

Clarke, Modet

COLOMBIA

P-1051

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-121377- -00005-0000

Fecha: 2012-05-28 15:22:28
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 523 RESPUESTA

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 28

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **07.121.377**

Solicitud de patente a nombre de **JOHNSON MATTHEY, PLC**

Yo, DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 A No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **JOHNSON MATTHEY, PLC**, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **3129** notificado por fijación en lista el 29 de febrero de 2012, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, nos permitimos manifestar que siguiendo las sugerencias del Señor Examinador, el título de la solicitud se modifica a **“SÍNTESIS DE METANOL CON RECUPERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE UN GAS DE PURGA Y UN GAS DE REPOSICIÓN”**

Igualmente, presento junto con este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio, el cual consta de 12 reivindicaciones y reemplaza completamente el capítulo presentado anteriormente.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones planteadas por el examinador en su concepto técnico.

2. Claridad de la Solicitud

El examinador sugiere hacer referencia a la unidad de recuperación de hidrógeno en la reivindicación 1, por lo que en la nueva reivindicación 1 se ha incluido dicha característica.

Igualmente, se allega a este memorial, nueva memoria descriptiva en donde se corrige un error tipográfico en la línea 12 de la página 14.

De esta manera, cabe aclarar que no existe ninguna inconsistencia entre los signos y números de referencia de las Figuras 1, 2 y 3, ya que los mismos se encuentran correctamente indicados y resultarían entonces claros para una persona versada en la materia.

1

De otro lado, deseamos manifestar que se ha hecho la conversión de las presiones indicadas en bar, con el fin de expresarla de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades en kPa.

Sin embargo, se desea poner de presente que la unidad de medida grados centígrados es reconocida para expresar la temperatura termodinámica por la Oficina Internacional de Pesos y Medidas (International Bureau of Weights and Measures, The International System of Units (SI), 8ª edición, 2006, página 114)¹, debido a la simplicidad de la escala utilizada y equivalencia de magnitudes.

Por consiguiente, se considera que con las modificaciones efectuadas siguiendo las observaciones realizadas por el Señor Examinador se debe tener por superada las objeciones formuladas con base al no cumplimiento de las disposiciones del artículo 28.

3. Nivel Inventivo

El señor examinador afirma que los documentos US4650814 (en adelante D1) y US6486219 (en adelante D2) se diferencian de la presente invención en cuanto a la etapa de combinación del gas de síntesis que no reaccionó con el gas de reposición y en la recuperación del hidrógeno del gas de purga y del gas de reposición y su mezcla en el gas de síntesis.

Igualmente, afirma el Examinador que el efecto de incluir la alimentar el gas de síntesis que no reaccionó al reactor ya estaba revelado en D2, por lo que la persona versada en la materia hubiera incluido dicha característica en el procedimiento descrito en D1 para obtener de manera obvia la presente invención.

Es deseo del solicitante aclarar que las presentes reivindicaciones se relacionan con un proceso para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis con un número R estequiométrico, como se define, de menos de 2, lo que significa que inicialmente el gas es deficiente en H₂ para la fabricación de metanol. Este gas de síntesis de valor R bajo se combina con gas de síntesis sin reaccionar de la reacción del metanol y el hidrógeno para generar la mezcla del gas de síntesis para la reacción de metanol que tiene el valor R deseado de cerca de 2. Las reivindicaciones requieren el uso solamente del hidrógeno recuperado a partir de por lo menos una parte del gas de purga y una parte del gas de reposición para corregir la estequiometría para la síntesis eficiente del metanol.

D1 divulga un proceso para la producción de metanol en donde la estequiometría del gas alimentado al reactor de síntesis de metanol se ajusta utilizando una corriente rica en hidrógeno obtenida del gas de reposición (gas de alimentación 100) y a partir de una corriente rica en hidrógeno obtenida a partir de la corriente del gas producto (corriente 152). Sin embargo, D1 **no** divulga un proceso en donde el hidrógeno se obtiene a partir del gas de purga tomado de un circuito de síntesis. Mejor dicho en D1, todo el gas de síntesis que no reacciona se pasa (Fig. 3, 330) a través de un segundo reactor de membrana (Fig. 3, 325).

¹ www.bipm.org/utis/common/pdf/si_brochure_8_en.pdf

En consecuencia la etapa (v) en la reivindicación 1 y el hidrógeno recuperado a partir de un gas de purga en la etapa (vi) de la reivindicación 1 no se divulgan en D1. Por lo tanto la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes 2 – 12 son novedosas sobre lo divulgado en D1.

La diferencia entre D1 y la presente invención es que en la presente invención, además de recuperar el hidrógeno a partir del gas de reposición, el hidrógeno también se recupera a partir de un gas de purga tomado de un gas de síntesis que no reaccionó en el circuito y este hidrógeno, junto con el restante gas de síntesis que no reaccionó se mezcla con el gas de reposición para formar la mezcla del gas de síntesis alimentada a la síntesis de metanol.

Así en la presente invención la unidad de recuperación del hidrógeno tiene un volumen de gas considerablemente más bajo para tratar que en D1. En D1, la pérdida de presión a través de la segunda unidad de membrana (Fig. 3, 325) es muy grande, requiriendo múltiples etapas de compresión (Fig. 3, 317) antes que el gas de síntesis se pueda alimentar al reactor de síntesis de metanol. En la presente invención, el gas de síntesis que no reacciona no sufre de esta pérdida grande de presión y por lo tanto se reduce considerablemente la compresión que se requiere (e.g. ver la Fig. 1 de la presente invención, donde se usa una sola unidad de compresión 22). Las ventajas de necesitar menos compresión son numerosas e incluyen equipo de compresión más pequeño y reduce los costos de funcionamiento. Además, debido a la “demanda” reducida en el separador en la presente invención, es usar un único separador para hacer frente a la recuperación del hidrógeno tanto del gas de reposición como del gas de purga (e.g. ver la Fig. 1 en la presente invención en donde las líneas 62 y 56 llevan el gas de reposición y el gas de purga respectivamente a la unidad de separación 18).

Por lo tanto la presente invención ofrece un proceso más simple y menos costoso para ajustar la estequiometría del gas de reposición que el proceso descrito en D1.

En consecuencia, la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes 2-12 tienen un nivel inventivo sobre la divulgación de D1.

Con respecto a D2, se aclara que D2 divulga un método para la producción de metanol e hidrocarburos a partir de gas que contiene metano, por combinación de una corriente de gas de síntesis a partir de una corriente a partir de un reformador de vapor, una corriente de gas de síntesis de un reformador de oxidación y dióxido de carbono adicional para formar una composición de gas de síntesis óptima que se dirija a un reactor de síntesis de metanol. En D2, el reactor de síntesis de metanol (MS) 14 se alimenta mediante la corriente de gas de síntesis 31. La corriente de gas de síntesis 31 comprende el gas de síntesis producido a partir del reformador de vapor 6 vía la corriente 30, y el reformador POX 4 vía la corriente 13, y opcionalmente la corriente de recirculación 54. Opcionalmente la corriente 31 puede comprender gas del gas producto 25 o de la corriente separada de dióxido de carbono 22 como se muestra en FIG. 3. (D2 columna 10 líneas 37-43). La corriente del gas producto 25 contiene 25 CO, H₂, CO₂ y H₂O (D2 columna 9 líneas 40-41). Por lo tanto D2 no divulga la

formación de una mezcla de gas de síntesis que consiste solamente de un gas de reposición, un gas de síntesis que no reaccionó y una corriente de hidrógeno.

Además, en ninguna parte de D2 se sugiere que el hidrógeno se pueda recuperar a partir del gas de purga (tomado de la corriente de recirculación 54), o que una parte del hidrógeno recuperado se incluya en la mezcla del gas de síntesis.

En consecuencia, la formación de la corriente del gas de síntesis requerida por la etapa (ii) y la recuperación de hidrógeno a partir del gas de purga requerida por la etapa (vi) de la reivindicación 1 no se divulga en D2. Por lo tanto la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes 2 – 12 son novedosas sobre lo divulgado en D2.

D2 busca crear la composición deseada del gas de síntesis para la síntesis del metanol de una manera totalmente diferente a la que se reivindica actualmente. En D2 se utiliza para generar el gas de síntesis que alimenta al reactor de síntesis de metanol, la combinación de vapor de reformado con vapor y oxidación parcial, opcionalmente con CO₂ reciclado. Por lo tanto D2 no dice absolutamente nada acerca del problema de ajustar el bajo valor de R de los gases de síntesis utilizando hidrógeno recuperado.

La reivindicación 1 modificada deja claro que la mezcla del gas de síntesis consiste de un gas de reposición, un gas del circuito e hidrógeno recuperado a partir del gas de reposición y del gas de purga. Esto también excluye la adición de dióxido de carbón recuperado de nuevo del gas de purga como se establece en D2, lo que sería contrario a la intuición en que el valor R estuviera por debajo de 2

En consecuencia, es claro que la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependiente 2-12 no son obvias sobre D2.

La combinación de D1 y D2 no puede conducir a la presente invención como se reivindica debido a que ninguna divulga el uso de hidrógeno recuperado a partir del gas de purga en la mezcla del gas de síntesis.

Además, se invita al Examinador a comparar la implementación de la Fig.ura 1 en la presente solicitud con los Ejemplos comparativos representados en las Fig.uras 2 y 3. Los cálculos demuestran que en. Los cálculos demuestran que en el caso de recuperar el hidrógeno solamente a partir del MUG, el hidrógeno se pierde con el gas residual de la unidad de recuperación de hidrógeno, así como también se pierde en la corriente del gas de purga. La alta pérdida de hidrógeno de conduce a una producción más bajos de metanol. Los cálculos también demuestran que si no se afecta la recuperación de hidrógeno, comparada con el diagrama de flujo representado en la Fig.ura 1, el proceso requiere un volumen de catalizador 75% mayor debido a la baja presión parcial de hidrógeno y genera sub-productos 3-veces más altos debido a la alta relación CO:H₂.

Así, la recuperación de hidrógeno de acuerdo con la presente invención puede reducir el volumen del catalizador y la cantidad de producto residual, por lo tanto se reduce el tamaño de los recipientes de reacción y se simplifica la purificación del metanol crudo, con lo que se reduce el costo global del proceso.

Por estas razones, consideramos que la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes 1-12 también tienen un nivel inventivo sobre D1, D2 y la combinación de D1 y D2.

De otro lado, cabe aclarar que la novedad y nivel inventivo de las reivindicaciones han sido reconocidos en las correspondientes Patentes AU 2006250932, CN 200680018624, GB 2439707, RU 2408567 y US 7786180.

Por consiguiente, teniendo en cuenta los argumentos presentados, se concluye que las enseñanzas de las anterioridades citadas por su Despacho no llevan a un técnico versado en la materia a obtener la presente invención ya que no revela o enseña las características técnicas esenciales relacionadas con la misma, tal como acá es reivindicada. Lo anterior si se tiene en cuenta que para el estudio de nivel inventivo el Examinador no puede adoptar la posición de un inventor y que además no puede partir de la solución dada sino simplemente de lo que expresamente revelen el o los documentos más cercanos del estado del arte.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese despacho, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención rogamos expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que nuestro mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *“habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares”* y *“(.) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso”*, respectivamente (El subrayado es nuestro).

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional.

Señor Superintendente,


DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
CC. 41.654.882
TP 20824 CSJ

SÍNTESIS DE METANOL

Esta invención se relaciona con la síntesis de metanol y en particular con la síntesis de metanol a partir de un gas de síntesis que es deficiente en hidrógeno.

La síntesis de metanol se lleva a cabo de manera general haciendo pasar un gas de síntesis que comprende hidrógeno, óxidos de carbono y cualquier gas inerte a una elevada temperatura y presión a través de uno o más lechos de un catalizador para la síntesis de metanol, que a menudo es una composición que comprende cobre. El metanol es generalmente recuperado mediante el enfriamiento de la corriente de gas de producto por debajo del punto de condensación del metanol y separando el producto como un líquido. El proceso se lleva a cabo usualmente en un bucle: de esta manera la corriente remanente del gas que no reaccionó es normalmente reciclada hacia el reactor de síntesis como parte del gas de síntesis a través de un circulador. El gas de síntesis fresco, denominado gas de reposición, se comprime y se añade al gas que no reaccionó reciclado con el fin de formar la corriente de gas de síntesis. Una corriente de purga es menudo tomada de la corriente de gas circulante para evitar la acumulación de gases inertes. Dicho proceso se describe, por ejemplo, en la EP 0329292.

Esta disposición es, no obstante, inadecuada para los gases cuyo índice estequiométrico (R), definido por la fórmula;

$$R = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO_2] + [CO]}$$

es menor de 2, lo que significa que el gas es deficiente en H_2 para la fabricación de metanol. Los gases de síntesis deficientes en hidrógeno pueden ser obtenidos a partir de los procesos de

6

reformación que incluyen una etapa de oxidación parcial, tal como, la reformación autotérmica. En dicho caso, el hidrógeno será consumido en la reacción de síntesis del metanol mientras que una porción substancial de los óxidos de carbono permanecen sin reaccionar lo que conduce a una composición en el bucle de síntesis que tiene niveles muy elevados de óxidos de carbono, pero es bajo en hidrógeno. Esto tiene varias consecuencias, entre ellas, que el volumen de catalizador requerido será elevado y que el nivel de subproductos (alcoholes superiores y cetonas, en particular) será mucho mayor que el normal.

Es conocido que el hidrógeno puede ser recuperado de la corriente de gas de purga utilizando una unidad de recuperación de hidrógeno y reciclado de retorno al gas de alimentación de manera que el gas dentro del bucle de síntesis sea significativamente más rico en H_2 que el gas de síntesis. Sin embargo, una de las dificultades con este enfoque es que para los gases de síntesis que son muy deficientes en H_2 es necesario recuperar grandes cantidades de H_2 del gas de purga, y tener dicho gran flujo de gas de purga significa ya sea operar el bucle de síntesis a baja presión o tener una baja relación de flujo de gas de reciclaje a flujo de gas de síntesis fresco. Correr el bucle de síntesis a baja presión no es atractivo para las plantas comerciales a gran escala debido al tamaño de las tuberías, diámetros de los recipientes, etc., mientras que correr con una baja relación de reciclado puede imponer restricciones sobre el reactor de síntesis de metanol que pueden ser inaceptables. Por ejemplo, una baja relación de reciclado quiere decir que utilizar el gas circulante para enfriar la reacción, ya sea en un reactor tubular o de enfriamiento rápido, es imposible, de manera que la única opción es un reactor de producción de vapor. Además, una

baja relación de reciclado quiere decir que la concentración de reactivo en la entrada al reactor es elevada como serán las tasas de reacción, así, con el fin de evitar las excesivas temperaturas en el lecho de catalizador, el catalizador tendrá que ser instalado dentro de los tubos o de un reactor tubular que produce vapor. Esta es una alternativa poco atractiva ya que conduce a la pobre utilización del volumen dentro del casco del reactor así como también al requerimiento de placas tubulares pesadas y extremadamente gruesas. También hay un límite a la presión a la cual el vapor puede ser producido, de manera que la utilización de este vapor puede complicar el diseño del sistema de vapor en dicha planta, lo que da como resultado el incremento del costo así como la reducción de la operabilidad y la confiabilidad.

Otra alternativa es tomar una corriente secundaria de gas de síntesis fresco, también denominada gas de reposición (GDR), recuperar hidrógeno del mismo utilizando una unidad de recuperación de hidrógeno, y alimentar este hidrógeno de regreso al gas de síntesis. No obstante, la desventaja de esta disposición es que se pierde algo del hidrógeno en la unidad de recuperación de hidrógeno siempre antes de que éste llegue al bucle de síntesis, y el gas de síntesis después del enriquecimiento con este hidrógeno, tendrá ahora un índice estequiométrico mayor de 2, de manera que el gas de purga consistirá de una porción significativa de H_2 que no reaccionó. El efecto de esto es que la cantidad de metanol producido a partir de una cantidad fija de gas de síntesis se reduce, y de esta manera se requiere una gran generación de gas de síntesis para una capacidad de producción dada. Ya que la unidad de generación de gas de síntesis es la parte más costosa de la planta, el incremento en el gasto en esta área es antieconómico.

De esta manera, existe una necesidad para proveer un proceso de síntesis de metanol que incluya la etapa de recuperación de hidrógeno sin las desventajas de ninguno de los métodos.

Por consiguiente, la invención provee un proceso para sintetizar metanol que comprende las etapas de;

(i) reformar una carga de alimentación de hidrocarburo y separar el agua de la mezcla de gas reformado resultante para generar un gas de reposición que comprende hidrógeno y óxidos de carbono, dicha mezcla de gas de reposición tiene un índice estequiométrico, R , definido por la fórmula; $R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO_2]) + [CO])$ de menos de 2,0,

(ii) combinar dicho gas de reposición con un gas de síntesis que no reaccionó para formar una mezcla de gas de síntesis,

(iii) hacer pasar la mezcla de gas de síntesis a elevada temperatura y presión a través de un lecho de catalizador para la síntesis de metanol con el fin de generar una corriente de producto que comprende metanol y gas de síntesis que no reaccionó,

(iv) enfriar dicha corriente de producto para recuperar una corriente de metanol en bruto de dicho gas de síntesis que no reaccionó,

(v) remover una porción de dicho gas de síntesis que no reaccionó como un gas de purga, y

(vi) alimentar el gas de síntesis que no reaccionó remanente a la etapa (ii)

caracterizado porque el hidrógeno se recupera de por lo menos una porción de dicho gas de purga y una porción de dicho gas de reposición, y el hidrógeno recuperado se incluye en la mezcla de gas de síntesis.

El gas de reposición que comprende hidrógeno y óxidos de carbono se obtiene reformando una carga de alimentación de hidrocarburo tal como metano, gas natural, gas asociado o nafta y removiendo el agua de la mezcla gaseosa reformada resultante. El proceso de reformación puede comprender una o más etapas de reformación con vapor y/o de oxidación parcial. Por ejemplo, la reformación puede comprender una etapa de reformación con vapor primaria en la cual un hidrocarburo y vapor, y de manera opcional dióxido de carbono, se hacen pasar a través de tubos llenos con catalizador calentado externamente en un reformador calentado con gas o encendido por combustión y una etapa de reformación secundaria en la cual los gases reformados primarios, opcionalmente con hidrocarburo adicional, se someten a una etapa de combustión parcial con un gas que contiene oxígeno, de manera preferible oxígeno substancialmente puro, y los gases parcialmente combustionados son hechos pasar a través de un lecho de catalizador de reformación con vapor. En una configuración preferida, los gases reformados secundarios se utilizan para calentar externamente los tubos llenos con catalizador del reformador primario. De manera alternativa, el proceso de reformación puede comprender una etapa de reformación autotérmica en la cual la carga de alimentación de hidrocarburo se alimenta a un reformador, en donde éste se somete primero a una oxidación parcial con gas que contiene oxígeno y los gases calientes parcialmente combustionados resultantes se hacen pasar a través de un lecho de un catalizador de reformación con vapor. El vapor puede ser añadido al hidrocarburo y/o al gas que contiene oxígeno.

Los catalizadores de reformación con gas primaria comprenden típicamente níquel sobre un soporte refractario, por ejemplo,

alúmina o aluminato de calcio. Los catalizadores de reformación con vapor autotérmica y secundaria también comprenden típicamente níquel sobre un soporte refractario. De manera alternativa, se puede emplear un catalizador de metal precioso, tal como, platino, paladio y/o rodio.

Adicionalmente, el proceso de reformación puede comprender una o más etapas de reformación adiabática con gas sobre un lecho de catalizador de reformación con gas de níquel con soporte a temperaturas entre 450 y 650 °C. Dicha reformación con gas adiabática a bajas temperaturas, a menudo denominada pre-reformación, tiene la ventaja de que los hidrocarburos superiores se convierten a metano y se genera algo de hidrógeno, reduciendo de esta manera la posibilidad de la formación de carbono en el reformador de vapor primario o reformador autotérmico, especialmente a bajas relaciones de vapor.

La mezcla de gas reformado, dependiendo del proceso de reformación que se utilice, puede estar a una temperatura en el rango desde 400 hasta 1150 °C, a una presión desde 1000 hasta 3000 kPa abs y comprende diferentes cantidades de vapor, hidrógeno, óxidos de carbono, es decir, monóxido de carbono y dióxido de carbono, metano, y gases inertes, tal como, nitrógeno y argón.

El gas de reposición se obtiene de manera preferible de la mezcla de gas reformado enfriándolo por debajo del punto de condensación del vapor y separando el agua condensada de la mezcla gaseosa. El enfriamiento se puede llevar a cabo mediante intercambio térmico con agua para generar vapor. La mezcla de gas reformado se enfría de manera preferible por debajo de los 100 °C, más preferiblemente por debajo de los 60 °C con el fin de condensar el agua. La mezcla enfriada es de manera preferible

AA

alimentada a un separador en donde el agua condensada se puede separar de la mezcla gaseosa. El agua separada se puede reciclar útilmente con el fin de generar vapor para realizar la etapa de reformación.

De cualquier manera como se genere el gas de reposición; éste debe tener un índice estequiométrico (R), definido por la fórmula;

$$R = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO_2] + [CO]}$$

en la cual $[H_2]$, $[CO_2]$ y $[CO]$ son las concentraciones de hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono, respectivamente, de menos de 2,0, preferiblemente de menos de 1,8. De esta manera, es deficiente en hidrógeno para la etapa de síntesis del metanol.

En la presente invención, se toma una corriente secundaria de gas de reposición para la recuperación del hidrógeno. El remanente se alimenta a un bucle de síntesis de metanol en el cual una mezcla de gas de síntesis que comprende gas de reposición y gas de síntesis que no reaccionó que contiene hidrógeno y óxidos de carbono, se alimenta a una o más etapas de síntesis de metanol por medio de uno o más circuladores. La temperatura y presión del gas de reposición se ajustan de manera preferible para ser apropiados para la síntesis del metanol antes de alimentarse al bucle de síntesis de metanol por medio de compresores e intercambiadores térmicos, conocidos por aquellas personas expertas en la técnica. La síntesis del metanol puede ser deseablemente llevada a cabo a presiones en el rango desde 40 hasta 150, y más convenientemente en el rango desde 4500 hasta 12000, kPa abs. La temperatura del catalizador de síntesis está adecuadamente en el rango desde 160 hasta 300 °C; de manera preferible la temperatura máxima está por debajo de los 285 °C.

El gas de síntesis ingresa preferiblemente en el lecho de catalizador a una temperatura en el rango desde 200 hasta 250 °C y deja los lechos a temperaturas preferiblemente en el rango desde 220 hasta 260 °C. Dichas temperaturas proveen una tasa aceptable de producción de metanol (debido al equilibrio favorable) sin producir un gran contenido de impurezas como productos secundarios ni reducir la vida del catalizador, lo que podría resultar de la operación a elevadas temperaturas.

El catalizador para la síntesis del metanol está de manera preferible basado en cobre. Particularmente apropiados son los catalizadores que contienen cobre así como compuestos, por ejemplo, óxidos de zinc, aluminio, cromo, titanio, zirconio y/o magnesio. El catalizador puede estar en la forma de pelets, tabletas o formas extruidas. Los catalizadores particularmente preferidos se describen en la US 4788175.

La etapa de síntesis de metanol se puede llevar a efecto en un reactor de síntesis de metanol del tipo de convertidor con enfriamiento rápido o en un reactor en el cual el lecho del catalizador tiene inmerso en el mismo tubos de intercambio térmico a través de los cuales el gas de síntesis pasa en la ruta hacia el lecho del catalizador, por ejemplo, como se describe en la EP 0082070. De manera alternativa, se puede utilizar un reactor del tipo enfriado por tubos, por ejemplo, conforme se describe en la EP 0081948, en donde el calor exotérmico de la síntesis del metanol es removido por un flujo de refrigerante, particularmente agua, a través de tubos para refrigerante dispuestos en el lecho o lechos del catalizador. De manera alternativa, el lecho de catalizador enfriado por tubos puede estar dispuesto en un recipiente de reacción como un lecho anular con medios para el ingreso del gas de síntesis adyacentes a la

13

periferia externa del lecho así como medios para la salida del gas de síntesis que reaccionó adyacentes al eje del recipiente, de manera que el gas de síntesis fluya radialmente hacia adentro a través del lecho del catalizador, es decir, en un reactor de flujo radial. En una disposición de flujo radial, los tubos con refrigerante estarán generalmente dispuestos en planos perpendiculares al eje del recipiente. Un ejemplo de un diseño de reactor de flujo radial apropiado se muestra en la EP 1060788.

Haciendo pasar la mezcla de gas de síntesis a elevada temperatura y presión a través del lecho del catalizador de síntesis de metanol, se genera una corriente de producto que comprende metanol y gas de síntesis que no reaccionó.

El metanol se recupera enfriando la corriente de producto para condensar el metanol en bruto, que contiene agua y pequeñas cantidades de alcoholes superiores y otros compuestos, del gas de síntesis que no reaccionó. El metanol en bruto puede entonces ser utilizado, pero es de manera preferible enviado a una o más etapas de destilación en las cuales se separa el metanol puro del agua, de los alcoholes superiores y de otros subproductos.

Debido a que la etapa de síntesis del metanol consume hidrógeno y óxidos de carbono, el gas de síntesis que no reaccionó puede ser enriquecido en gases inertes, tal como nitrógeno y argón, que son impurezas en el hidrocarburo y/o gas que contiene el oxígeno. El metano que no reaccionó de la etapa de reformación también se puede acumular. La acumulación de dichos gases es indeseable y por lo tanto una porción del gas de síntesis que no reaccionó se remueve como gas de purga. La cantidad de gas de purga dependerá del diagrama de procesos exacto. De manera preferible, el gas de síntesis que no reaccionó restante se comprime antes de mezclarlo con el gas de reposición.

De manera preferible, la mezcla de gas de síntesis resultante se calienta antes de alimentarse al reactor de síntesis de metanol.

En la presente invención, el hidrógeno se recupera de por lo menos una porción del gas de purga y de una porción del gas de reposición y dicho hidrógeno recuperado se incluye en la mezcla de gas de síntesis que se alimenta al reactor de síntesis de metanol. Los gases de purga y de reposición comprenden hidrógeno y óxidos de carbono así como también pequeñas cantidades de metano que no reaccionó e inertes. El hidrógeno se puede recuperar de estos gases, que pueden o no ser combinados de antemano, utilizando una o más unidades de recuperación de hidrógeno. Dichas unidades son conocidas y pueden funcionar mediante la denominada absorción con oscilación de presión (AOP) en la cual un material absorbente está dispuesto en la unidad que captura los componentes que no son de hidrógeno de la corriente de gas, permitiendo así que un gas rico en hidrógeno pase a través. La ventaja de una unidad de recuperación de hidrógeno AOP es que el gas rico en hidrógeno se recupera a la presión de operación de AOP y el gas de desecho, que se puede utilizar como combustible, se recupera a baja presión. Una desventaja es que el absorbente tiene que ser periódicamente limpiado del material capturado ajustando (es decir, disminuyendo) la presión en la unidad. Una alternativa a la recuperación de hidrógeno con AOP es una unidad de recuperación de hidrógeno con membrana, que funciona en forma continua. La membrana funciona permitiendo que el hidrógeno pase a través mientras que retienen los componentes que no son hidrógeno de la corriente de gas alimentada a la misma. No obstante, la unidad de recuperación de membrana recupera una corriente de gas rica en hidrógeno a una presión reducida por debajo de aquélla de la presión parcial de hidrógeno

en la corriente de alimentación a la unidad, mientras que el gas de desecho se recupera a la presión de operación de la membrana.

Por consiguiente, cuando se emplea la unidad de recuperación de hidrógeno de AOP, el hidrógeno recuperado puede ser ya sea alimentado al gas de reposición antes de su adición al bucle de síntesis, o el hidrógeno recuperado puede ser alimentado directamente al bucle de síntesis agregándolo ya sea al gas de síntesis que no reaccionó antes o después de que se ha removido la corriente de purga o a la mezcla de gas de síntesis (que comprende el gas de reposición y el gas de síntesis que no reaccionó combinados). En contraste, cuando la unidad de recuperación de hidrógeno es una unidad de recuperación de membrana, el hidrógeno recuperado es preferiblemente alimentado a la corriente de gas de reposición destinada al bucle de síntesis antes de su compresión. En un proceso preferido, el hidrógeno recuperado es alimentado al gas de reposición. El gas de reposición ajustado con hidrógeno resultante es luego comprimido, alimentado al bucle de síntesis en donde se mezcla con el gas de síntesis que no reaccionó remanente, es decir, después de que el gas de purga ha sido removido, se calienta y alimenta al reactor de síntesis de metanol.

La adición de hidrógeno incrementa el valor de R en la mezcla de gas de síntesis hacia el valor estequiométrico óptimo para la síntesis de metanol. De manera preferible, la cantidad de hidrógeno añadido incrementa el valor de R hacia 2,0, de manera preferible hasta 2,2, especialmente $2,1 \pm 0,1$.

La cantidad de hidrógeno recuperado del gas de purga o del gas de reposición puede ser variada dependiendo del diagrama de procesos adoptado así como de los contenidos de hidrógeno y óxidos de carbono en el gas de reposición provisto en la etapa de

reformación. Por ejemplo, el gas de purga puede proveer entre 5 y 95% del hidrógeno requerido sobre una base molar para llevar el valor de R hacia 2,0 y el gas de reposición, en consecuencia, está entre 95 y 5%. De manera preferible, todo el gas de purga se alimenta a la unidad de recuperación de hidrógeno, más preferiblemente para proveer >50% sobre una base molar del hidrógeno requerido, siendo el restante provisto por la corriente de gas de reposición. De esta manera, en una disposición preferida, el gas de purga se enruta hacia la unidad de recuperación de hidrógeno y esta fuente de hidrógeno se complementa con una corriente secundaria de gas de reposición.

Preferiblemente, la corriente secundaria del gas de reposición alimentado a la unidad de recuperación de hidrógeno comprende <20%, de manera preferible $\leq 10\%$ en volumen del gas de reposición provisto por la etapa de reformación. Por lo tanto, preferiblemente >80%, de manera más preferible $\geq 90\%$ en volumen del gas de reposición se alimenta al bucle de síntesis. En este sentido, el diseño del bucle de síntesis se puede establecer para permitir que se seleccione el equipo más apropiado, a la vez que se mantiene un nivel muy elevado de conversión de hidrógeno a metanol.

La invención se ilustra haciendo referencia a los dibujos que la acompañan en los cuales la Figura 1 ilustra un diagrama de operaciones de una configuración preferida de la presente invención en donde el hidrógeno es recuperado de una corriente de gas de purga y gas de reposición combinados utilizando una unidad de recuperación de membrana, y se alimenta al gas de reposición remanente, que es luego comprimido y alimentado al bucle de síntesis. Las Figuras 2 y 3, a manera de comparación, ilustran diagramas de operaciones que no están de acuerdo con la presente

invención, en las cuales se efectúa la recuperación parcial del hidrógeno ya sea sólo del gas de purga o sólo del gas de reposición

En la Figura 1, el gas de reposición que se suministra a través de la línea 10 se divide en dos porciones. Una primera porción 12, controlada por la válvula 14 se combina con una corriente de hidrógeno 16 alimentada desde la unidad de recuperación de hidrógeno de AOP 18 y los gases combinados son hechos pasar a través de la línea 20 hacia el compresor 22 en donde su presión se incrementa antes de alimentarlos a través de la línea 24 a un gas de síntesis que no reaccionó comprimido en la línea 26. El gas de síntesis combinado se alimenta a través de la línea 27 hacia el intercambiador térmico 28 en donde se calienta y luego se alimenta a través de línea 30 a la zona de entrada 32 de un reactor de síntesis de metanol 34 definido por las paredes de reactor y las placas tubulares 35. El gas de síntesis pasa en dirección ascendente a través de una pluralidad de tubos 36 que se extienden desde la placa tubular 35 en dirección ascendente a través de un lecho de catalizador de síntesis de cobre particulado/ zinc/ alúmina 38 hacia un espacio 40 encima del lecho y de allí en dirección descendente a través del lecho hacia una zona de salida por encima de la placa tubular 35. La síntesis de metanol se lleva a cabo conforme los gases pasan en dirección descendente a través de la placa tubular de catalizador 35. La síntesis de metanol se lleva a cabo conforme los gases pasan en dirección descendente a través del lecho del catalizador y la corriente de producto resultante es alimentada desde la zona de salida a través de la línea 42 hacia el intercambiador térmico 44 en donde se utiliza para producir vapor, de allí al intercambiador térmico 28 en donde se utiliza

18

para calentar el gas de síntesis y luego al intercambiador térmico 48 en donde se enfría con agua fría con el fin de condensar el metanol en bruto. La mezcla enfriada es alimentada a través de la línea 49 al separador 50 que separa el metanol en bruto a través de la línea 52 del gas de síntesis que no reaccionó en la línea 54. Se toma una corriente de purga 56 de la línea 54 y el gas de síntesis que no reaccionó remanente se alimenta a través de la línea 58 al compresor 60. El gas de síntesis que no reaccionó comprimido deja el compresor 60 a través de la línea 26 y se combina con el gas de reposición de la línea 24. La segunda corriente de gas de reposición 62 tomada de la línea 10 es combinada con la corriente de gas de purga 56 y la corriente combinada se alimenta a través de la línea 64 a la unidad de recuperación AOP 18. Los gases de desecho agotados en hidrógeno se remueven de la unidad de recuperación de hidrógeno 18 a través de la línea 66.

En la Figura 2 (comparativa) hay recuperación de hidrógeno desde la corriente de gas de purga 56 solamente. De esta manera, la corriente de gas de purga 56 pasa a la unidad de recuperación de hidrógeno 18, la corriente de gas reposición 62 está ausente y se añade el hidrógeno recuperado 16 a la corriente 10. En este caso, el reactor de síntesis es necesariamente un convertidor que produce vapor con enfriamiento de agua presurizada dentro del lecho y por consiguiente se omite el intercambiador térmico 44. En este diagrama de operaciones, es necesario utilizar un convertidor que produce vapor en lugar del convertidor enfriado por tubos más económico y pequeño que se utiliza en la Figura 1, debido a que la relación de circulación del gas de síntesis es muy baja para permitir el uso efectivo del CET. Esto es debido a que se tiene que remover una mayor cantidad de gas de purga para

proveer el hidrógeno requerido.

En la Figura 3 (comparativa) hay recuperación de hidrógeno a partir del gas de reposición a través de la corriente 62 solamente. El gas de purga en la líneas 56 es simplemente quemado. El reactor de síntesis está de acuerdo con aquél de la Figura 1 y por consiguiente el intercambiador térmico 44 está de nuevo presente para enfriar la corriente de producto 42 antes de que pase al intercambiador térmico 28.

La invención se ilustra adicionalmente haciendo referencia los siguientes ejemplos calculados.

Ejemplo 1

De acuerdo con la configuración que se ilustra en la Figura 1

Corriente	10	62	16	20	30	42	58	56	52
Temperatura [°C]	45,0	45,0	45,0	44,9	220,0	255,0	45,0	45,0	45,0
Presión [kPa]	3400	3400	3400	3400	8150	8000	7770	7770	7770
Flujo molar [kg-mol/h]	15210,6	1181,0	1336,8	15366,4	75366,4	66877,1	60000,0	1583,1	5294,2
Flujo de Masa [kg/h]	186073	14447	2695	174321	844492	844487	670171	17683	156637
Hidrógeno	63,63%	63,63%	100,00%	66,79%	59,86%	53,50%	58,08%	58,08%	0,24%
CO	24,71%	24,71%	0,00%	22,56%	7,61%	3,49%	3,79%	3,79%	0,09%
CO ₂	7,21%	7,21%	0,00%	6,58%	5,88%	5,37%	5,70%	5,70%	1,49%
Metano	3,15%	3,15%	0,00%	2,88%	19,46%	21,93%	23,70%	23,70%	1,27%
Nitrógeno	0,79%	0,79%	0,00%	0,72%	5,44%	6,13%	6,64%	6,64%	0,11%
Argón	0,17%	0,17%	0,00%	0,15%	1,11%	1,25%	1,35%	1,35%	0,04%

21

Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,53%	6,95%	0,67%	0,67%	79,97%
H ₂ O	0,34%	0,34%	0,00%	0,31%	0,11%	1,38%	0,06%	0,06%	16,78%

La producción de metanol es elevada utilizando un pequeño volumen de catalizador de síntesis.

Ejemplos Comparativos

A) Recuperación de H₂ solamente de la corriente de gas de purga (Figura 2)

Corriente	10	16	20	30	42	58	56	52
Temperatura [°C]	45,0	45,0	44,9	220,0	255,0	45,0	45,0	45,0
Presión [kPa]	3400	3400	3400	8150	8000	7770	7770	7770
Flujo molar [kg-mol/h]	15210,6	4410,1	19620,7	41543,7	33535,7	21923,0	6918,8	4694,0
Flujo de Masa [kg/h]	186073	8891	194964	361988	361984	167025	52712	142248

22

Hidrógeno	63,63%	100,00 %	71,80%	75,96%	68,57%	79,68%	79,68%	0,35%
CO	24,71%	0,00%	19,16%	11,34%	3,76%	4,35%	4,35%	0,11%
CO ₂	7,21%	0,00%	5,59%	6,12%	5,94%	6,59%	6,59%	1,90%
Metano	3,15%	0,00%	2,44%	4,67%	5,79%	6,67%	6,67%	0,39%
Nitrógeno	0,79%	0,00%	0,61%	1,20%	1,48%	1,72%	1,72%	0,03%
Argón	0,17%	0,00%	0,13%	0,25%	0,31%	0,36%	0,36%	0,01%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,31%	12,33%	0,60%	0,60%	84,42%
H ₂ O	0,34%	0,00%	0,26%	0,14%	1,82%	0,04%	0,04%	12,78%

B) Recuperación de H₂ solamente del gas de reposición (Figura 3)

Corriente	10	62	16	20	30	42	58	56	52
Temperatura [°C]	45,0	45,0	45,0	44,9	220,0	255,0	45,0	45,0	45,0
Presión [kPa]	3400	3400	3400	3400	8150	8000	7770	7770	7770
Flujo molar [kg-mol/h]	15210,6	2162,1	1100,6	14149,0	89149,0	81157,8	75000,0	1142,2	5015,7
Flujo de Masa [kg/h]	186073	26449	2219	161842	1081684	1081680	919842	14009	147834
Hidrógeno	63,63%	63,63%	100,00%	66,46%	53,53%	47,95%	51,09%	51,09%	0,21%
CO	24,71%	24,71%	0,00%	22,79%	6,74%	3,49%	3,71%	3,71%	0,09%
CO ₂	7,21%	7,21%	0,00%	6,65%	5,32%	4,83%	5,06%	5,06%	1,30%
Metano	3,15%	3,15%	0,00%	2,91%	25,06%	27,53%	29,24%	29,24%	1,54%
Nitrógeno	0,79%	0,79%	0,00%	0,73%	7,21%	7,92%	8,43%	8,43%	0,14%
Argón	0,17%	0,17%	0,00%	0,15%	1,45%	1,59%	1,70%	1,70%	0,05%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,59%	5,57%	0,70%	0,70%	79,50%
H ₂ O	0,34%	0,34%	0,00%	0,31%	0,10%	1,12%	0,07%	0,07%	17,61%

24

Los cálculos demuestran que, ^{20/2} en el caso de la recuperación de hidrógeno solamente del gas de purga, el exceso de óxidos de carbono se elimina de la corriente de gas que es relativamente baja en óxidos de carbono y de esta forma se pierden grandes cantidades de hidrógeno con el gas de desecho lo que conduce a una baja tasa de producción de metanol. Además, en el diagrama de operaciones de la Figura 2, se requiere un convertidor de producción de vapor más complejo y, por lo tanto, más costoso. En el caso de la recuperación de hidrógeno solamente del gas de reposición, el hidrógeno se pierde con el gas de desecho de la unidad de recuperación de hidrógeno así como también se pierde en la corriente de gas de purga. De nuevo, la elevada pérdida de hidrógeno conduce a una menor producción de metanol.

Asimismo, los cálculos también demuestran que si no se lleva a cabo la recuperación del hidrógeno, comparado con el diagrama de flujo que se ilustra en la Figura 1, el proceso requiere un 75% más de volumen de catalizador debido a la baja presión parcial de hidrógeno, lo que resulta en 3x más de productos secundarios debido a la elevada relación CO:H_2 . De esta manera, la recuperación del hidrógeno de acuerdo con la presente invención es capaz de reducir el volumen de catalizador así como la cantidad de producto de desecho, reduciendo por consiguiente el tamaño de los recipientes de reacción y simplificando la purificación del metanol en bruto, lo que reduce el costo total del proceso.

Tons REIVINDICACIONES

1. Un proceso para sintetizar metanol que comprende las etapas de;

(i) reformar una carga de alimentación de hidrocarburo y separar el agua de la mezcla de gas reformado resultante para generar un gas de reposición que comprende hidrógeno y óxidos de carbono, dicha mezcla de gas de reposición tiene un índice estequiométrico, R, definido por la fórmula; $R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO_2]) + [CO]$ de menos de 2,0,

(ii) formar una mezcla de gas de síntesis que consiste de dicho gas de reposición, un gas de síntesis que no reaccionó y una corriente de hidrógeno,

(iii) hacer pasar la mezcla de gas de síntesis a elevada temperatura y presión a través de un lecho de catalizador para la síntesis de metanol con el fin de generar una corriente de producto que comprende metanol y gas de síntesis que no reaccionó,

(iv) enfriar dicha corriente de producto para recuperar una corriente de metanol en bruto de dicho gas de síntesis que no reaccionó,

(v) remover una porción de dicho gas de síntesis que no reaccionó como un gas de purga, y

(vi) alimentar el gas de síntesis que no reaccionó remanente a la etapa (ii)

caracterizado porque el hidrógeno se recupera mediante una unidad de recuperación de hidrógeno, de por lo menos una porción de dicho gas de purga y una porción de dicho gas de reposición, y el hidrógeno recuperado se incluye en la mezcla de gas de síntesis.

2. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 caracterizado porque la recuperación del hidrógeno se lleva a cabo utilizando una unidad de recuperación de hidrógeno con oscilación de presión.

3. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 caracterizado porque la recuperación del hidrógeno se lleva a cabo utilizando una unidad de recuperación de hidrógeno de membrana.

4. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 2 caracterizado porque el hidrógeno recuperado se añade a dicho gas de síntesis que no reaccionó o se añade al gas de reposición que se combina con dicho gas de síntesis que no reaccionó.

5. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 3 caracterizado porque el hidrógeno recuperado se alimenta al gas de reposición que se combina con dicho gas de síntesis que no reaccionó.

6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el lecho del catalizador de síntesis está dispuesto en un reactor en el cual el lecho de catalizador se enfría mediante la mezcla de gas de síntesis que pasa a través de los tubos dispuestos dentro del lecho de catalizador.

7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las

Reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque la corriente de producto se enfría en etapas separadas de intercambio térmico con agua bajo presión.

8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque el gas de purga provee entre 5 y 95% del hidrógeno requerido, sobre una base molar, para llevar el valor de R a 2,0.

9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque todo el gas de purga se alimenta a la unidad de recuperación de hidrógeno.

10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque la cantidad de gas de reposición que se alimenta para la recuperación del hidrógeno comprende <20% en volumen del gas de reposición provisto por la etapa de reformación.

11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10 caracterizado porque la reformación es reformación autotérmica.

12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11 caracterizado porque el metanol en bruto se destila con el fin de obtener un producto de metanol substancialmente puro.