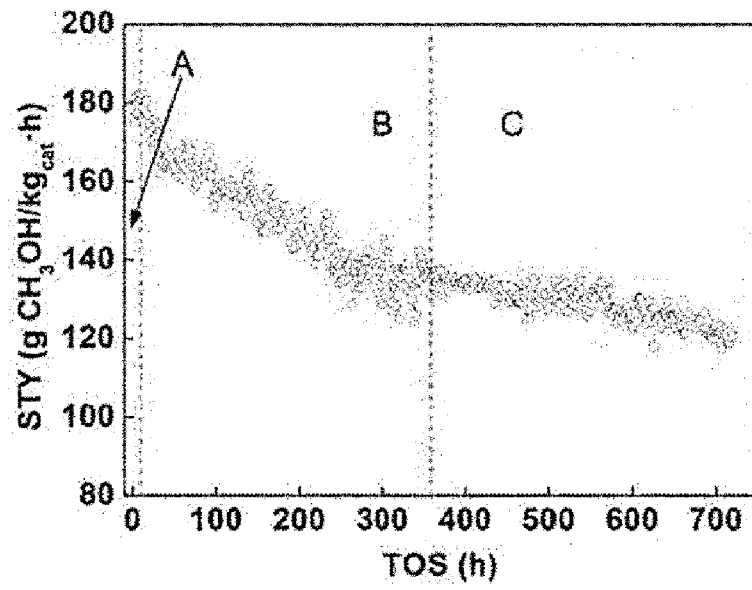


Fig.8