

407581



407581

P.- 52.127

"Reaktor ND-Methanol"

A Nr. 5929

Int. Cl.: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA, por VEINTE años

A nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main, República
Federal Alemana.

por: "REACTOR PARA LA PREPARACION DE METANOL"

(Clase Internacional C07c)

407581

13 01



Es sabido preparar metanol por reacción de un gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores que contienen zinc y cromo bajo presiones por encima de 300 atmósferas manométricas y a temperaturas de aproximadamente 320 a 400°C. Los reactores utilizados para ello son recipientes cilíndricos a presión, en los cuales el relleno de catalizador está dividido en varias capas. Entre el relleno de catalizador se introduce gas de síntesis frío de nueva aportación y/o gas de circulación de síntesis enfriado, con el fin de consumir parcialmente el calor de reacción. A causa de la elevada presión de reacción es considerable la energía de compresión que se ha de aplicar para la compresión del gas de síntesis. Cuando el gas de síntesis se encuentra disponible bajo una presión de 16 atmósferas manométricas, para el fin de comprimirlo hasta la presión de síntesis de 325 atmósferas manométricas se necesitan aplicar 408 kWh por cada tonelada de metanol producido.

En presencia de catalizadores que contienen cobre, gases de síntesis con la composición arriba citada pueden ser hechos reaccionar para formar metanol con buenos rendimientos ya a bajas presiones y temperaturas.

Es sabido realizar la reacción en presencia de catalizadores que contienen cobre, zinc y eventualmente

407581

13



cromo bajo presiones de 50 a 120 atmósferas manométricas y a temperaturas de 230 a 280°C. También en este caso se utilizan reactores de cuba, en los cuales la capa de catalizador está dividida y se introduce gas

5 frío entre las capas. La compresión del gas de síntesis desde 16 atmósferas manométricas a una presión de trabajo de 100 atmósferas manométricas sigue precisando de una energía de compresión de 302 kWh por cada tonelada de metanol producido. Es sabido realizar la síntesis

10 de metanol en reactores tubulares en presencia de catalizadores que contienen cobre en condiciones de reacción más bajas en lo que se refiere a la presión y la temperatura. En éstos, el catalizador es dispuesto dentro de tubos que están rodeados por agua hirviendo

15 bajo presión. Mediante esta disposición del catalizador se logra por un lado una conducción muy favorable de la temperatura de la reacción fuertemente exotérmica, y por otro lado se hace utilizable todo el calor de reacción mediante la producción de vapor de agua de alta presión con una presión de 35 a 50 atmósferas manométricas. Cuando este vapor de agua de alta presión es

20 utilizado para la propulsión de compresores para efectuar la compresión del gas de síntesis de nueva aportación y/o del gas de síntesis de circulación, entonces

25 para el trabajo de compresión se han de consumir en to-

407581

13



tal solamente 54 kWh de energía extraña al sistema por cada tonelada de metanol.

En la síntesis del metanol resultan algunos subproductos. Además de agua, éstos son en lo esencial dimetiléter, formiato de metilo, carbonilo de hierro, alcoholes superiores y también hidrocarburos de peso molecular elevado. La purificación del metanol bruto producido en la síntesis se efectúa la mayor parte de las veces mediante destilación en dos etapas, en la que en una primera columna de fracción previa las impurezas que hierven a temperatura más baja que el metanol pasan por destilación como producto de cabezas, y en una segunda columna de metanol puro a partir del producto de colas de la primera columna se separa por destilación el metanol puro en forma de producto de cabezas, mientras que las impurezas que hierven a temperatura más elevada quedan como producto de colas.

Se ha encontrado que la formación de estos subproductos sólo en parte ha de ser atribuida al catalizador, y que especialmente la formación de hidrocarburos es causada por la acción catalítica de las paredes del reactor. Especialmente, se ha encontrado que precisamente la formación de estos subproductos en reactores tubulares en los cuales el catalizador está colocado en tubos rodeados por un agente de refrigeración,

407581 130



es favorecida y depende mucho más intensamente de las propiedades del material escogido para los tubos que en el caso de reactores de cuba. En el reactor tubular la proporción de volumen a superficie de la capa de catalizador es esencialmente más pequeña. Si estos tubos son fabricados a base de aceros al carbono no aleados o sólo de baja aleación, que se han acreditado excelentemente como materiales para reactores de cuba, entonces en el metanol producido se encuentran hasta más de 2.000 ppm de hidrocarburos. Entre éstos están los hidrocarburos cuyo margen de ebullición se encuentra cerca del punto de ebullición del metanol y que por lo tanto sólo con un gran gasto pueden ser separados de éste por destilación. Este defecto puede mermar considerablemente las ventajas del reactor tubular enfriado con agua para la síntesis de metanol, que consisten en la muy eficaz evacuación del calor del reactor y en la posibilidad de producción de vapor a alta presión, toda vez que en la construcción del reactor tubular, complicada con relación a los sencillos reactores de cuba, hay que tomar en consideración diversas propiedades del material aparte de la actividad catalítica, especialmente los coeficientes de dilatación ("dilatación térmica") y la estabilidad a la corrosión frente a agua hirviendo que eventualmente contiene iones.

407581

13 OCT



Los materiales metálicos apropiados de acuerdo con el invento para la fabricación de los tubos con catalizador pueden ser materiales homogéneos o materiales compuestos. Los materiales homogéneos deben ser aceros inoxidables, dado que se ha mostrado que ya pequeñas cantidades de óxido de hierro, es decir pequeñas deposiciones de roña, aumentan bruscamente la actividad catalítica del lado interior de los tubos en lo que se refiere a la formación de hidrocarburos a partir del gas de síntesis de metanol.

Aceros con una elevada proporción austenítica, por ejemplo un material austenítico con 0,1% en peso de C, 18% en peso de Cr, 10% en peso de Ni (material número 1.4541 de acuerdo con la norma DIN 17007) son prácticamente inactivos catalíticamente en condiciones de síntesis frente a un gas que contiene CO y H₂. No obstante, éstos apenas son utilizables para la construcción del reactor, dado que tienen un coeficiente de dilatación esencialmente más elevado que los aceros al carbono usualmente utilizados para la fabricación de la envolvente del reactor, de lo cual resultaría una complicada y costosa construcción del reactor. Además están amenazados por corrosión por estado latente de esfuerzos cuando el agua que rodea a los tubos del reactor contiene iones cloro.

Los aceros al cromo pobres en carbono satis-

407581

13 OCT



facen, en cuanto a actividad catalítica y la dilatación
térmica, la mayor parte de las voces a las exigencias
establecidas. Acerca con estructura mixta ferrítica-
austenítica y un contenido de cromo comparativamente
5 pequeño también son apropiados para la fabricación de
los tubos de catalizador. Su actividad catalítica es muy
pequeña y pueden ser bien combinados con los aceros al
carbono habituales como material para la envolvente del
reactor.

10 Por otro lado, los tubos de catalizador pue-
den consistir en un tubo de envolvente de acero que so-
bre el lado interior recibe una capa de revestimiento
superior de material inactivo catalíticamente, por ejem-
plo un chapado de cobre o de una aleación de cobre. Ta-
15 les materiales compuestos permiten una considerable li-
bertad en la elección de los materiales susceptibles de
ser combinados para la envolvente del reactor y los tu-
bos con catalizador.

Objeto del invento es un reactor para la pre-
20 paración de metanol por reacción de gases que contienen
óxidos de carbono e hidrógeno en presencia de un catali-
zador que contiene cobre, el cual está dispuesto en tu-
bos rodeados por agua hirviendo bajo presión.

El reactor de acuerdo con el invento está ca-
25 racterizado porque los tubos que contienen el catalizador

407581

13



son fabricados a base de un material metálico, catalíticamente pasivo frente al gas de síntesis, cuyo coeficiente de dilatación coincide aproximadamente con el de la envolvente del reactor.

5 Materiales apropiados son especialmente aceros al cromo y aceros con una estructura mixta ferrítica-austenítica con un contenido de cromo de 10 a 30% en peso, preferiblemente de 13 a 17% en peso. El contenido de carbono de estos aceros se encuentra por debajo de 0,15% en peso. Otros componentes de aleación pueden ser Ni, Mn, Si, Mo, Zr, pudiéndose agregar Ti o Nb/Ta como estabilizadores (material x 3 CrNi 1805 de acuerdo con la norma DIN 17.006).

15 En el caso de la utilización de materiales compuestos para la fabricación de los tubos de envolvente con catalizador, pueden utilizarse para los tubos de envolvente aceros al carbono que no necesitan ser inoxidables e inactivos catalíticamente. En su elección interesa que el acero sea apropiado para el chapado y sea compatible con el resto del material del reactor. Así, por ejemplo, para la unión con un chapado de cobre son apropiados aceros por ejemplo del tipo St 35.8 con 0,17% en peso de C, 0,25% en peso de Si y 0,5% en peso de Mn o del tipo 15 Mo 3 con 0,15 % en peso de C, 0,25% en peso de Si, 0,7% en peso de Mn y 0,3% en peso de Mo (materiales números

407581

13



1.0061 y 1.5415 de acuerdo con la norma DIN 17.007).

Las ventajas de los materiales para tubos de acuerdo con el invento consisten en su inactividad específica frente a los componentes del gas de síntesis. Son sólo poco activos catalíticamente, de manera que se suprime casi por completo la formación de hidrocarburos por hidrogenación de monóxido de carbono. Tampoco son atacados por el monóxido de carbono con formación de carbonilo, lo cual sirve tanto para el contenido de hie
5 rro como para el contenido de níquel.
10

Para la explicación con mayor detalle del invento deberá servir un Ejemplo de comparación, en el cual en condiciones constantes de síntesis de metanol se han comparado diferentes materiales para los tubos en lo que
15 se refiere a su actividad catalítica.

Un gas de síntesis con la composición

CO ₂	4% en volumen
CO	10% en volumen
H ₂	66% en volumen
20 CH ₄	10% en volumen
N ₂ + Ar	10% en volumen

es hecho reaccionar bajo una presión de 60 atmósferas manométricas y a una temperatura de 250°C en presencia de un catalizador conocido, que contiene 60% de Cu, 30% de

407581

13



Zn y 10% de Cr con una carga para el catalizador de 10.000 m³ en condiciones normales de gas de síntesis por m³ de catalizador y por hora. 1.960 cm³ de catalizador están contenidos en un tubo de 1 m de longitud y 0,05 m de diámetro, que está rodeado por una envolvente de agua a presión. El agua contenida en la envolvente a presión absorbe el calor de reacción positivo de la reacción de metanol con formación de vapor de agua a alta presión.

10 La cantidad de metanol formada en estas condiciones fue en todos los casos, en promedio, de 0,062 kg de metanol por cada m³ en condiciones normales de gas de síntesis. Las desviaciones de los rendimientos desde este valor medio fueron limitadas. Las calidades de metanol producidas en cada caso se diferenciaban no obstante de modo considerable en cuanto a su contenido de hidrocarburos.

20 a) El tubo con catalizador consistía en un acero al carbono con la especificación 0,17 % en peso de C, 0,25 % en peso de Si, 0,5 % en peso de Mn (material número 1.0061 de acuerdo con la norma DIN 17.007).

El metanol producido contenía 2.280 ppm. de hidrocarburos líquidos con la siguiente composición:

407581

13 OCT.



	Pentano	100 ppm
	Hexano	360 ppm
	Heptano	480 ppm
	Octano	430 ppm
5	Nonano	390 ppm
	Decano	520 ppm

b) El tubo con catalizador consistía en un acero al cromo pobre en carbono con 0.1 % en peso de C y 17% en peso de Cr (material 1.4016 de acuerdo con la norma DIN 17.007). El metanol bruto producido contenía 107 ppm de hidrocarburos con la siguiente composición:

	Pentano	30 ppm
15	Hexano	12 ppm
	Heptano	10 ppm
	Octano	35 ppm
	Nonano	10 ppm
	Decano	10 ppm

c) El tubo con catalizador consistía en un acero al cromo-níquel con 19% en peso de Cr y 5% de Ni (material x 3 CrNi 1805 de acuerdo con la norma DIN 17.006).

El metanol bruto producido contenía 99 ppm de hidrocarburos líquidos con la siguiente composición:

30-5-76

407581



5	Pentano	30 ppm
	Hexano	10 ppm
	Heptano	10 ppm
	Octano	30 ppm
	Nonano	10 ppm
	Decano	9 ppm

d) El tubo de envoltente con catalizador con sistía en un acero austenítico con 0,1 % en peso de C; 18% en peso de Cr; 10% en peso de Ni (material número 1.4541 de acuerdo con la norma DIN 17.007).

El metanol bruto producido contenía 62 ppm de hidrocarburos con la siguiente composición:

15	Pentano	20 ppm
	Hexano	10 ppm
	Heptano	10 ppm
	Octano	10 ppm
	Nonano	5 ppm
	Decano	7 ppm

e) Tubos con catalizador a base de un material compuesto, con un tubo de envoltente a base de un acero al carbono con una de las especificaciones arriba indicadas (1.0061 y 1.5415 de acuerdo con la norma DIN 17.007) y que sobre sus paredes interiores tenía una capa de revestimiento superior a base de cobre o a base de una aleación de Cu-Zn, proporcionaron en el ensayo de compara

407581

13 01



ción un metanol bruto que contenía menos de 90 ppm de hidrocarburos líquidos.

Estos ensayos confirman la experiencia adquirida de que en construcciones de reactores en las cuales se puede excluir o impedir una actividad catalítica del material del reactor, no se puede pasar esencialmente por debajo de un contenido de hidrocarburos de 100 ppm. en el metanol bruto.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 27 de Octubre de 1.971, bajo el número P 21 53 437.2, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Reactor para la preparación de metanol por reacción de gases de síntesis que contienen óxidos de

11-X-72

407581



carbono e hidrógeno a temperaturas de 230 a 280°C y a una presión de 20 a 100 atmósferas manométricas en presencia de un catalizador que contiene cobre, que es tá dispuesto en el reactor en tubos rodeados por agua hirviendo bajo presión, caracterizado porque los tubos que contienen el catalizador son producidos a base de un material metálico catalíticamente inactivo frente al gas de síntesis, cuyo coeficiente de dilatación coincide aproximadamente con el del material de la envolvente del reactor.

2.- Reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque los tubos de catalizador consisten en un acero al cromo con 10 a 20% en peso de Cr.

3.- Reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque los tubos de catalizador consisten en un acero con estructura mixta austenítica-ferrítica con un contenido de cromo de 10 a 30% en peso.

4.- Reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque los tubos de catalizador consisten en un material compuesto cuyo tubo de envolvente consiste en un acero no aleado o de baja aleación y que sobre las paredes interiores tiene una capa de revestimiento superior a base de un material metálico rico en cobre.

5.- Reactor para la preparación de metanol. Tal y como se ha descrito en la Memoria que

11-X-72

407581

13 0



antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 OCT. 1972
P.A.

Alberto de Zaldívar
Fot. Econ.

11-X-72

PBG.