



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 164 544**

② Número de solicitud: 009901722

⑤ Int. Cl.⁷: C07C 31/04

C07C 7/144

C25B 3/04

C25B 11/04

C25B 13/04

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **22.07.1999**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2002**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.02.2002

⑦ Solicitante/s: **UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**
Ciudad Universitaria, C/ Pedro Cerbuna, 12
50009 Zaragoza, ES

⑦ Inventor/es: **Menéndez Sastre, Miguel;**
Piera, Elena;
Coronas Ceresuela, Joaquín y
Santamaría Ramiro, Jesús

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Reactor de membrana zeolítica para la obtención de metanol y otros alcoholes a partir de gas de síntesis.**

⑤ Resumen:

Reactor de membrana zeolítica para la obtención de metanol y otros alcoholes a partir de gas de síntesis. Una mezcla de gases conteniendo monóxido de carbono e hidrógeno se alimenta a un lecho de catalizador situado en el interior de la membrana de zeolita. El metanol y otros alcoholes formados permean selectivamente a través de la membrana de zeolita, por lo que aumenta la velocidad de reacción, y se obtiene una mayor conversión.

ES 2 164 544 A1

DESCRIPCION

Reactor de membrana zeolítica para la obtención de metanol y otros alcoholes a partir de gas de síntesis.

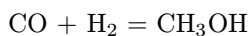
Campo técnico de la invención

La presente invención, según se expresa en el enunciado de la siguiente memoria descriptiva, se encuadra dentro del campo de los métodos de producción de metanol, etanol y otros alcoholes a partir de mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno.

Estado de la técnica

La obtención de metanol por reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno se lleva a cabo industrialmente sobre diversos catalizadores, en reactores de lecho fijo.

La reacción indicada viene dada por la siguiente estequiometría:



Se utilizan presiones altas, entre 7 y 100 MPa, y temperaturas entre 250 y 400°C. Se emplean catalizadores que contienen ZnO o CuO, conjuntamente con Cr₂O₃, CeO o Fe₂O₃. Sí se aumenta el grado de conversión se producen también otros alcoholes, denominados alcoholes superiores, como etanol, propanol o butanol.

El uso de altas presiones es necesario para aumentar el grado de conversión a metanol. Aun así, es habitual obtener conversiones por paso del orden del 20%, lo que obliga a recircular la mezcla reaccionante, una vez enfriada y después de separar el metanol formado. Los procesos más utilizados son el de ICI, que emplea un reactor adiabático, y el de Lurgi, que emplea un reactor isoterma, ambos de lecho fijo.

Sería muy interesante disponer de un procedimiento para eliminar el metanol y los demás alcoholes que se fueran formando, lo que permitiría aumentar la conversión por encima del límite dado por el equilibrio termodinámico cuando la reacción se lleva a cabo sin retirar productos. Esto se puede lograr mediante un reactor de membrana, utilizando una membrana capaz de separar los productos de reacción. La tecnología de reactores de membrana ha sido estudiada para el desplazamiento del equilibrio en reacciones de deshidrogenación, utilizando principalmente membranas de Paladio, que son selectivas al hidrógeno (Dixon, Catalysis, Vol. 14, pag. 40, 1999). Se ha descrito (Struis y cols., 7th Internacional Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, Tubingen, Alemania, 1994) un reactor de membrana para la síntesis de metanol, utilizando una membrana de Nafion, un material polimérico. El inconveniente de este sistema es que la temperatura máxima de operación es de aproximadamente 200°C, dado que a temperaturas superiores se produce la degradación del material de la membrana. A esta temperatura la velocidad de reacción es demasiado baja, por lo que esta aplicación no resulta viable.

Por otra parte, se han descrito diversas tecnologías para la preparación de membranas zeolíticas (Haag y Tsikoyiann, US Pat. 5 019 263, 1991; Ma y Xiang, PCT/US Patent 9 302 384,

1993). Bein (Chem. Mater, 8, 1636, 1996) ha realizado una revisión de los métodos de síntesis y las aplicaciones de membranas de zeolita. Las membranas de zeolita, sólidos cristalinos microporosos, al ser de carácter inorgánico, pueden resistir temperaturas muy superiores a las membranas poliméricas. Se ha encontrado (Piera y cols., 149, 99, 1998) que las membranas de zeolita permiten separar vapores, como metanol, etanol y propanol, de mezclas de gases en las que existen gases permanentes, realizándose la permeación selectiva de los vapores citados respecto a los gases permanentes.

Descripción de la invención

La presente invención consiste en

a) un reactor, para la obtención de metanol, etanol y otros alcoholes, en el cual uno o más lechos de catalizador apropiado para la síntesis de metanol y otros alcoholes están colocados a un lado de una pared porosa en la que se ha depositado una capa de zeolita. La pared porosa sobre la que se soporta la zeolita puede ser de material cerámico o metálico. La capa de zeolita se sintetiza sobre este soporte por alguno de los procedimientos conocidos por las personas expertas en el tema. Al lecho de catalizador se alimenta una mezcla de gases que contiene CO, CO₂ e hidrógeno. Eventualmente la mezcla alimentada al reactor puede contener otros compuestos como agua, metanol o gases inertes. En caso de que se utilicen uno o más tubos cerámicos porosos, el catalizador puede estar colocado en el interior de los tubos o en el exterior. En el caso de que se utilice una estructura con varios canales, estos canales pueden estar ocupados por el lecho de catalizador, o se puede colocar en el exterior de la estructura multicanal. El metanol y otros alcoholes formados en la reacción permean a través de la capa de zeolita, preferentemente a los demás compuestos existentes en la mezcla de reacción. Los gases que permean a través de la membrana se retiran del reactor bien sea por medio de una corriente de gas de arrastre o mediante succión, manteniendo una menor presión en el lado del permeado que en el lado donde está el catalizador. Gases sin convertir y parte de los productos de reacción se extraen del lecho de catalizador en la forma habitual. Este reactor se mantiene a una temperatura adecuada para la reacción, típicamente entre 200 y 400°C, y a una presión entre 5 y 300 bar.

La novedad de este tipo de reactor radica en que parte de los productos de reacción se retiran del lecho de catalizador a través de una membrana inorgánica.

Este reactor y este modo de operación permiten alcanzar una conversión de los reactivos mayor que en los reactores convencionales, al retirar los productos de reacción. Las ventajas que se derivan de esta disposición en comparación con los reactores de lecho fijo convencionales son:

i) La posibilidad de operar a menores presiones; en un reactor convencional esto produciría conversiones muy pequeñas, debido a las limitaciones del equilibrio termodinámico.

ii) La posibilidad de alcanzar mayor conversión de los reactivos a su paso por el reactor, disminuyendo el caudal de la corriente que debe ser recirculada, y por lo tanto los costes de

enfriamiento, compresión y calefacción de dicha corriente.

Algunas formas posibles de configuración de reactor de acuerdo con lo ya expuesto se muestran en las Figuras 1 y 2. En la Figura 1 se muestra una disposición multitubular, de forma que el gas de síntesis entra por uno de los extremos del reactor 3 y parte de los productos de reacción juntos con los reactantes no convertidos salen por el otro extremo 4, mientras que se alimenta un gas inerte por una entrada lateral 1, que arrastra los productos formados sobre el catalizador 6, y que han permeado a través los tubos sobre los que se ha depositado la membrana zeolítica 5, para ser retirados del reactor a través de otra salida 2.

La Figura 2 corresponde a un reactor con una membrana cerámica multicanal, en el que el gas de síntesis entra por la parte superior 1 y atraviesa el lecho de catalizador 2 colocado alrededor del cuerpo cerámico poroso tipo multicanal 3, permeando preferencialmente los productos de reacción a través de la membrana hasta los canales 4. El gas permeado se recoge a menor presión que el gas alimentado, y se retira por una salida 5. Los gases que no han permeado, que contienen gas de síntesis sin reaccionar, así como metanol y otros alcoholes formados en la reacción, salen por otro lugar, 6.

Modos de realizar la invención

Habiendo descrito la invención, ésta se ilustra en el siguiente ejemplo, el cual no debe considerarse limitativo del alcance de la misma.

Ejemplo

En un reactor consistente en 1 90 tubos de 1 m de largo y un cm de diámetro, se coloca una masa de catalizador. Anteriormente se ha dispuesto un lecho fijo convencional. Esto facilita el tener alta selectividad desde el principio, ya que al existir metanol desde el principio se evita que el hidrógeno y el monóxido de carbono permeen al principio del reactor de membrana. El reactor es isoterma a 250°C. Se alimentan 500 mol/h de una mezcla que contiene 70% de hidrógeno, 25% de CO y 5% de CO₂. La membrana posee una permeabilidad al metanol de 1 kg/(h.m².bar) y la selectividad al paso de metanol respecto a hidrógeno, CO y CO₂ es de 20, 100 y 100, respectivamente. La selectividad/metanol agua no se considera significativa, por lo que se toma un valor igual a 1. Se opera a presión atmosférica en el lado del permeado. Aplicando ecuaciones cinéticas descritas en la literatura (Klier et al., J.

Catal., 74, 343-360, 1982) se puede calcular la cantidad de metanol que se obtendrá en el reactor, operando en distintas condiciones. En la tabla 1 se muestran los resultados con diferentes cantidades de catalizador en el lecho fijo preliminar (m₁, en g), y en los tubos de membrana zeolítica (m₂, en g), operando a diferentes presiones (P, en bar) en el lado del catalizador. F₁ y F₂ indican los flujos molares (mol/h) de metanol obtenidos al final del lecho fijo preliminar (equivalente a un reactor convencional) y del reactor de membrana posterior.

Caso	m ₁	m ₂	P	F ₁	F ₂
1	2000	1000	70	87,8	106
2	3000	0	70	96	-
3	1200	1800	30	47	91,2
4	3000	0	30	58,3	-
5	1200	2800	10	13,7	30
6	4000	0	10	13,7	-

Se observa en la Tabla anterior como cuando se opera a 70 bar el reactor de membrana permite obtener una cantidad de alcohol mayor que la que se obtiene en el reactor convencional, utilizando la misma masa de catalizador (106 mol/h frente a 96 en el reactor convencional). Incluso operando a menor presión, en cuyo caso el equilibrio está desfavorecido, se pueden alcanzar conversiones a metanol equivalentes o mayores que las obtenidas en un reactor convencional a mayor presión. Así, a 30 bar se obtienen 91,2 mol/h operando a 30 bar, lo que es un 56% más de lo que se obtiene en un reactor convencional con la misma masa de catalizador a la misma presión, y es incluso superior a lo que se obtiene en un reactor convencional a 70 bar con igual cantidad de catalizador. Al operar a menor presión, casos 5 y 6, se hace necesario utilizar una mayor cantidad de catalizador, al ser menor la velocidad de reacción. No obstante el reactor de membrana permite alcanzar conversiones mucho mayores que las que se pueden alcanzar en el reactor convencional, en el que a bajas presiones se encuentra muy limitada la conversión alcanzable, al ser desfavorable el equilibrio termodinámico.

El ejemplo anterior muestra las diversas ventajas que se pueden obtener con el uso de un reactor de membrana inorgánica para la síntesis de metanol y otros alcoholes.

REIVINDICACIONES

1. Reactor de membrana para la obtención de metanol y otros alcoholes, **caracterizado** porque la membrana es una membrana de zeolita.

2. El reactor de la reivindicación 1, **carac-**

terizado porque la membrana de zeolita esta soportada sobre un material cerámico poroso.

3. El reactor de la reivindicación 1, **caracterizado** porque la membrana de zeolita está soportada sobre un material metálico poroso.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

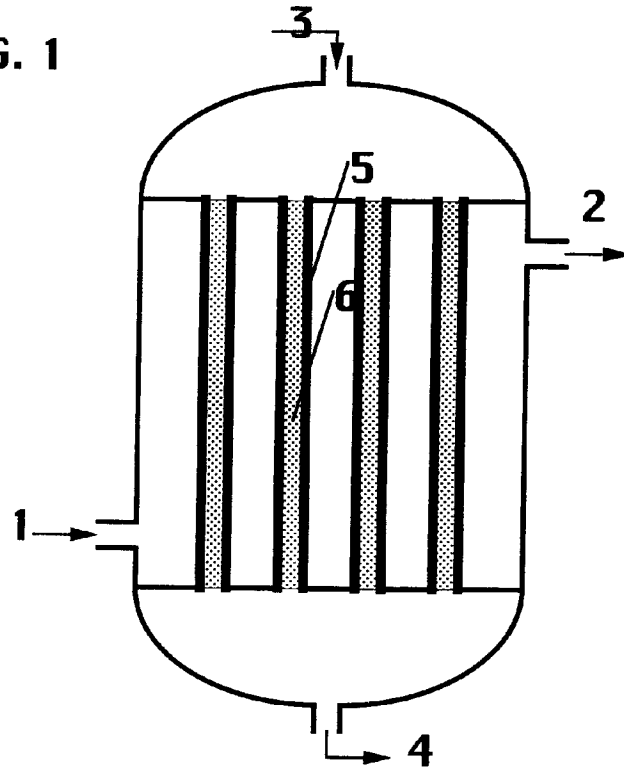
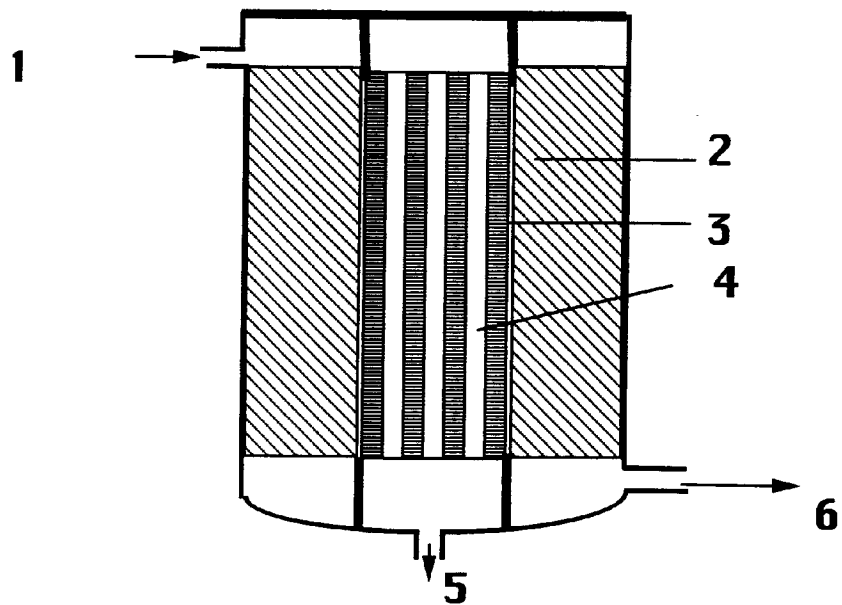


FIG. 2





INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C07C 31/04, 7/144, C25B 3/04, 11/04, 13/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GB 2313794 A (DAIMLER-BENZ AG) 10.12.1997	
A	ES 2099555 T (INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE) 16.05.1997	
A	ES 2079996 A (UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA) 16.01.1996	
A	ES 2074837 T (INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE) 16.09.1995	
A	ES 2053820 T (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 01.08.1994	
A	DE 3235578 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH) 29.03.1984	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

17.01.2002

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/1