



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

684169

10 ES	11	12	13 AT
NUMERO			
FECHA DE PRESENTACION		14-9-1979	

PATENTE DE INVENCION

CADUCADO

30 PRIORIDADES	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	943.841	19-9-1978	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 31/06	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE SINTESIS DE METANOL"

71 SOLICITANTE (S)
MONSANTO COMPANY (07-21-1015A SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Earle Clement Makin y Kiyonaga Keith Okamoto

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-72.734)

J&A

POOR QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir metanol y en particular, a un procedimiento de esta clase en el cual el rendimiento de metanol es mejorado mediante el empleo de membranas de fibra hueca semi-permeables.

Anteriormente se han sugerido muchos procedimientos para la síntesis de metanol a partir de mezclas gaseosas de óxidos de carbono e hidrógeno. La mayoría de tales procedimientos propuestos han implicado una reacción catalítica llevada a cabo a presiones y temperatura relativamente altas sobre un gran número de diferentes catalizadores metálicos y de óxido metálico y mezclas de tales catalizadores. En años recientes se han desarrollado procedimientos para la síntesis catalítica de metanol en el margen más bajo de tales presiones y temperaturas elevadas, tales como los procedimientos que funcionan a presiones por debajo de 150 atmósferas y a temperaturas de hasta aproximadamente 300°C.

En general, todos estos procedimientos producen rendimientos relativamente bajos del metanol deseado en cada paso único sobre un lecho de catalizador. Por consiguiente todos implican la separación del metanol producto por licuefacción del mismo y la recirculación de la mezcla de reacción gaseosa no condensada, generalmente con mezclas adicionales de gas de síntesis de nueva aportación, por contacto repetido con el catalizador de síntesis de metanol. Las mezclas de gas de síntesis para todos estos procedimientos de síntesis de metanol, están compuestas de hidrógeno y monóxido de carbono o anhídrido carbónico, o ambos. En la práctica, tales mezclas de gas de síntesis

P-

5 contienen todas también generalmente cantidades relativamen-
te pequeñas de diversos gases inertes tales como metano y
posiblemente nitrógeno o argón. Por consiguiente todos estos
procedimientos de síntesis de metanol tienen disposiciones
para purgado a fin de eliminar los gases inertes e impedir
la acumulación de los mismos a través de la recirculación
repetida de mezclas de gas de reacción recuperados y del
agregado de mezclas de gas de síntesis de nueva aportación.
Las mezclas de gas de reacción recuperadas, también contie-
nen pequeñas cantidades de vapor de metanol no condensado y
no eliminado como líquido de las mismas. El gas de purga eli-
minado del procedimiento contiene necesariamente un porcen-
taje mucho más alto de gases de síntesis reactivos tales co-
mo hidrógeno, monóxido de carbono y anhídrido carbónico que
de gases inertes. También contienen un pequeño porcentaje de
15 metanol no condensado que no es eliminado por la etapa de
licuefacción. Todos estos gases de síntesis reactivos y va-
por de metanol, no recuperados, representan pérdidas en el
rendimiento del metanol producto deseado.

20 Anteriormente se han propuesto diversos usos para
los gases purgados. Tales usos incluyen el uso de gases pur-
gados como combustible, especialmente para suministrar ca-
lor para un reformador utilizado como fuente de una mezcla
de gas de síntesis, por adición a una corriente de alimen-
tación de hidrocarburos a un reformador y como fuente de
25 hidrógeno para la hidrodeshulfuración de la alimentación del
reformador. Ninguno de estos usos sugeridos, sin embargo,
utiliza los gases de síntesis purgados para la síntesis di-
recta de producto de metanol adicional, y ninguno recupera
dicha porción de vapor de metanol eliminada con la corrien-
te de gas purgado.

30
05099

Un método para recuperar una parte de los valores de óxido de carbono presentes en una corriente de gas de purga de procedimiento de metanol, es propuesta por Connell y Pinto en la patente estadounidense 3.940.428. En este procedimiento los inventores sugieren la absorción de los óxidos de carbono en un líquido de lavado del cual los óxidos de carbono pueden ser regenerados por calentamiento y subsiguientemente mezclados con, o añadidos a, la corriente de alimentación de gas de síntesis. El hidrógeno, el metano y cualquier otro de los gases constituyentes en la corriente gaseosa de purga, son luego dirigidos al uso como combustible o hechos disponibles para otros usos. Aún en este procedimiento las pérdidas en los valores de gas de síntesis de metanol, son todavía considerables y son de mucho interés los procedimientos mejorados para la recuperación de estos valores.

La solicitante ha encontrado ahora que un procedimiento de síntesis de metanol que utiliza membrana de fibra hueca semipermeable para la recuperación de cantidades importantes de los valores de gas de síntesis presentes en una corriente de gas de purgado, proporciona un procedimiento de síntesis mejorado con rendimiento significativamente aumentado de producto de metanol.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de metanol en la cual se hace pasar gas de síntesis que comprende hidrógeno y anhídrido carbónico sobre un catalizador de síntesis de metanol, se enfría para condensar y separar el metanol y agua contenidos en una mezcla gaseosa, se separa una porción de gases sin condensar como purga y se hace pasar en contacto con

las superficies externas de una pluralidad de membranas de fibra hueca semipermeables selectivamente permeables al hidrógeno y al anhídrido carbónico y el gas permeado concentrado en hidrógeno y anhídrido carbónico es combinado con una mezcla de gas de síntesis para su contacto con el catalizador de síntesis de metanol. Alternativamente, antes de poner en contacto la corriente de gas purgado con las membranas de fibra hueca semipermeables, dicha corriente es tratada para recuperar el metanol que estuviera presente como vapor. Este tratamiento puede adoptar la forma de enfriamiento por líquido enfriado en intercambiador de calor, refrigeración o similar para condensar sustancialmente todo el metanol en forma de vapor restante. Puede también comprender adsorción sobre un adsorbente sólido tal como un carbón activado o sílice, o absorción por un líquido absorbente. Más preferiblemente, dicho tratamiento alternativo comprenderá la depuración con agua como absorbente dado que la recuperación del valor de metanol es esencialmente completa con un lavador de agua.

Se ha encontrado que son inherentes ventajas sustanciales en el procedimiento para la síntesis de metanol en el que la corriente de gas de purga se somete a permeación a través de membranas de fibra hueca semipermeables selectivamente permeables a hidrógeno y anhídrido carbónico. La porción predominante del hidrógeno y del anhídrido carbónico presentes en la corriente de gas de purgado, son recuperadas en forma de una corriente gaseosa permeada que es apropiada para su reintroducción al procedimiento por lo cual se aumenta el rendimiento de metanol producto. Debido a que dicha permeación proporciona la recuperación de por-

5 ciones predominantes de estos gases, es deseable una mayor
velocidad de purga, lo que asegura la eliminación de canti-
dades suficientes de gases inertes tales como metano y ni-
trógeno para equilibrar dicha extracción con nuevas porcio-
nes cargadas con la alimentación de gas de síntesis e im-
pide la acumulación de tales gases inertes en el sistema.
El contacto de la corriente de gas de purga con las super-
ficies externas de las membranas de fibra hueca de diámetro
10 interno grande preferidas explicadas a continuación también
permite que la corriente gaseosa permeada de gases hidrógeno
y anhídrido carbónico recuperados, esté a una suficiente
presión en relación con la presión de la corriente de gas de
purgado para que pueda ser reintroducida en el procedimiento
de síntesis con una cantidad mínima de compresión adicional
15 necesaria. Las velocidades de purga aumentadas deseadas pa-
ra equilibrar los gases inertes dentro del sistema no causan
ninguna penalidad en forma de valores de producto metanol
perdidos si se emplea la alternativa óptima de depurar la
corriente gaseosa de purga con absorbente de agua antes de
20 su separación sobre las membranas de fibra hueca dado que la
depuración con agua recuperará esencialmente todo el vapor
de metanol presente en la corriente de purga.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere
que la corriente de gas de purga a ser permeada se ponga en
25 contacto con la superficie externa de membranas de fibra
hueca que tienen diámetros internos y externos algo mayores
que los previamentes preferidos por la técnica anterior. En
la mayoría de los anteriores dispositivos de separación de
membrana de fibra hueca diseñados para entrar en contacto
30 con corrientes gaseosas el deseo de áreas tensioactivas de

membrana muy grandes para poner en contacto con tales corrientes gaseosas ha conducido a los descubridores a prescribir fibras huecas muy pequeñas como membranas con pequeños diámetros externos e internos. Por ejemplo, en la patente estadounidense 3.339.341 Maxwell y otros enseñan que las fibras huecas que tienen diámetros externos entre 20 y 250 micras son especialmente preferidas; véase columna 4, líneas 65-70 y columna 14, línea 63, que dejan establecido que una instalación semicomercial utilizó fibras huecas de 29,2 micras de diámetro interno. Otros han encontrado de manera similar que las fibras huecas que tienen diámetros externos relativamente pequeños son ventajosas para su utilización en aparatos de separación a fin de proporcionar áreas superficiales de membranas suficientemente grandes y otras ventajas tales como capacidad de soportar diferencias de presión relativamente grandes. Por ejemplo, Mahon en la patente estadounidense 3.228.877 enseña que las fibras huecas deben tener diámetros externos relativamente pequeños y que el intervalo más ventajoso de tales diámetros externos está entre 10 y 50 micras, véase columna 11, líneas 4-20.

Cuando se aplica a la separación de mezclas gaseosas en la práctica, sin embargo, se ha encontrado que las membranas de fibra hueca de diámetro interno y externo pequeño, con frecuencia sufren una severa desventaja en el grado de caída de presión experimentado tanto a lo largo como a través de tales membranas de fibra hueca, mientras que generalmente es conveniente que las corrientes de gases separados sean mantenidas a presiones que sean porcentajes sustanciales de la presión inicial de la corriente gaseosa a ser separada. Así pues, se desea generalmente minimizar

la caída de presión a través del aparato de separación con membrana, mientras ésta sea coherente con una caída de presión suficiente a través de la propia membrana semipermeable para mantener buenas velocidades de permeación para los gases que permean. Por ejemplo, en la técnica anterior, se ha demostrado por Gardner y otros en Chemical Engineering Progress, Octubre 1977, páginas 76-78, que las grandes caídas de presión se encuentran comúnmente. Así, en la figura 4, página 77, en relación con un procedimiento que utiliza membranas de fibra hueca para separar corriente de alimentación de hidrógeno y monóxido de carbono, que la caída de presión en la longitud de los agujeros de las fibras de diámetro muy pequeño es un 45% de la presión inicial de 422 kg/cm² y la caída de presión en la corriente gaseosa permeada que pasa a través de tales membranas, llega al 83,5 % de la presión original.

Tales grandes caídas de presión son con frecuencia, inconvenientes, debido al costo sustancial implicado en recomprimir tales corrientes gaseosas a presiones necesarias para el subsiguiente tratamiento u otro uso.

En contraste, se ha encontrado ahora que para fines de un flujo axial o radial mejorado a través de un haz de fibras huecas, se desean las que tienen diámetros externos e internos algo mayores. Por ejemplo, ha sido enseñado por Leonard en la patente belga 872.380 que las fibras huecas que tienen diámetros externos de aproximadamente 150 a 800 micras, son preferidas para la mayoría de las separaciones de fluido, particularmente las separaciones de gases. También enseña Leonard en la patente precedente que los espesores de pared preferidos de las fibras huecas están com-

prendidos en el intervalo de aproximadamente 50 a 300 micras, y que tales fibras huecas son fabricadas preferiblemente a partir de un material que tiene un módulo de tracción de por lo menos aproximadamente 15 kg/cm^2 , véase página 15, líneas 4-17. También enseña Leonard el hecho de que fibras huecas que tienen rizados de baja amplitud dan como resultado fibras que exhiben factores de apretamiento relativamente altos, por ejemplo, por lo menos del 40%, mientras mantienen un flujo aceptable axial y radialmente en un haz de tales fibras, véase página 9, línea 8 a página 10, línea 28, y página 12, línea 30 a página 14, línea 26.

Se han encontrado ventajas en el uso de membranas de fibra hueca cuando dichas membranas tienen diámetros externos y espesores de pared relativamente grandes según se ha descrito precedentemente. Estas ventajas se observan mejor cuando la mezcla de gas de alimentación es alimentada radial o axialmente. Se quiere entender por alimentación radial que la mezcla gaseosa es introducida en la porción media de un haz de fibras huecas y fluye sustancialmente en forma perpendicular a la orientación de las fibras huecas. Por alimentación axial se quiere entender que la mezcla gaseosa es introducida en una porción externa del haz de fibras, fluye generalmente en la misma dirección que la orientación de las fibras, y sale en otra porción del haz de fibras. Aunque con frecuencia se considera que la alimentación radial proporciona mejores eficacias de separación de gases, la alimentación axial frecuentemente es más deseable dado que el aparato de separación puede ser menos complejo en su diseño que el aparato de separación de alimentación radial. Dado que no es necesario posicionar nin-

1 gún conducto de alimentación radial dentro del haz, los ha-
ces empleados para el flujo axial pueden comprender una re-
lación mayor del área superficial de membrana disponible pa-
5 ra un volumen dado de aparato de separación que en el apa-
rato de alimentación radial. La alimentación desde el lado
de la envolvente al aparato de separación de fibra hueca,
puede proporcionar ciertas ventajas. Por ejemplo, se pro-
porciona un área superficial mayor para efectuar la separa-
ción en las superficies exteriores de las fibras huecas que
10 en la superficie interior de esas fibras. Además, las fibras
huecas generalmente son capaces de soportar mayores diferen-
cias de presión cuando las presiones más altas estén sobre
el exterior en oposición al interior de las fibras, dado que
generalmente la mayoría de los materiales exhibe mayor re-
15 sistencia a la compresión que a la tracción. De acuerdo con
la presente invención, se ha encontrado que el procedimien-
to de síntesis de metanol mejorado se lleva a cabo más venta-
josamente cuando la porción separada de los gases de reac-
ción no condensados, es decir, la corriente gaseosa de pur-
20 ga, se pone en contacto con el lado externo o de envolvente
de las membranas de fibra hueca posicionadas en haces dentro
del recipiente del aparato de separación dispuesto para flu-
jo radial o más preferiblemente axial, y en las cuales la
corriente gaseosa de permeado deseada de hidrógeno y anhi-
25 drido carbónico concentrados, es extraída desde los agujero-
ros de dichas membranas de fibras huecas.

Por conveniencia la presente invención se descri-
birá en detalle en relación al denominado procedimiento de
metanol a baja presión en la cual la síntesis de metanol es
llevada a cabo a una presión inferior a 150 atmósferas y

a una temperatura de hasta 300°C. Debe quedar entendido, sin embargo, que los mismos procedimientos para la recuperación de valores de gas de síntesis y optativamente de vapor de metanol, se pueden aplicar a una corriente de gas de purga procedente de cualquier otro procedimiento de síntesis de metanol que requiera, o sea susceptible de separación de una purga de una porción de la mezcla de reacción gaseosa, incluyendo los procedimientos que funcionan a presiones y temperaturas más altas. Así pues, la presente invención no se limita al procedimiento de síntesis de metanol descrito específicamente que se detalla a continuación.

Los procedimientos de síntesis de metanol normalmente incluirán una etapa de generación de gas de síntesis que comprende una reacción de reforma primaria de hidrocarburos gaseosos o líquidos tales como gas natural, nafta, gasoil o similares. La reacción de reformado primaria es generalmente un reformado de vapor catalítico que se emplea para producir la mezcla deseada de hidrógeno y óxidos de carbono para la síntesis de metanol. El contenido de diversos gases producto variará con la naturaleza del hidrocarburo que reacciona y el tipo de reacción de reformado y la naturaleza del catalizador empleado. Por ejemplo, cuando se emplea gas natural y se lo reforma sobre los catalizadores habituales, están presentes otros gases diferentes del hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, tales como metano, nitrógeno y agua. Otras fuentes de los gases de síntesis constituyentes necesarios bajo presión, pueden ser empleadas, por supuesto, si están disponibles como subproductos de operaciones de refinado y/o petroquímicas. En general, las fuentes de subproductos de hidrógeno y óxidos

de carbono, no están disponibles en cantidades relativas su-
ficientes o están grandemente contaminadas con otros gases,
lo que las vuelve inapropiadas para la síntesis del meta-
nol.

5 A fin de no envenenar el catalizador de síntesis
de metanol ni reducir la eficacia de dicha reacción, los
compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos que se
someten al reformado deben ser eliminados primeramente y
esto es particularmente necesario cuando se emplea gas na-
10 tural de las fuentes habituales de oleoductos como aliment-
tación al reformador. Dependiendo de la presencia de azufre
en el mismo, los alcanos licuados y los hidrocarburos nor-
malmente líquidos también apropiados como alimentaciones
para el reformador, también pueden requerir la eliminación
15 de tal contenido de azufre. Esto se realiza normalmente so-
metiendo dicha alimentación de hidrocarburo a una reacción
de hidrosulfuración, usando cualquier fuente conveniente
de hidrógeno. Las alimentaciones del reformador pueden tam-
bién ser liberadas de su contenido de azufre, igualmente,
20 mediante otros procedimientos de eliminación de azufre.

 El gas de síntesis producido por la reacción de
reformado de vapor habitual es liberado primero de su gran
contenido de vapor de agua por enfriamiento, condensación
y separación del agua licuada del mismo. Después de ello,
25 este gas de síntesis es comprimido a la presión deseada pa-
ra el procedimiento de síntesis de metanol. También es ca-
lentado generalmente por intercambio de calor con gases de
reacción calientes de la síntesis catalítica de metanol. El
gas de síntesis se hace entrar entonces en el reactor de
30 síntesis de metanol para ponerse en contacto con el catali-

zador de síntesis de metanol. Los catalizadores empleados generalmente para la síntesis de metanol, son catalizadores con base de cobre, especialmente los que contienen cobre, zinc y un tercer componente que es el cromo o el óxido de por lo menos un metal de los grupos II a IV de la tabla periódica, especialmente aluminio o magnesio.

Después del paso a través del lecho de catalizador, los gases de reacción son enfriados por paso a través de un intercambiador de calor en el cual el gas de síntesis se calienta y después se enfría para condensar el contenido de metanol. Posteriormente, la mezcla de líquido y gases se hace pasar a un recipiente separador para separar y recuperar el metanol líquido producido.

En todos los procedimientos para la síntesis del metanol se necesita una purga de gases inertes, tales como metano, nitrógeno y argón. Una gran parte de los gases purgados generalmente consiste en hidrógeno, particularmente cuando el gas de síntesis se prepara por reformado de gas natural o de uno de los alcanos más ligeros. Además de hidrógeno los gases purgados también consisten en metanol, anhídrido carbónico, monóxido de carbono no condensados así como metano que no ha reaccionado y otros gases inertes. En la mayoría de los procedimientos la purga de los gases de reacción de síntesis antes de la recirculación se realiza después de la separación de todo el metanol líquido condensado de los gases de reacción. En el presente procedimiento, la corriente de purga es eliminada después que los gases de reacción no condensados han sido separados del metanol líquido.

En un aspecto alternativo de la presente invención,

esta corriente de purga es tratada para recuperar el vapor de metanol presente en cantidades de saturación o de casi saturación en los gases de reacción. Como se indicó precedentemente, tal tratamiento puede comprender enfriamiento adicional y separación de metanol condensado, adsorción sobre adsorbentes sólidos tales como carbón activado o sílice o absorción por absorbentes líquidos. En un procedimiento optimizado el vapor de metanol no condensado presente es recuperado por medio de un lavado con agua. Debido a que solamente la corriente de gas de purga es depurada, el depurador puede ser de tamaño económico. La corriente de metanol-agua de dicho depurador, es enviada a una columna de destilación de metanol asociada con el procedimiento de síntesis del metanol. Debido al pequeño volumen de esta corriente de metanol-agua, agregará muy poco a la carga de la columna de destilación a la cual es alimentada.

La recuperación del vapor de metanol presente en la corriente de gas de purga reduce hasta niveles muy bajos el volumen de vapor de metanol en el gas de purga. Ello contribuye de este modo a la prolongación de la vida útil de las membranas de fibra hueca puestas subsiguientemente en contacto con el gas de purga. Se ha encontrado que algunas membranas polímeras son sensibles a concentraciones de vapor de metanol en saturación o próximo a ella. Deseablemente, tales tratamientos como un lavado con agua reducirá la concentración de vapor de metanol a menos del 20 por ciento de saturación y preferiblemente a menos del 10 por ciento de saturación en la corriente de gas de purga antes de poner en contacto la misma, con las membranas de fibras.

También se ha encontrado deseable eliminar de la

corriente de gas de purga cualesquiera gotitas de líquido que pudieran haber sido arrastradas en los gases desde el separador de metanol o desde el depurador de agua optativo o condensadas por enfriamiento de la tubería de gas de purga por medio de un separador de partículas líquidas o un recipiente de relleno similar para la eliminación de dichos líquidos arrastrados.

La corriente de gas de purga, preferiblemente después de una sustancial eliminación de vapor de metanol de la misma, se pone en contacto con las membranas de fibra hueca semipermeables para separación en una corriente de gas inerte e hidrógeno para uso como combustible y un concentrado de hidrógeno y anhídrido carbónico para recirculación a la síntesis de metanol. Para contacto con las membranas semipermeables la corriente de gas de purga estará esencialmente a la presión del separador gas/líquido, y en un procedimiento típico de síntesis de metanol a baja presión desde aproximadamente 30 a aproximadamente 100 atmósferas. Preferiblemente el gas de purga estará a una presión de aproximadamente 40 a 55 atmósferas y típicamente aproximadamente a 44 a 47 atmósferas. La corriente de gas de purga generalmente estará a una temperatura de aproximadamente 10 a aproximadamente 50°C, preferiblemente de 20 a 45°C y típicamente a aproximadamente 40°C.

La corriente de gas de purga es puesta en contacto con una membrana de separación de fibra hueca que exhibe selectividad para la permeación del hidrógeno y el anhídrido carbónico en comparación con la permeación del metano y los otros gases inertes presentes, si los hubiera, tales como nitrógeno y posiblemente argón. En vista de la

concentración volumétrica por lo general sustancialmente más alta de hidrógeno en la corriente de gas de purga en comparación con la de metano, la membrana de separación no necesita exhibir una alta selectividad para la separación de hidrógeno de metano a fin de proporcionar un purgado eficaz del metano y la recuperación de los valores de hidrógeno y anhídrido carbónico en dicha corriente de purga. Generalmente, la selectividad para la separación de una membrana se describe en términos de la relación de la permeabilidad del gas de permeación rápida, esto es, el hidrógeno, a la permeabilidad del gas de permeación lenta, o sea el metano, en donde la permeabilidad del gas a través de la membrana se puede definir como un volumen de gas, a temperatura y presión normales que pasa a través de la membrana por centímetro cuadrado de área superficial por segundo para una caída de presión parcial de un centímetro de mercurio a través de la membrana por unidad de espesor. Esta relación es denominada factor de separación de una membrana para la permeabilidad específica de los gases que se usan. De seablemente, el factor de separación de las membranas seleccionadas para el hidrógeno sobre el metano es de por lo menos aproximadamente 10. Ciertas membranas pueden proporcionar factores de separación para el hidrógeno sobre metano de 80 ó 100 ó mayores. Para la concentración de anhídrido carbónico en la corriente de gas permeado las membranas seleccionadas también deben poseer un factor de separación para el anhídrido carbónico sobre el metano de 2 a aproximadamente 50 y preferiblemente de aproximadamente 5 a 25. Cuanto más alta es la permeabilidad del hidrógeno y el anhídrido carbónico a través de la membrana seleccionada,

5 menos área superficial eficaz de membrana es necesaria para
hacer pasar las cantidades deseadas de hidrógeno y anhídri-
do carbónico y sustancialmente rechazar el metano presente
en la corriente de gas de purga. Membranas particularmente
deseables exhiben permeabilidades de hidrógeno de por lo
menos 1×10^{-6} , preferiblemente de por lo menos 1×10^{-5} a
 1×10^{-4} centímetros cúbicos de hidrógeno por centímetro
cuadrado de área superficial de membrana por segundo a una
caída de presión parcial de 1 centímetro de mercurio a tra-
vés de la membrana. Igualmente, membranas particularmente
10 deseables para usar en este procedimiento también exhiben
permeabilidades al anhídrido carbónico de por lo menos apro-
ximadamente 1×10^{-6} y preferiblemente 5×10^{-6} a 5×10^{-5}
centímetros cúbicos de anhídrido carbónico por centímetro
cuadrado de área superficial de membrana por segundo a una
15 caída de presión parcial de 1 centímetro de mercurio a tra-
vés de la membrana.

El área superficial de membrana más eficaz, es
un área suficiente para permear la mayor cantidad posible de
20 hidrógeno y anhídrido carbónico gaseosos deseados presentes
mientras que rechaza hacia la envolvente o la corriente de
gas permanente cantidades deseadas de gases inertes presen-
tes en la corriente de gas de purga. Generalmente esta se-
rá una cantidad de metano suficiente para equilibrar el me-
tano que entra en el procedimiento de síntesis de metanol
25 de la operación de reformado con vapor de agua. Factores
que influyen en la determinación de la cantidad de área
superficial de membrana eficaz incluyen la velocidad de per-
meación relativa de hidrógeno y anhídrido carbónico así co-
mo al de metano a través de la membrana bajo las condicio-

nes de separación que incluyen temperatura, presión absoluta y diferencias de presión parcial del hidrógeno, anhídrido carbónico y metano gaseosos a través de la membrana.

5 Las diferencias de presión parciales de hidrógeno y anhídrido carbónico a través de la membrana, proporcionan la fuerza impulsora para la permeación del hidrógeno y el anhídrido carbónico y dependen no solamente de la presión total sino de la concentración de hidrógeno y anhídrido carbónico sobre cada lado de la membrana. Diferencias ventajosas de presión a través de la membrana, son de 10 por lo menos 3 atmósferas de hidrógeno. En muchos casos, las diferencias de presión de hidrógeno a través de la membrana, pueden ser considerablemente mayores, desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 atmósferas y preferiblemente 15 de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 atmósferas. Se proporciona área superficial de membrana eficaz y diferencia de presión suficiente para que por lo menos aproximadamente 25 por ciento y preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento del hidrógeno en la corriente de gas de purga permee la membrana de separación. 20

En la presente invención el recipiente separador contiene membranas en forma de membrana de fibra hueca dispuesta sustancialmente paralelas en forma de haz. La corriente de gas de purga es puesta en contacto sobre las superficies 25 externas (lado de la envolvente) de las membranas de fibra hueca y se establece un flujo radial o preferiblemente axial a lo largo y alrededor de las membranas de fibra hueca. El efluente lateral de la envolvente o mezcla de gas permeante desde el separador puede estar dentro de 0,1 a 3 atmósferas de la presión de la corriente de gas de purga ali 30

mentada al separador. Por consiguiente, se experimenta muy poca caída de presión sobre el lado de la envolvente de las membranas de fibra hueca en el flujo radial o axial. Si se emplea el flujo axial preferido, el procedimiento de la presente invención se encuentra que es ventajoso tanto en modalidad de corriente paralela como en contracorriente, aunque lo más preferido es el funcionamiento en forma de contracorriente. Así, estableciendo un flujo en contracorriente, admitiendo la corriente de gas de purga en el extremo de un separador de membranas de fibra hueca desde el cual se separa el producto efluente del agujero, se mantiene una diferencia de presión parcial de hidrógeno aumentada a través de las membranas de fibra hueca dado que la concentración de hidrógeno aumenta en el agujero a medida que fluye en la dirección en la cual está presente la concentración más elevada de hidrógeno en la corriente de gas de purga.

El separador que contiene las membranas de separación de fibra hueca, puede ser de cualquier diseño apropiado para separaciones de gas, proporcionando un flujo radial lateral de envolvente o más preferiblemente un flujo axial alrededor de las membranas de fibra hueca. Así, el recipiente separador puede ser de diseño de flujo radial de extremo simple o doble en donde la corriente de gas de purga es admitida a un conducto de alimentación de gas posicionado en el centro del haz de membranas de fibra, el producto de gas "permeado" es extraído de los agujeros de las fibras huecas bien en uno o en ambos extremos del recipiente, y el gas permeante se separa desde uno o ambos extremos de la envolvente del recipiente separador.

Para uso en flujo axial lateral de envolvente el

recipiente separador puede ser de diseño de doble extremo en donde la corriente de gas de purga es admitida en la porción media de la envolvente del recipiente separador y el gas permeante se separa de ambos extremos de la envolvente mientras que la corriente de gas permeado puede ser separada de los agujeros de las fibras huecas en uno o en ambos extremos del recipiente separador. Más preferiblemente, el recipiente separador es de diseño de un solo extremo en el cual el gas permeado desde los agujeros es separado desde un extremo solamente y el gas permeante se puede separar desde cualquier extremo del recipiente separador mientras que el gas de purga puede ser admitido al recipiente separador en cualquier punto desde un extremo al extremo opuesto de la envolvente. A fin de establecer el flujo de contracorriente más deseable es preferible admitir gas de purgado en el mismo extremo del recipiente de separación en el cual se separa el gas permeado de los agujeros y separar la mezcla de gas permeante desde el extremo opuesto del recipiente separador.

Se puede emplear cualquier material selectivamente permeable al hidrógeno y al anhídrido carbónico en favor de metano y otros gases inertes para la membrana de separación de fibras huecas. Materiales típicos para la membrana incluyen polímeros orgánicos, o polímeros orgánicos mezclados con inorgánicos como cargas, refuerzos, y similares. También se pueden emplear membranas metálicas y con contenidos metálicos. Los polímeros que pueden ser apropiados para las membranas de separación, pueden ser polímeros sustituidos o no sustituidos y se pueden seleccionar entre polisulfonas; poliestireños, incluyendo polímeros que contie-

nen estireno tales como copolímeros acrilonitrilo-estireno, copolímeros estireno-butadieno y copolímeros estireno-haluro de vinilbencilo; policarbonatos; polímeros celulósicos, tales como acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, propionato de celulosa, etilcelulosa, metilcelulosa, nitrocelulosa, etc.; poliamidas y poliimidas, incluyendo poli(aril-amidas) y poli(atil-imidas); poliéteres; poli(óxidos de arileno), como el poli(óxido de fenileno) y poli(óxido de xilileno); diisocianatos de poliesteramida; poliuretanos; poliésteres, incluyendo poliacrilatos, tales como poli(tereftalato de etileno), poli(metacrilatos de alcohol), poli(acrilatos de alcohol), poli(tereftalato de fenileno), etc.; polisulfuros; polímeros de monómeros que tienen insaturación alfa-olefínica diferentes de los mencionados precedentemente, tales como polietileno, polipropileno, polibuteno-1, poli(4-metilpenteno-1), polivinilos, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), polivinilésteres tales como poli(acetato de vinilo) y poli(propionato de vinilo, polivinilpiridina, polivinilpirrolidonas, poliviniléteres, polivinilcetonas, polivinilaldehidos tales como polivinilformal y polivinilbutiral, polivinilamidas, polivinilaminas, poliviniluretanos, polivinilureas, polivinilfosfatos y polivinilsulfatos; polialilos; politriazoles; polibenzobencimidazoles; policarbodiimidas; polifosfazinas; etc., e interpolímeros que incluyen interpolímeros en bloque que contienen unidades que se repiten de los precedentes, tales como terpolímeros de sal sódica de acrilonitrilo-bromuro de vinilo de para-sulfenilmetaliléter; e injertos y mezclas que contengan cua-

lesquiera de los materiales precedentes. Los sustituyentes típicos que proporcionan polímeros sustituidos incluyen halógenos tales como flúor, cloro y bromo; grupos hidroxilo; grupos alcoholilo inferior; grupos alcoxi inferior; anillo monocíclico; grupos acilo inferior y similares.

El material de membrana de fibra hueca es preferiblemente lo más delgado posible a fin de mejorar la velocidad de permeación a través de la membrana, aún de suficiente espesor para asegurar una resistencia apropiada para la membrana de fibra hueca a fin de soportar las condiciones de separación, incluyendo las presiones diferenciales y las presiones diferenciales parciales empleadas. Las membranas de fibra hueca pueden ser isótropas, es decir, tener sustancialmente la misma densidad a través de todas las mismas; o pueden ser anisótropas, es decir tener por lo menos una zona de mayor densidad que por lo menos otra zona de la membrana de fibra. La membrana de fibra hueca puede ser químicamente homogénea, es decir, constituida con el mismo material, o puede ser una membrana compuesta. Membranas compuestas apropiadas pueden comprender una capa delgada que efectúa la separación sobre un soporte físico poroso que proporciona la resistencia necesaria para que la membrana de fibra hueca pueda soportar las condiciones de separación. Otras membranas de fibra hueca compuestas apropiadas son las membranas de fibra hueca de componentes múltiples descritas por Henis y otros en la patente belga 860.811, publicada el 16 de Mayo de 1978 e incorporada en esta memoria como anterioridad. Estas membranas comprenden una membrana de separación porosa que efectúa sustancialmente la separación y un material de recubrimiento en con-

tacto de oclusión con la membrana de separación porosa. Estas membranas de componentes múltiples son particularmente atractivas para separaciones de gases que incluyen las de separar hidrógeno y anhídrido carbónico del metano, monóxido de carbono, nitrógeno y otros gases inertes, porque se pueden obtener buena selectividad de separación y alto flujo a través de la membrana.

Los materiales para el recubrimiento de estas membranas de componentes múltiples, pueden ser sustancias naturales o sintéticas, y con frecuencia son polímeros que exhiben ventajosamente las propiedades adecuadas para proporcionar contacto de oclusión con la membrana de separación porosa. Sustancias sintéticas incluyen tanto polímeros de adición como de condensación. Son típicos de los materiales útiles que pueden estar comprendidos en el recubrimiento polímeros que pueden ser sustituidos o no sustituidos, y que son sólidos o líquidos bajo las condiciones de separación de gases, y que incluyen cauchos sintéticos; cauchos naturales, líquidos de peso molecular relativamente alto y/o de alto punto de ebullición; prepolímeros orgánicos; polisiloxanos; polímeros de silicona; polisilazanos; poliuretanos; poliepiclorhidrinas; poliaminas; poliiminas; poliamidas incluyendo polilactamas; copolímeros que contienen acrilonitrilo tales como copolímeros de poli(α -cloro-acrilonitrilo); poliésteres que incluyen poliacrilatos, por ejemplo polialcohilacrilatos y polialcohilmetacrilatos en los que los grupos alcohol tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, polisebacatos, polisuccinatos, y resinas alquídicas; resinas terpinoides; aceite de lino; polímeros celulósicos; polisulfonas, especialmente polisulfonas que

contienen alifáticos; polialcohilenglicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, etc.; polialcohileno-polisulfatos; polipirrolidonas; polímeros derivados de monómeros que tienen insaturación α -olefínica tales como poliolefinas, por ejemplo, polietileno, polipropileno, polibutadieno, poli(2,3-diclorobutadieno), poliisopreno, policloropreno, poliestireno incluyendo copolímeros de poliestireno, por ejemplo, copolímeros de estireno-butadieno, polivinilos tales como polivinilalcoholes, polivinilaldehídos, por ejemplo, polivinilformal y polivinilbutiral, polivinilcetonas, por ejemplo, polimetilvinilcetona, polivinilésteres, por ejemplo, poli(benzoato de vinilo), poli(haluros vinílicos), por ejemplo, poli(bromuro de vinilo), poli(haluro de vinilideno), poli(carbonato de vinilideno), poli(N-vinilmaleamida), etc., poli(1,5-ciclooctadieno), poli(metilisopropenilcetona), copolímeros de etileno fluorados, poli(óxidos de arileno), por ejemplo, poli(óxido de xilileno); policarbonatos; polifosfatos, por ejemplo, poli(fosfato de etilometilo); y similares, y cualesquiera interpolímeros incluyendo interpolímeros en bloque que contienen unidades que se repiten de los ejemplos precedentes e injertos y mezclas que contienen cualquiera de lo que antecede. Los polímeros pueden ser polimerizados o no, después de la aplicación a la membrana porosa de separación.

En el presente procedimiento la mezcla gaseosa de síntesis de metanol recuperada deseada que comprende los gases permeados a través de las membranas de fibra hueca, es extraída de los agujeros de dichas membranas. La mezcla gaseosa tiene una proporción muy acrecentada de hidrógeno y una proporción sustancial del anhídrido carbono presente

en la corriente de gas de purga separada de la corriente gaseosa de reacción no condensada recirculada con sustancialmente todo el metano y los gases inertes excluidos de la misma. Se ha encontrado que la mezcla de gas recuperada permeada posee una composición relativamente constante de más de 85 moles por ciento de hidrógeno a pesar de las variaciones relativamente amplias en los porcentajes molares de los gases específicos que comprenden las corrientes de gas de purga. También se ha encontrado que a pesar de una amplia variación en los porcentajes molares de metano contenido en tales corrientes de gas de purga aproximadamente 90 y con frecuencia 95% del metano y de los gases inertes, son rechazados por las membranas y excluidos de las mezclas de gas de síntesis recuperadas permeadas.

Cualquier composición de gas de purga en la cual se deban acrecentar cantidades sustanciales del contenido de hidrógeno y anhídrido carbónico, con respecto a los demás componentes gaseosos en la misma, se puede tratar por el presente procedimiento. Generalmente tales gases de purga oscilan en relaciones de hidrógeno a metano de aproximadamente 2:1 hasta 20:1. De igual manera oscilarán en relaciones de hidrógeno a anhídrido carbónico de aproximadamente 5:1 a 20:1. Se puede mantener cualquier caudal deseado en los recipientes separadores empleados en el presente procedimiento variando el tamaño y el número de dichos recipientes empleados.

La diferencia de presión mantenida entre la corriente de gas de purga que se pone en contacto con la parte externa de las membranas de fibra hueca y la corriente de permeado dentro de los agujeros de dichas membranas, es

una variable principal implicada en el procedimiento de la presente invención, dado que se ha encontrado que normalmente afecta al porcentaje volumétrico de hidrógeno y de anhídrido carbónico presentes en la corriente de gas de purga que se puede recuperar en el producto de gas permeado. De este modo se ha encontrado que la diferencia de presión puede estar comprendida desde apenas aproximadamente 3 hasta llegar aproximadamente a 100 atmósferas, dependiendo de la resistencia inherente y la resistencia a la rotura de las membranas de fibra hueca empleadas. Preferiblemente dicha diferencia estará comprendida entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 atmósferas, y más típicamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 atmósferas. La presión de la corriente de gas de purga que se pone en contacto con el lado de envolvente de las membranas de fibra hueca puede oscilar desde apenas 5 hasta aproximadamente 100 atmósferas y preferiblemente está comprendida entre aproximadamente 5 y aproximadamente 60 atmósferas y más preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 50 atmósferas. En contraste, la presión sobre la corriente de gas permeado en los agujeros de las membranas de fibra hueca, puede estar comprendida desde tan poco como 1 hasta 95 atmósferas, preferiblemente de aproximadamente 5 a 55 atmósferas y típicamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 atmósferas.

La corriente de gas de síntesis de metanol recuperado permeada producida por el tratamiento de separador de membrana de la corriente de gas de purga, se ha encontrado que es apropiada y ventajosa para la recirculación de la corriente de gas de síntesis de metanol que se pone

en contacto con el catalizador de síntesis. Dado que el tratamiento de la corriente de gas de purga por permeación de una porción de la misma a través de las membranas de fibra hueca ha inducido una caída de presión y dicha corriente de gas permeada requeriría la recompresión antes de que se pudiera combinar con el recirculado de los restantes gases de reacción no condensados para compensación con gas de síntesis de nuevo aporte y nuevo contacto con el catalizador de síntesis de metanol. A fin de minimizar el costo de compresión se ha encontrado que es ventajoso mantener una presión suficiente sobre la corriente de gas dentro de los agujeros de las membranas de modo tal que la corriente de gas recuperado permeada se pueda combinar con una corriente de mezcla gaseosa de síntesis de nueva aportación durante su ciclo de compresión. De este modo, se ha encontrado que es ventajoso mantener la presión sobre la corriente gaseosa de síntesis recuperada en aproximadamente la presión existente en la corriente gaseosa de síntesis nueva entre dos etapas de compresión de la misma. Por ejemplo, si el gas de síntesis de metanol de nuevo aporte es comprimido en una primera etapa hasta aproximadamente 25 atmósferas y en una segunda etapa hasta aproximadamente 45 atmósferas la corriente de gas recuperado permeada puede ser convenientemente combinada con la corriente de gas de síntesis de nuevo aporte entre las dos etapas de compresión si la corriente de gas permeada es mantenida a una presión de aproximadamente 25 atmósferas. Se ha encontrado que es práctico y deseable el mantenimiento de tal presión que continúa proporcionando una caída de presión suficientemente grande para la recuperación de las cantidades deseadas de

5

10

15

20

25

30

05099

hidrógeno y de anhídrido carbónico.

Aunque la corriente gaseosa de síntesis de metanol recuperado permeada es totalmente apropiada para combinarla con la mezcla gaseosa de síntesis de metanol total, tal corriente gaseosa permeada recuperada normalmente presenta un exceso de hidrógeno por sobre el necesario para reaccionar estequiométricamente con el anhídrido carbónico y el monóxido de carbono presentes en la corriente de gas recuperada. A fin de que dichos valores de gas de síntesis recuperados produzcan la cantidad óptima de producto de metanol deseado, se ha encontrado que es conveniente suplementar la corriente de gas recuperado permeada con suficiente anhídrido carbónico para equilibrar estequiométricamente al hidrógeno presente. Esto se puede realizar añadiendo suficiente anhídrido carbónico desde cualquier fuente conveniente fuera del presente procedimiento. Dicha fuente puede comprender típicamente una corriente gaseosa con alto contenido de anhídrido carbónico que puede estar disponible como subproducto a partir de otro proceso industrial. Tal corriente gaseosa debe contener poco o nada de metano ni de gases inertes indeseados. Para óptimos resultados, la corriente rica en anhídrido carbónico añadida, debe llevarse hasta aproximadamente la misma presión que la corriente de gas recuperado permeada anterior a la combinación con la misma.

Simultáneamente, se produce una corriente permeante o de gas efluente de la envolvente desde el exterior de las membranas de fibra hueca que comprenden el resto de los gases presentes en la corriente de gas de purga y un contenido de metano y gas inerte relativamente más alto. Gene-

ralmente esta corriente permeante rica en metano, comprenderá por lo menos el 50% de hidrógeno y contendrá aproximadamente 90 por ciento o más del metano y gases inertes presentes en la corriente de gas de purga inicial. Esta corriente de gas permeante rica en metano es apropiado para cualquier uso deseado en una instalación particular. En muchos casos su uso óptimo puede ser como gas combustible suplementario al horno de la unidad de reformado con vapor de agua comúnmente asociada con la síntesis de metanol. En otros casos, puede encontrar su uso óptimo cuando es combinada con el gas natural inicial o la alimentación de hidrocarburos al reformador de vapor para la recuperación de los valores de metano, monóxido de carbono y anhídrido carbónico presentes en la misma.

El control de las presiones diferenciales en la corriente de gas de purga, que se pone en contacto con el lado exterior de las membranas de fibra hueca y la corriente de gas de síntesis recuperada, permeada extraída de los agujeros de dichas membranas, se puede lograr por cualquier método conveniente. Un método apropiado de dicho control implica el ajuste de las presiones mantenidas por las válvulas de control de presión en las corrientes respectivas. Los flujos totales de las corrientes respectivas también se pueden controlar por medio de válvulas de control de flujo. A fin de minimizar la recompresión y los gastos de la misma, un método muy apropiado para controlar dichas presiones diferenciales implicará el establecimiento de una presión mínima necesaria en la corriente de gas de síntesis recuperado permeada para su recombinación en un punto apropiado con la corriente de gas de síntesis de metanol de nueva

aportación y variando por medio de un controlador de presión desde una presión apenas suficiente para establecer la permeación a través de la membrana hasta la presión a la cual la corriente de gas de purga se separa de la mezcla de gas de reacción no condensada. En una síntesis típica de metanol a baja presión dichas presiones pueden comprender típicamente 25 atmósferas para la corriente de gas recuperada permeada y oscilar desde aproximadamente 27 atmósferas hasta aproximadamente 50 atmósferas, la presión de la corriente de gas de purga al ser separada en dicho procedimiento típico. Durante el funcionamiento de este procedimiento si por alguna razón es disminuído el flujo total del gas de síntesis, se puede realizar el ajuste restringiendo el flujo de la corriente de gas efluente de envolvente permeante y, en consecuencia, el flujo de la corriente de gas recuperado permeada, o variando el área superficial total de las membranas puestas en contacto desconectando uno o más recipientes del separador de membrana paralela sin necesidad de cambiar las presiones impuestas sobre cada corriente o las diferencias de presión entre las mismas. Otros medios apropiados de control que se pueden emplear, si se desea, incluyen el control a un contenido específico de uno u otro de los gases deseados según lo determina el análisis de tales gases y se efectúa variando las diferencias de presión, los caudales y/o las áreas superficiales totales de las membranas.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar adicionalmente esta invención. Todas las partes y porcentajes de los gases son volumétricos, excepto cuando se indique de otro modo.

Ejemplo 1

En este ejemplo y en los ejemplos II y III, que siguen, las corrientes de gas de purga de síntesis de metanol de diversa composición extraídas de un procedimiento de síntesis de metanol que funciona a baja presión, se trataron en un recipiente separador que contenía membranas de fibra hueca. El recipiente separador contenía membranas de fibra hueca de polisulfona anisótropa recubiertas de poli(siloxano) preparadas sustancialmente de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 64 de la patente belga 660.811 expedida el 16 de Mayo de 1978 a nombre de Henis y otros. La polisulfona tenía un peso molecular superior a 10.000 y el poli(siloxano) un peso molecular superior a 1000 antes de la reticulación del mismo. Las membranas de fibra hueca recubiertas sobre la superficie externa con poli(siloxano) tenían un diámetro interno de 250 micras, un diámetro externo de 500 micras, y un espesor de pared de 125 micras. Las membranas de fibra hueca en el recipiente separador tenían un área superficial efectiva de $21,6 \text{ cm}^2$. Las muestras de gas de purga se recogieron por toma directa de muestras de la tubería de recirculado de la mezcla de gas de reacción no condensado de un procedimiento de síntesis de metanol que funciona a baja presión. Cualquier condensado presente fué drenado de la tubería de muestreo y la muestra gaseosa se dejó fluir a un cilindro de gas por medio de un acoplamiento a alta presión. Una vez que las presiones de gas en el cilindro y la tubería de gas de síntesis recirculado se habían igualado, el cilindro de gas se desconectó y se empleó para suministrar una muestra de gas de purga al separador de membranas.

Cada cilindro de gas de purga de muestra fué analizado individualmente por medio de una cromatografía de gas. Debido a la caída de presión desde el cilindro de muestra hasta el separador de membranas, el contenido de agua y vapor de metanol de las muestras de gas de purga, estaban por debajo de la saturación y los contenidos de estos vapores en las diversas muestras de gas de purga no fueron determinados. Las presiones de la corriente de gas de purga y de las corrientes de permeante o efluente y de permeado o gas de síntesis recuperado, fueron controladas constantemente. Composiciones de ambas corrientes gaseosas permeante y permeada, fueron determinadas por análisis cromatográficos de gas tomado en muestras de flujo continuo llevadas por tubería desde el módulo de membrana de fibra hueca y en el cual por lo menos tres muestras consecutivas fueron de composición idéntica indicando el funcionamiento en estado estacionario durante un promedio de un período de 30 minutos de tiempo. Se determinaron los análisis registrados acoplando una bomba colectora de gas evacuado a la tubería de gas de muestreo. El gas en la bomba llena fué analizado por cromatógrafo de gas equipado con un integrador y una lectura de salida computada de los resultados finales.

La exactitud del análisis de componentes se estima en más o menos 1% relativo.

La unidad de separación de membranas precedente se hizo funcionar en flujo axial de corrientes paralelas por un período total de más de 950 horas de funcionamiento. Se hizo funcionar a una temperatura de 39-42°C hasta aproximarse a la temperatura de funcionamiento normal en las tuberías de recirculado de gas de síntesis y de gas de purga

de la planta en funcionamiento.

Los resultados del funcionamiento del separador de membranas bajo diversas diferencias de presión, expresadas como ΔP en atmósferas, se indican en la tabla I siguiente.

5

Tabla 1

Variaciones de presión diferencial

	Componente Alimentación	Composición de permeado a ΔP . Atm.				
		<u>% molar</u>	<u>6,81</u>	<u>13,6</u>	<u>28,4</u>	<u>26,9</u>
10	H ₂	63,6-63,8	92,6	92,0	90,5	89,6
	CO ₂	6,5- 6,6	5,3	5,4	6,2	5,2
	CO	4,7	0,3	0,4	0,5	0,7
	N ₂	1,8	0,1	0,2	0,2	0,2
	CH ₄	23,2-23,4	1,7	2,0	2,7	3,5
15	% Vol. de H ₂ recuperado en el permeado		32,1	43,2	57,5	68,2

Se observará que solamente ocurren cambios moderados en la composición de la corriente de permeado aunque las presiones diferenciales a través de las membranas de fibra hueca variaron de 6,8 a 26,9 atmósferas.

20

Ejemplo 2

Se hizo funcionar la misma unidad de separación de membranas de igual manera a la establecida en el ejemplo I a intervalos frecuentes en un período prolongado utilizando cilindros de gas de purga de procedimiento de síntesis de metanol de composición variada. Las muestras leídas de gas de purga fueron tomadas respectivamente al cabo de 145, 439, y 951 horas de funcionamiento del mismo separador de membranas. En todos los casos la diferencia de presión se mantuvo en 6,8 atmósferas con una presión de una atmósfe-

30

05099

ra sobre la corriente de permeado en los agujeros de la membrana de fibra hueca. La temperatura en cada una de las pasadas se mantuvo a 40-41°C. La composición de las corrientes de gas de purga variadas sometidas a tratamiento y de las corrientes de permeado derivadas de cada una, expresadas como porcentaje molar de cada gas constituyente, se dan en la tabla II siguiente.

Tabla II

Composición Variada de Gas de Purga de Metanol

Caso	I	II	III
<u>Composición de Gas de Purga, % Molar</u>			
H ₂	63,6	75,7	84,8
CO ₂	6,6	8,6	5,2
CO	4,7	6,8	4,5
N ₂	1,8	0,5	0,6
CH ₄	23,4	8,4	4,9
<u>Composición del Permeado, % Molar</u>			
H ₂	92,6	93,1	96,5
CO ₂	5,3	6,0	3,2
CO	0,3	0,5	0,2
N ₂	0,2	0,1	0,1
CH ₄	1,7	0,4	0,2
% Vol. de H ₂ disponible en el permeado	32,1	41,3	35,7
% Vol. de Gas de Purga en el permeado	22,1	33,6	31,4

Se observará que las corrientes de gas permeado son de composición notablemente constante si se considera la variación de las respectivas composiciones de gas de purga.

Ejemplo III

El separador de membranas de fibra hueca se hace funcionar como se ha descrito precedentemente usando muestras de gas de purga extraídas de una planta de síntesis de metanol en funcionamiento durante un período total de más de 950 horas. Los análisis cromatográficos en gas de las corrientes de gas de purga y de las corrientes de permeante de envolvente y de síntesis recuperada permeada fueron realizadas a intervalos según lo requerido por cualquier cambio indicado en las condiciones de procedimiento así como con cada cambio de los cilindros de gas de muestra. Para cada uno de tales análisis de gases de alimentación y producto se determinaron las permeabilidades intrínsecas (P/l) para los gases componentes clave, hidrógeno, anhídrido carbónico y metano. La permeabilidad intrínseca o coeficiente de permeabilidad de una membrana para un gas específico se determina por la relación P/l , en donde P es la permeabilidad definida como centímetros cúbicos de gas que pasan a través de la membrana por centímetro cuadrado de área superficial por segundo para una caída de presión parcial de un centímetro de mercurio por unidad de espesor, y l es el espesor de la membrana en centímetros. Se encuentra que las permeabilidades intrínsecas o coeficientes de permeabilidad para los gases componentes clave de las membranas de fibra hueca son notablemente uniformes sin tener signos de declinación en tales permeabilidades al cabo de más de 950 horas de funcionamiento. Los resultados de la determinación de las permeabilidades intrínsecas P/l se establecen en la tabla III siguiente.

Tabla IIIP/l de Gases ComponentesP/l x 10⁻⁵ después de horas:

Compo- nente	25	145	439	703	951
H ₂	7,05	6,82	7,33	7,23	7,17
CO ₂	2,34	2,70	2,80	2,76	2,73
CH ₄	0,23	0,18	0,12	0,19	0,16

Ejemplo IV

Las permeabilidades intrínsecas, P/l de las membranas de fibra hueca de acetato de celulosa con diámetro externo de 450 micras, diámetro interno de 250 micras y un espesor de pared de 100 micras se determinaron para los principales gases componentes de una corriente de purga de proceso de síntesis de metanol de la siguiente composición:

	<u>% molar</u>
Hidrógeno	59
Anhidrido carbónico	9
Metano	23
Monóxido de carbono	9

El porcentaje de recuperación del hidrógeno presente y el porcentaje de rechazo del metano presente en la corriente de gas de purga, se determinaron por simulación en computadora para tratamiento de 195 kg moles/hora de esta corriente gaseosa sobre dos áreas superficiales totales diferentes de las membranas de fibra hueca de acetato de celulosa precedentes, 1395 metros cuadrados y 2325 metros cuadrados. Los resultados de dicha determinación se dan en la tabla IV siguiente.

Tabla IV

Membranas de fibra hueca de acetato de celulosa

	P/1x10 ⁻⁵	1395 m ²		2325 m ²	
		% Recuperación-Rechazo		% Recuperación-Rechazo	
5	H ₂ 7,0	36,1		48,5	
	CH ₄ 0,15	93,8		89,0	

Ejemplo V

Un procedimiento de síntesis de metanol funcionaba en estado estacionario con una producción de gas de síntesis de metanol total de aproximadamente 6800 kg-moles por hora y una corriente de gas de purga de aproximadamente 370 kg-moles por hora separados de la tubería de gas de reacción no condensado de recirculado y dirigido a combustible. La corriente de gas de purga fué analizada a fondo y su composición fué determinada en funcionamiento de estado estacionario. Las composiciones de una corriente de gas de síntesis recuperado permeada y una corriente de gas combustible permeante fueron determinadas sobre la base de cálculos de computación empleando una unidad de separación de membranas compuesta por membranas de fibra hueca idénticas a las descritas en el ejemplo I. Las membranas de fibra hueca comprenden membranas de fibra hueca de polisulfona anisótropa, teniendo la polisulfona un peso molecular superior a 10.000, las superficies externas recubiertas con poli(siloxano), que tiene un peso molecular superior a 1.000 antes de la reticulación para proporcionar un caucho siliconado, producido según se describe en el ejemplo I. Las membranas de fibra hueca tienen las dimensiones descritas en el mismo. Las unidades de separación contienen el número de dichas membranas de fibra hueca para proporcionar un área superficial total

de aproximadamente 5600 metros cuadrados.

En funcionamiento, el procedimiento mejorado para un aumento de la recuperación de metanol, el volumen de gas de purga separado de la tubería de recirculado de gas de reacción, no condensado, es aumentado hasta 493,5 kg-moles por hora a fin de proporcionar la eliminación de la misma cantidad de metano que en el funcionamiento anterior. La presión de la corriente de gas de purga es igual que en los gases de reacción no condensados de recirculado y se mantiene a 46,7 atmósferas. La corriente de gas de purga se hace pasar primero a una unidad de separación de partículas líquidas, una columna rellena de tamaño apropiado para la eliminación de todos los líquidos arrastrados con la corriente de gas de purga. Después de ello la corriente de gas de purga se hace pasar directamente a la envolvente de la unidad o unidades de separación de membrana de fibra hueca en paralelo que comprenden una envolvente cilíndrica que contiene uno o más haces de las membranas de fibra hueca descrita precedentemente con colectores apropiados para la separación de la corriente de gas permeado de los agujeros de las mismas y con orificios apropiados de entrada de gas de purga y salida de permeado. En la unidad o unidades de separación de membrana, la corriente de gas de purga es dividida en dos porciones que consisten en corrientes de gas efluente de envolvente y de gas de síntesis recuperado permeado.

Utilizando las permeabilidades intrínsecas determinadas experimentalmente (P/l) de cada uno de los gases constituyentes en la corriente de gas de purga se determinan las composiciones de la corriente de gas de síntesis

permeado a una presión de 25,8 atmósferas y de la corriente de gas efluente de envolvente no permeada a presión de 46,4 atmósferas por simulación de computadora y se dan en la tabla V siguiente. En la tabla V, las composiciones de estas dos corrientes gaseosas se pueden comparar a la composición de la corriente de gas de purga que se da a la velocidad de gas original y de gas de purga aumentada.

Tabla V

Composiciones de corrientes de gases (kg-mol/hora)

	Gas Purgado (46,7 atm.)		Gas Sin. Rec. (25,8 atm.)	Gas Permeante a Combustible (46,4 atm.)
	Anterior	Nueva		
H ₂	234,60	314,77	215,41	99,39
CO ₂	32,53	43,64	29,23	14,41
CO	22,32	29,95	7,64	22,32
CH ₄	69,73	93,54	23,82	69,73
N ₂	5,06	6,82	1,73	5,09
H ₂ O	0,36	0,49	0,28	0,21
CH ₃ OH	3,20	4,25	2,42	1,83
kg-mol/hr	367,80	493,46	280,52	212,96

La corriente de gas de síntesis recuperada permeada que llega a unos 280 kg-mol/hora es extraída de los agujeros de la membrana de fibra hueca y del colector y dirigida a la etapa de presión de la operación de gas de síntesis de metanol de nuevo aporte, La presión entre la primera etapa de compresión y la segunda del gas de síntesis de metanol en este punto es de aproximadamente 25 atmósferas y el gas de síntesis recuperado puede ser combinado convenientemente con el mismo. Las corrientes combinadas posteriormente se someterán a compresión y circulación al cataliza-

dor de síntesis de metanol de la manera habitual. La corriente de gas permeante o gas efluente de la envolvente que comprende alrededor de 213 kg-mol/hora es dirigida a un colector de gas de combustible para uso eventual como combustible de consumo para el proceso de reformado con vapor de agua. Se observará por la tabla V que el aumento de volumen de gas de purga separado de la tubería de gas de reacción de recirculado, es suficiente para proporcionar la misma cantidad de metano rechazada del gas de síntesis recuperado recirculado y dirigido a combustible como en el procedimiento anterior. Por lo tanto, la velocidad de purga del metano y otros gases inertes es mantenida en equilibrio en el sistema gaseoso circulante total de síntesis de metanol.

Se puede recuperar así por medio de esta invención, un total de 215 kg-mol/hora de hidrógeno y unos 29 kg-mol/hora de anhídrido carbónico así como aproximadamente 7,5 kg-mol/hora de monóxido de carbono, gases que están todos disponibles para la síntesis de metanol adicional. A fin de que sea producida la cantidad óptima de metanol a partir de estos gases recuperados, se agrega a la corriente de gas de síntesis recuperada, unos 15,85 kg-mol/hora de anhídrido carbónico de una fuente externa que ha sido llevada hasta la misma presión. Esta corriente de gas combinada se envía para combinarse con la corriente de gas de síntesis de metanol de nuevo aporte en el compresor entre etapas. A la relación estequiométrica equilibrada así proporcionada se producirá metanol adicional en cantidad de unos 45 kg-mol/hora.

En una alternativa para el procedimiento precedente el gas de purga después de la eliminación de la corrien-

te de gases de reacción no condensados, recirculada, es dirigido a un depurador de agua de columna rellena que absorbe de la corriente de gas de purga 95% de metanol presente como vapor en la corriente de gas de purga. La solución de agua y metanol del depurador, es dirigida a la columna de destilación de una unidad de purificación de metanol bruto asociada, donde dicho metanol absorbido es recuperado. El gas de purga depurado es luego dirigido a una unidad separadora de partículas líquidas que separa cualquier agua arrastrada del gas de purga, y de allí a la unidad de separación de membranas según lo descrito precedentemente. La recuperación resultante del metanol añadido, que llega a unos 49 kg-mol/hora del aumento de la síntesis de metanol del gas de síntesis de hidrógeno y anhídrido carbónico recuperado y metanol recuperado en el depurador de agua, se da en la tabla VI siguiente.

Tabla VI

Comparación de Recuperación de metanol, kg-mol/hora

Síntesis de metanol	Gas de Sín.Rec.	Añadido	Gas de purga	Metanol
H ₂	215,41			
CO ₂	29,23	15,85		45,05
Recuperación de metanol por depurador				
			4,25	<u>4,04</u>
Metanol total añadido				49,09

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª.- Un procedimiento mejorado de síntesis de metanol, en el cual se sintetiza metanol a partir de un gas de síntesis que comprende hidrógeno y anhídrido carbónico, haciendo pasar dicho gas de síntesis sobre un catalizador de síntesis de metanol en condiciones de formación de metanol para formar una mezcla gaseosa que incluye metanol, agua y anhídrido carbónico que no ha reaccionado, enfriar dicha mezcla gaseosa, condensándose metanol y agua de la misma y separándose de la mezcla gaseosa no condensada, una porción de dicha mezcla gaseosa no condensada se separa como gas de purga y la mezcla gaseosa no condensada restante se recircula para su contacto con dicho catalizador de síntesis de metanol, caracterizado porque dicho gas de purga se pone en contacto con las superficies exteriores de una pluralidad de membranas de fibra hueca selectivamente permeables al hidrógeno y al anhídrido carbónico para formar una corriente de gas permeante agotada de hidrógeno y anhídrido carbónico y una corriente de gas permeado enriquecida en ambos gases mencionados, y combinar dicha corriente de gas permeado enriquecido con dicho gas de síntesis.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento mejorado de síntesis de metanol.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de CUARENTA Y DOS hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. SET. 1979

P.A.

10 Oscar de Elizaburu
Por Poderes

15

20

25

30
05099

VAL