



⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A 1
	⑫	FECHA DE PRESENTACION	
		454.710	
		30-12-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.539

Nr.: 6270
"Methanol mittels
Wendelofen"

③①	③②	③③
PINORIDADES.	FECHA	PAIS
③① NUMERO		
P 26 03 291.7	29-1-76	Rep.Fed.AL.

④⑦	④①	④②
FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	

④④	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE METANOL"

④⑤	SOLICITANTE (R)
	METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Heuterweg 14, 6000 Frankfurt am Main, República Federal alemana

④⑥	INVENTOR (ES)
	Emil Supp, Heinz Jockel, Gerhard Cornelius y Friedemann Marschner

④⑦	TITULAR (R)

④⑧	REPRESENTANTE
	D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

P.-64.539

1 La invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de metanol a partir de hidrocarburos gaseo-
sos, cuya proporción carbono/hidrógeno es inferior a la
necesaria estequiométricamente para la obtención de me-
5 tanol, por craqueo catalítico de estos hidrocarburos --
con adición de vapor de agua, a temperaturas de 830 a -
930°C y presiones de 5 a 30 bares, para formar un gas -
de síntesis que contiene esencialmente hidrógeno y óxi-
dos de carbono, y subsiguiente síntesis catalítica de -
10 hidrógeno con óxidos de carbono para formar metanol, a
temperaturas de 230 a 280°C y presiones de 30 a 150 ba-
res.

Es conocido preparar metanol a partir de hidrocar-
buros ligeros craqueando estos hidrocarburos ligeros, -
15 conjuntamente con vapor de agua en presencia de un cata-
lizador que contiene níquel, a presiones entre 1 y apro-
ximadamente 30 bares y a temperaturas entre 800 y 900°C,
con aportación de calor, y comprimiendo el gas de sínte-
sis formado a partir de ello, que consta esencialmente
20 de hidrógeno, óxidos de carbono y un resto de metano, -
después de enfriamiento y de separación por condensación
del vapor de agua residual, a presiones entre 40 y 120
bares, y conduciéndolo sobre un catalizador que consta
esencialmente de cobre, formándose metanol a partir de
25 una parte de los óxidos de carbono y del hidrógeno a tem-
peraturas entre 230 y 280°C. (H. Hiller, F. Marschner,
E. Supp, The LURGI-Low Pressure Methanol Process, CEER
(Tokyo); Chem. Economy and Engineer Review, Septiembre
1971).

30 Además es conocido un procedimiento para el aprove-

1 chamamiento del calor de reacción en la preparación de me
tanol por reacción de un gas de síntesis que contiene -
óxidos de carbono e hidrógeno, obtenido por craqueo de
5 hidrocarburos con vapor de agua en presencia de un cata
lizador que contiene níquel, calentado indirectamente,
a temperaturas superiores a 700°C, en presencia de un -
catalizador que contiene cobre, a presiones de 30 a 80
atmósferas y a temperaturas de 230 a 280°C, estando dis
10 puesto el catalizador en tubos que son enfriados indirec
tamente con agua, el cual está caracterizado porque el
enfriamiento de los tubos del reactor se lleva a cabo -
con generación de vapor a alta presión.

En tal caso se puede reducir la presión del vapor
a alta presión producido, con prestación al menos parcial
15 de trabajo, hasta una contrapresión de 4 a 6 atmósferas,
y utilizar el vapor a baja presión que queda para el ca
lentamiento de la destilación final del metanol obteni
do, o se puede reducir la presión de vapor a alta pre--
sión producido, a la presión ambiente en turbinas de --
20 condensación. (memoria de patente alemana 2 013 297).

Mientras que en un modo de procedimiento, en que -
el calor de reacción de la formación de metanol no es -
utilizado para la generación de vapor de agua, el calor
de escape procedente del horno tubular, es decir la can
25 tidad de calor que como diferencia entre el calor apor
tado y el calor necesario para el calentamiento de la -
mezcla de gas natural y de vapor de agua desde la tempe
ratura de entrada hasta la temperatura de reacción, y -
el calor necesario para la reacción endotérmica de cra
30 queo, adicionalmente a la cantidad de calor contenida en

1 el gas de craqueo caliente, no basta para cubrir el con-
sumo de calor y de energía de la obtención de metanol,
y por consiguiente tienen que ser quemadas todavía can-
5 tidades adicionales de combustible, en el caso de los -
procedimientos en los que a partir del calor de reacción
de la síntesis de metanol se genera vapor de agua, exis-
te un cierto exceso de calor y por consiguiente de ener-
gía, que por sí mismo no es útil para el procedimiento,
10 puesto que el vapor de agua obtenido a partir del calor
de reacción, a causa del bajo nivel de temperatura, no
puede contribuir a cubrir el consumo de calor para el
horno tubular y por consiguiente a reducir el consumo de
combustible.

15 El consumo de calor en el caso de gas natural como
sustancia empleada está, en el caso de los procedimien-
tos conocidos, entre $8,4 \times 10^6$ y $8,1 \times 10^6$ kcal por to-
nelada de metanol puro obtenido. Esto es válido para --
procedimientos sin aprovechamiento o con aprovechamiento
parcial del calor de reacción de la formación de metanol.

20 En el caso de procedimientos en los que se utiliza
de modo prácticamente completo el calor de reacción para
la generación de vapor de agua, este valor de consumo -
está entre $7,9 \times 10^6$ y $7,8 \times 10^6$ kcal.

25 La invención se basa en la misión de disminuir aún
más el consumo de calor por tonelada de metanol puro ob-
tenido y de hacer óptimo y realizar más económicamente
el procedimiento para la síntesis de metanol. Al mismo
tiempo tienen que ser reducidos simultáneamente los cos-
tos de inversión.

30 Esta misión se resuelve según la invención si, para

1 la reducción del consumo de calor/energía, referido al
metanol obtenido, una parte del calor necesario para el
craqueo catalítico de los hidrocarburos es cedido por -
el gas de síntesis caliente a la mezcla de hidrocarbu-
5 ros y vapor de agua que circula a través del cataliza-
dor de craqueo.

En tal caso, convenientemente, la cesión de calor
se realiza en un margen de temperaturas entre una tempe-
ratura final del gas de síntesis, de como máximo 930°C,
10 y una temperatura de entrada de la mezcla de hidrocarbu-
ros y Vapor de agua de como mínimo 400°C. Según otra --
forma de realización de la invención, a partir del gas
de escape de la síntesis de metanol se separa por lava-
do CO₂, se le separa del agente de lavado, se le mezcla
15 con los hidrocarburos antes del craqueo, y la mejora de
la proporción carbono/hidrógeno ligada con ello da lu-
gar a una reducción del consumo de calor/energía, refe-
rido al metanol obtenido.

Otra forma de realización del procedimiento según
20 la invención consiste en que a partir del gas de escape
de la síntesis de metanol se separan por adsorción com-
ponentes gaseosos que contienen carbono, se añaden a los
hidrocarburos antes del craqueo, y de este modo tiene -
lugar una reducción del consumo de calor/energía, refe-
25 rido al metanol obtenido.

Según un perfeccionamiento de la invención, se uti-
liza metanol para la separación por lavado de CO₂ a par-
tir del gas de escape de la síntesis de metanol.

En el marco de la invención, la cesión de calor -
30 del gas de síntesis caliente a la mezcla de hidrocarbu-

1 ros y vapor de agua se lleva a cabo de preferencia me--
diante un tubo de forma ondulada o de espiral dispuesto
en el catalizador de craqueo.

5 Las ventajas logradas con la invención consisten en
especial en que se ha logrado reducir considerablemente
el consumo de calor por tonelada de metanol puro. El --
procedimiento según la invención trabaja de un modo óp-
timo y es muy económico. Los costos de inversión para -
una instalación de síntesis de metanol pudieron ser redu-
10 cidos considerablemente.

Por medio del procedimiento según la invención se
logró, por ejemplo, reducir el consumo de calor por to-
nelada de metanol producido desde los mejores valores -
hoy día conocidos, que están en alrededor de 7,65 millo-
15 nes de kcal/tonelada, a valores de hasta 7,2 millones -
de kcal/tonelada.

Por medio del procedimiento, una parte del calor -
de los gases calientes de craqueo que abandonan la zona
de reacción es cedido, a través de un tubo central dis-
20 puesto en el tubo de craqueo, a la mezcla empleada que
circula a través del catalizador. De este modo se redu-
ce grandemente el consumo de combustible del hogar infe-
rior para el horno tubular.

Por medio de la reducción de la temperatura de sa-
25 lida de los gases de craqueo desde la de 865°C empleada
hasta ahora hasta aproximadamente 650°C, se simplifican
considerablemente los problemas de materiales para los
tubos metálicos flexibles de salida, el colector de sa-
lida y las calderas de recuperación de calor a alta pre-
30 sión dispuestas a continuación.

1 En el caso de un empleo de hidrocarburos ligeros y
baseosos, por ejemplo de gas natural con un índice de -
carbono de 1,17 y un poder calorífico inferior de 9543
5 kcal/Nm³ (Nm³ = metros cúbicos medidos en condiciones nor-
males), correspondiente a 1.015 BTU/SCF, hasta ahora la
oferta de calor estaba determinada por el consumo de --
combustible del hogar inferior en el horno tubular y -
el calor de escape resultante a partir de ello en el -
gas de combustión y en el gas de craqueo, así como del
10 vapor obtenido en la síntesis. Puesto que el consumo de
calor del horno tubular no se pudo disminuir, una peque-
ña parte de la energía incorporada tenía que ser expor-
tada como vapor o como energía eléctrica. Con el nuevo
sistema y con la reducción ligada al mismo de combusti-
15 ble del consumo del hogar inferior para el horno tubular,
puede ser prácticamente equilibrado el balance de ener-
gía de la obtención de metanol.

La invención está descrita más detalladamente en -
los siguientes ejemplos de realización:

20

25

30

Ejemplo 1:

798,7 Nm³ de gas natural con la composición

CO₂ 1,60 % en moles

N₂ 0,52 % en moles

CH₄ 85,93 % en moles

C₂H₆ 8,07 % en moles

C₃H₈ 2,72 % en moles

iC₄H₁₀ 0,30 % en moles

nC₄H₁₀ 0,59 % en moles

iC₅H₁₂ 0,11 % en moles

nC₅H₁₂ 0,10 % en moles

hidrocarburos C₆ 0,06 % en moles

son conducidos conjuntamente con 1721 kg de vapor de agua y una cantidad de 80 Nm³ de gas de purga procedente de la síntesis de metanol, con la composición

CO₂ 4,49 % en moles

CO 3,25 % en moles

H₂ 79,25 % en moles

CH₄ 12,13 % en moles

N₂ 0,39 % en moles

H₂O 0,02 % en moles

CH₃OH 0,47 % en moles

con una temperatura de 500°C, sobre un catalizador que contiene níquel, que se encuentra en tubos, allí se calienta a 865°C por calefacción desde el exterior; bajo una presión de 15 bares, y de este modo son craqueados para formar 3.463 Nm³ de gas de síntesis con la composi

1 ción.

	CO ₂	6,49 % en moles
	CO	16,92 % en moles
	H ₂	72,37 % en moles
5	CH ₄	4,10 % en moles
	N ₂	0,13 % en moles

en el que además de ello están contenidos 918 kg de vapor de agua no descompuesto. El calor que queda libre por el enfriamiento del gas de síntesis caliente y por la con--
 10 densación del vapor de agua residual es evacuado como si-
 que:

869.000 kcal para la generación de 1.877 kg de vapor de agua con una presión de 112 bares a partir de agua de -
 alimentación introducida con 250°C, 179.300 kcal para el
 15 calentamiento previo de la mezcla de 798,7 Nm³ de gas --
 natural y 80 Nm³ de gas de purga desde 25 a 400°C, - -
 374.300 kcal para el calentamiento de 3.670 kg de agua -
 de alimentación desde 105 a 207°C, 120.700 kcal son uti-
 20 lizadas para calentar 2.514 kg de agua de nueva aporta--
 ción y de condensados desde 42°C a 90°C, y el calor res-
 tante - 260.000 kcal - es evacuado en parte por enfria--
 miento con aire y en parte en presencia de agua de en--
 friamiento. El condensado de gas (vapor restante conden-
 sado) es separado del gas de síntesis con un contenido -
 25 de calor de 50.000 kcal.

El gas de síntesis enfriado es comprimido en un turbocon-
 presor desde 13,5 bares a 61 bares, mezclado con 12.044 Nm³
 de gas de circuito no reaccionado, calentado a alrededor
 de 230°C e introducido en un catalizador que contiene co-
 30 bro, dispuesto en tubos, en presencia del cual una parte

1 de los óxidos de carbono reacciona con hidrógeno, y se
 forman 1.000 kg de metanol, 134 kg de agua y aproximada
 mente 1,5 kg de dimetiléter, formiato de metilo, hidro-
 5 carburos, alcoholes superiores, así como trazas de otros
 compuestos orgánicos. Para la regulación de la reacción
 hexotérmica, los tubos llenos con catalizador están ro-
 deados con agua hirviendo, que está bajo una presión de
 40 bares, y la temperatura de la mezcla de metanol, agua,
 y gases de síntesis y de circuito no reaccionados, que
 10 abandona el catalizador, es constantemente de 256°C. Es
 ta mezcla es enfriada en contracorriente con la mezcla
 de gas de síntesis y de gas de circuito que circula en
 el reactor, en el que están alojados los tubos llenos -
 de catalizador, y adicionalmente por enfriamientos con
 15 aire y con agua a aproximadamente 35°C, condensándose -
 el metanol formado y otros componentes condensables. -
 Al efectuar la separación de las porciones líquidas que
 dan disueltos en el líquido 14,6 Nm³ de gas de disolu-
 ción con la composición

20	CO ₂	37,26 % en moles
	CO	3,64 % en moles
	H ₂	35,28 % en moles
	CH ₄	23,51 % en moles
	N ₂	0,31 % en moles

25 y llegan con aquél a la destilación de metanol, donde -
 son eliminados del metanol conjuntamente con los compo-
 nentes más fácilmente volátiles que el metanol, en par-
 te por reducción de la presión y en parte por separación
 con agotamiento.

30 La cantidad de vapor de agua evacuada con 40 bares

1 a partir del agua en ebullición del reactor es de 1.188
kg, y la aportación del agua de alimentación se realiza
a 207°C.

5 Para mantener dentro de ciertos límites, el conteni
do de gases inertes en el gas de circuito 1.123 Nm³ de
gas de purga con una composición como la indicada ante-
riormente, son retirados del gas de circuito, y el gas
de circuito restante, que tiene aún una presión de 57 -
bares, es comprimido en un turbocompresor a 61 bares y
10 mezclado con el gas de síntesis de nueva aportación.

Para la calefacción de los tubos de craqueo del -
horno tubular, llenos con catalizador que contiene níquel,
se utilizan predominantemente gas de purga -después de
retirada de los 80 Nm³ que son añadidos al gas natural -
15 y gas de disolución, así como la fracción más volátil -
procedente de la destilación de metanol. Estos tienen -
conjuntamente un poder calorífico de 3.410.000 kcal. Ade
más se queman 28,8 Nm³ de gas natural con un poder calo-
rífico de 274.900 kcal. La cantidad de aire de 4.000 -
20 Nm³, necesaria para la combustión, es calentada previa-
mente a 330°C. De los gases de combustión procedentes -
de la combustión son consumidas primero 2.334.000 kcal,
en parte para el calentamiento de la mezcla de gas natu-
ral/vapor de agua que circula a través de los tubos de
25 craqueo, en parte para la reacción de craqueo, y en par-
te para cubrir las pérdidas de calor del horno tubular.
4748 Nm³ de gas de combustión con la composición

30

1	CO ₂	5,2 % en moles
	O ₂	2,1 % en moles
	N ₂	68,2 % en moles
	H ₂ O	24,5 % en moles

5 abandonan el horno tubular con 980°C, y antes de que -
lleguen a la atmósfera con 150°C a través de la chime--
nea para gases de combustión, son enfriados del modo si
guiente:

265.500 kcal son consumidas para el calentamiento de la
10 mezcla de gas natural/vapor de agua desde aproximadamen
te 400 hasta 500°C, 493.200 kcal son consumidas para el
recalentamiento de 2.316 kg de vapor con 118 bares a -
500°C, y de 1.188 kg de vapor con 40 bares a 420°C, y -
183.000 kcal son utilizadas para la generación de 439 kg
15 de vapor con 112 bares a partir de agua de alimentación
a 250°C. Para el calentamiento de 3.670 kg de agua de -
alimentación desde 207 a 250°C son consumidas 189.000 -
kcal, y para el calentamiento de 4.000 Nm³ de aire de -
combustión desde 25 a 330°C son consumidas otras 420.000
20 kcal.

La suma de las cantidades de calor a evacuar a par
tir del gas de síntesis después de la salida desde el -
horno tubular hasta 35°C y a partir del gas de combus--
tión hasta 150°C, es de 3.413.300 kcal.

25 Están disponibles las siguientes cantidades de va
por de agua: 2.316 kg con 108 bares y 490°C, y 1.188 kg
con 37,5 bares y 420°C. El vapor a mayor presión es con
ducido a la turbina de propulsión del compresor de gas
de síntesis, y en una primera etapa su presión es redu-
cida a 22,5 bares con prestación de trabajo. Después se
30

1 retiran de la turbina 1.721 kg de vapor y son mezclados
como vapor de proceso al gas natural a craquear. Los -
restantes 595 kg son reducidos de presión hasta aproxi-
5 madamente 0,13 bares, y condensados después de la salida
de la segunda etapa de turbinas. Por el trabajo produci-
do en la reducción de presión se cubre el consumo de -
energía del compresor de gas de síntesis -276 kW -. El
vapor con 37,5 bares, calentado a 420°C - 1188 kg- se -
aprovecha como sigue:

10 Se reducen de presión a 5,7 bares 576 kg en la turbina
de propulsión del compresor del gas de circuito, 223 kg
en la turbina de propulsión de las bombas de agua de ali-
mentación, y 150 kg en la primera etapa de la turbina de
propulsión de un generador, los restantes 299 kg son re-
15 ducidos de presión a 0,13 bares en una primera etapa de
la turbina en el generador de corriente eléctrica, y a
continuación son condensados. De la cantidad de vapor -
reducido de presión a 5,7 bares, 82 kg son utilizados -
en parte por reducción de presión a 0,13 bares, para la
20 propulsión de las bombas para aceite de los compresores,
y en parte para pequeños consumidores los restantes 807
kg, que a 5,7 bares tienen aún una temperatura de apro-
ximadamente 265°C, son enfriados rápidamente con 43 kg
de agua de alimentación a 105°C hasta la temperatura de
25 vapor saturado, y quedan entonces a disposición 850 kg
para la destilación de metanol.

Por la reducción de presión con prestación de tra-
bajo en la turbina, se generan en los bornes del genera-
dor de corriente eléctrica 85 kW h. El consumo de los -
30 consumidores pequeños-ventiladores para gases de combus

1 tión y aire, ventiladores de los refrigeradores de aire,
bombas de condensación, y otros - es de 32 kWh y por -
consiguiente tienen que ser exportados 53 kWh.

5 El consumo de calor en forma de gas natural es de
7.896.830 kcal por tonelada de metanol puro.

Ejemplo 2:

10 Como en el ejemplo 1, 798,7 Nm³ de gas natural con la -
composición citada, conjuntamente con 1.721 kg de vapor
de agua y 80 Nm³ de gas de purga, son introducidos con
una temperatura de 500°C en los tubos de un horno tubu-
lar, llenos con un catalizador de craqueo que contiene
níquel, allí son calentados a 865°C y craqueados para -
formar 3.463 Nm³ de gas de síntesis. 918 kg de vapor de
agua quedan sin descomponer. A diferencia del ejemplo 1,
15 el gas de síntesis y el vapor de agua residual no son -
retirados de los tubos de craqueo con la temperatura fi-
nal de reacción de 865°C, sino que en lugar de ello, co-
mo se describe en la memoria de publicación P 1 901 758.4
de 13.8.1970, son conducidos a través de un tubo dispues-
to en el centro del tubo de craqueo, dentro del catali-
zador, en contracorriente con la mezcla de gas de natu-
ral/vapor de agua, y en tal caso calientan a ésta, ce-
diendo una parte de su calor sensible. El gas de sínte-
sis y el vapor residual salen de los tubos centrales de
20 los tubos de craqueo con 645°C, y son enfriados como si-
gue:

25 Retirada de 372.200 kcal para la generación de 933 kg -
de vapor de agua con 112 bares a partir de agua de ali-
mentación con 258°C, de 179.300 kcal para el calentamien-
to previo de la mezcla de 798,7 Nm³ de gas natural y -
30

1 80 Nm³ de gas de purga desde 25 a 400°C, de 273.800 -
kcal para el calentamiento de 2.140 kg de agua de ali-
mentación desde 135 a 250°C, y de 95.500 kcal para el
5 calentamiento de 3.189 kg de agua de alimentación desde
105 hasta 135°C. Otras 119.400 kcal son utilizadas para
el calentamiento de 2.488 kg de agua de nueva aportación
y de condensado desde 42°C a 90°C, y el calor restante
-230.000 kcal- es evacuado en parte por refrigeración -
con aire y en parte por refrigeración con agua.

10 La recuperación de metanol se realiza como en el -
ejemplo 1, únicamente es diferente la generación de va-
por de agua. En este ejemplo, el agua de alimentación -
es introducida en el reactor de síntesis sólo con 135°C,
y se genera sólo 1.041 kg de vapor de agua con 40 bares.

15 Para la calefacción del horno tubular que aloja los
tubos de craqueo se queman 950,3 Nm³ de gas de purga, -
con un poder calorífico total de 3.044.700 kcal, con -
3.297 Nm³ de aire calentado previamente a 350°C. De los
3.932 Nm³ de gases de combustión formados se ceden pri-
20 mero 2.010.000 kcal para el calentamiento de la mezcla
de gas natural/vapor de agua y para cubrir las pérdidas
externas de calor del horno tubular. Después el gas de
combustión abandona el horno tubular con 980°C. En una
cámara de combustión dispuesta fuera del horno tubular
25 se queman otros 107,8 Nm³ de gas de purga, así como el
gas de disolución y la fracción más volátil de la desti-
lación, con un poder calorífico total de 365.300 kcal,
con 403 Nm³ de aire calentado previamente a 350°C, y --
los gases de combustión resultantes a partir de ello son
30 mezclados con los procedentes del horno tubular. Los ga-

1 ses de combustión calientes son enfriados como sigue:
471.600 kcal son evacuadas para la generación de 1.207
kg de vapor con 112 bares a partir de agua de alimenta-
ción con 258°C, y 333.800 kcal son evacuadas para el re-
5 calentamiento de 2.140 kg de vapor a 112 bares, desde
la temperatura de vapor saturado hasta 500°C. Para el
calentamiento de la mezcla de 798,7 Nm³ de gas natural
y 80 Nm³ de gas de purga desde 400°C a 500°C, y de 1.721
kg de vapor de agua desde 275°C a 500°C, se consumen -
10 269.800 kcal, para el recalentamiento de 807 kg de vapor
con 40 bares a 450°C se consumen 333.800 kcal, y para -
el calentamiento de 3.700 Nm³ de aire a 350°C se consu-
men 388.500 kcal.

15 La suma de las cantidades de calor a evacuar del -
gas de síntesis después de la salida del horno tubular
hasta 35°C y del gas de combustión hasta 150°C, es de
3.067.100 kcal.

20 Están a disposición las siguientes cantidades de -
vapor de agua: 2140 kg con 108 bares y 500°C, 807 kg --
con 38 bares y 450°C, y 234 kg con 40 bares y la tempe-
ratura de vapor saturado. 1917 kg de vapor con 108 ba--
res y 500°C son introducidos en la turbina de propulsión
del compresor de gas de síntesis. 1487 kg son retirados
de la turbina con 22,5 bares y 290°C, mezclados con 234
25 kg de vapor saturado con 40 bares, y conducidos como va-
por de proceso conjuntamente con el gas natural sobre -
el catalizador de craqueo. 430 kg son reducidos de pre-
sión a 0,12 bares en una segunda etapa de turbina, y -
condensados después de la salida de la turbina. Los res-
30 tantes 223 kg del vapor con 108 bares son reducidos de

1 presión a 0,12 bares y condensados en la turbina de pro-
 pulsión de un generador de corriente eléctrica produciendo
 55 kWh de energía eléctrica. Toda la cantidad de va-
 5 vapor de 30 bares y 450°C es reducida de presión a 5,6
 bares en turbinas que propulsan los compresores de gas
 de circuito, las bombas para acoite de los compresores,
 las bombas de alimentación, así como los ventiladores -
 para gases de combustión y aire. El vapor que sale de -
 las turbinas -807 kg - es enfriado rápidamente junto --
 10 con 60 kg de alimentación con 105°C, con lo que se for-
 man 867 kg de vapor saturado. 850 kg son necesarios pa-
 ra la destilación de metanol y 17 kg para consumidores
 pequeños. Los consumidores pequeños de energía eléctri-
 ca -bombas para condensado, ventiladores de los refrige-
 15 radores de aire, y otros- necesitan en total 16 kWh, --
 por lo que tienen que ser exportados 39 kWh.

El consumo de calor por tonelada de metanol puro -
 es de 7.621.995 kcal como gas natural.

Ejemplo 3:

20 746,2 Nm³ de gas natural con la composición mencionada
 en el ejemplo 1, conjuntamente con 1.610 kg de vapor de
 agua y 59,4 Nm³ de un gas de CO₂ procedente del gas de
 purga de la síntesis de metanol, con la composición,

25	CO ₂	78,45 % en moles
	CO	1,63 % en moles
	H ₂	14,19 % en moles
	CH ₄	5,73 % en moles

son introducidos con una temperatura de 500°C en un ca-
 talizador de craqueo que contiene níquel, calentados a
 30 865°C y craqueados a 15 bares para formar 3.192 Nm³ de

1 gas de síntesis con la composición.

	CO ₂	7,25 % en moles
	CO	17,82 % en moles
	H ₂	70,97 % en moles
5	CH ₄	3,84 % en moles
	N ₂	0,12 % en moles

en el que están contenidos aún 881 kg de vapor de agua no descompuesto. Como se ha descrito en el ejemplo 2, el gas de síntesis caliente cede una parte de su calor a la mezcla gas natural/vapor de agua/CO₂ que circula a través del catalizador, y sale del horno tubular, en el que se encuentran los tubos de craqueo, con una temperatura de 645°C.

15 La evacuación posterior de calor se efectúa como sigue:

329.500 kcal son consumidas para la generación de 895 kg de vapor de agua a 112 bares a partir de agua de alimentación introducida a 270°C, y 161.000 kcal son consumidas para el calentamiento previo de 746,2 Nm³ de gas natural y 59,4 Nm³ de gas de CO₂ desde 25 a 400°C. Para el calentamiento de 1.739 kg de agua de alimentación desde 134 hasta 270°C se consumen 254.400 kcal, y para el calentamiento de 2.829 kg de agua de alimentación desde 105 hasta 134°C se consumen 85.000 kcal. 102.000 kcal son utilizadas para el calentamiento previo de 2.040 kg de agua de nueva aportación y de condensado desde 40 a 90°C, y 456.200 kcal son evacuados en parte por refrigeración con aire y en parte por refrigeración con agua. El gas de síntesis entra en los compresores de gas de síntesis con 35°C y 13,5 bares.

20

25

30

1 El gas de síntesis se mezcla con 11.173 Nm^3 de gas
 de circuito no reaccionado, se calienta a 230°C y es in-
 troducido en el catalizador que contiene cobro ya men-
 cionado, dando una parte de los óxidos de carbono forma
 5 con hidrógeno 1.000 kg de metanol, 138 kg de agua y $1,5$
 kg de otros productos. El calor de reacción es evacuado
 de modo prácticamente completo al agua hirviendo, que ro-
 dea los tubos que contienen el catalizador, generándose
 1.090 kg de vapor de agua con una presión de 40 bares .
 10 El agua de alimentación es introducida con 134°C . El gas
 de circuito no reaccionado es enfriado, como se ha des-
 crito en el ejemplo 1, y el metanol, el agua y los otros
 componentes condensables, de punto de ebullición infe-
 rior y superior al del metanol, son licuados y separados
 15 del gas de circuito, quedando disueltos en el líquido -
 $17,4 \text{ Nm}^3$ de gas con la composición

	CO_2	$43,05 \%$ en moles
	CO	$3,35 \%$ en moles
	H_2	$29,57 \%$ en moles
20	CH_4	$23,72 \%$ en moles
	N_2	$0,31 \%$ en moles

que son eliminados del metanol posteriormente en la des-
 tilación de metanol, al mismo tiempo que las fracciones
 más volátiles. Después de separación del metanol, son -
 25 retirados del gas del circuito $850,7 \text{ Nm}^3$ de gas de purga,
 que tiene la siguiente composición:

30

1	CO ₂	5,66 % en moles
	CO	3,46 % en moles
	H ₂	76,35 % en moles
	CH ₄	13,70 % en moles
5	N ₂	0,44 % en moles
	H ₂ O	0,02 % en moles
	CH ₃ OH	0,37 % en moles

Este gas de purga es enfriado a -30°C en un cambiador de calor, e introducido bajo una presión de 56 bares - en una columna de lavado, donde es lavado en contracorriente con metanol con -36°C. Adicionalmente a la carga previa del metanol de lavado son absorbidos 59,5 Nm³ de gas con la composición

15	CO ₂	78,45 % en moles
	CO	1,63 % en moles
	H ₂	14,19 % en moles
	CH ₄	5,73 % en moles

En una segunda columna este "gas de CO₂" es recuperado del metanol por reducción de la presión de éste hasta - 0,35 bares a -36°C, e introducido en la síntesis conjuntamente con gas natural y vapor de agua. El metanol regenerado de este modo sirve después como metanol de lavado en la primera columna de absorción. El gas de purga residual no absorbido - 787,9 Nm³ - que sale de la columna de lavado con -35°C, con la composición

25	CO ₂	0,19 % en moles
	CO	3,61 % en moles
	H ₂	81,37 % en moles
	CH ₄	14,36 % en moles
30	N ₂	0,47 % en moles

1 es primero calentado a 3°C en contracorriente con el gas
que entra en la columna de lavado, y a continuación es
reducido de presión a 10 atmósferas absolutas con pres-
tación de trabajo en una turbina. De este modo se enfría
5 a -79°C . De un generador de corriente eléctrica propul-
sado por la turbina se obtienen 23,4 kWh. Después de sa-
lir desde la turbina, el gas es calentado a -35°C en -
contracorriente con el gas que entra en la columna de -
lavado (éste es enfriado en tal caso a -30°C). En la -
10 destilación de metanol, este gas frío es utilizado para
la condensación del metanol puro, calentándose en tal -
caso a 12°C , y a continuación es utilizado para la com-
bustión en el hogar inferior del horno tubular.

Para la combustión en el horno tubular son quemados
15 $787,9 \text{ Nm}^3$ de gas de purga residual, $17,4 \text{ Nm}^3$ de gas de
disolución, la fracción más volátil resultante en la -
destilación, y $15,4 \text{ Nm}^3$ de gas natural, con un poder ca-
lorífico total de 2.875.800 kcal, conjuntamente con -
 3.343 Nm^3 de aire a 350°C . Los gases de combustión - -
20 -3.909 Nm^3 - ceden 1.856.000 kcal para el calentamiento
de la mezcla de gas natural, gas de CO_2 y vapor de agua
a 865°C , para la reacción endotérmica de craqueo, y pa-
ra cubrir las pérdidas de calor del horno tubular, y sa-
len de éste luego con una temperatura de 980°C . En el -
25 canal para gases de combustión se queman después otros
 $10,7 \text{ Nm}^3$ de gas natural con 124 Nm^3 de aire para formar
 138 Nm^3 de gas de combustión, y se mezclan con el gas -
de combustión que sale del horno de craqueo. Están a -
disposición entonces 4.047 Nm^3 de gas de combustión con
30 un contenido de calor de 1.507.200 kcal.

1 El enfriamiento de los gases de combustión se efectúa del modo siguiente:

316.500 kcal son consumidas para la generación de 843 -
kg de vapor de agua con 112 bares a partir de agua de
5 alimentación de 270°C, 243.100 kcal son consumidas para
el calentamiento de la mezcla de gas natural y de gas de
CO₂ desde 400°C a 500°C, y de 1.610 kg de vapor de agua
desde 288°C a 500°C, 276.700 kcal son consumidas para -
el recalentamiento de 1.739 kg de vapor con 112 bares a
10 500°C, y 104.600 kcal son consumidas para el recalentamiento
de 807 kg de vapor con 40 bares a 450°C. Otras
364.000 kcal son consumidas para el calentamiento del -
aire de combustión desde la temperatura ambiente hasta
350°C, y 202.300 kcal se pierden con el gas de combus-
15 tión caliente a 150°C, a través de la chimenea.

La suma de las cantidades de calor a evacuar desde
el gas de síntesis, después de salir del horno tubular
hasta 35°C, y desde el gas de combustión hasta 150°C, es
de 2.693.000 kcal.

20 Estan a disposición las siguientes cantidades de -
vapor de agua:
1.739 kg de 108 bares y 500°C, 807 kg de 38 bares y 450°C,
y 283 kg de 40 bares como vapor saturado. El vapor de -
108 bares y 500°C, es introducido en la turbina de pro-
25 pulsión del compresor del gas de síntesis, que tiene un
consumo de potencia de 254 kWh. 1.327 kg son reducidos
de presión a 22,5 bares, adoptando una temperatura de
290°C, son mezclados con 283 kg de vapor saturado de 40
bares e introducidos en el craqueo como vapor de proce-
30 so. Los restantes 412 kg de vapor de 108 bares son redu-

1 cidos de presión a 0,12 bares en una segunda etapa de -
 turbina y a continuación condensados. 807 kg de vapor -
 con 38 bares y a 450°C, son reducidos de presión a 5,6
 5 bares en las turbinas de propulsión del compresor de gas
 de circuito, de las bombas de alimentación, de las bom-
 bas para aceite del compresor, así como de los ventila-
 dores para gas de combustión y aire, proporcionando ellos
 la energía para la propulsión de estas máquinas. El va-
 por de escape, que resulta a 5,6 bares con una tempera-
 10 tura de 260°C, es enfriado rápidamente con 60 kg de agua
 de alimentación a 100°C para formar 867 kg de vapor sa-
 turado, de los que 850 kg son utilizados para la desti-
 lación de metanol y 17 kg para consumidores pequeños.

15 El consumo de energía de los consumidores peque-
 ños es, incluido el del compresor para 59,5 Nm³ de gas
 de CO₂ desde 0,3 a 23 bares, de 23 kWh, que es cubierto
 por la turbina de reducción de presión en el gas de pur-
 ga residual.

20 El consumo de calor por tonelada de metanol puro es
 de 7.369.600 kcal como gas natural.

Ejemplo 4:

25 658,4 Nm³ de gas natural, con la composición como en el
 ejemplo 1, se mezclan con 257,6 Nm³ de una mezcla gaseo-
 sa separada del gas de purga de la síntesis, en los su-
 cesivo denominada fracción C, con la composición

CO ₂	15,29 % en moles
CO	10,95 % en moles
H ₂	21,35 % en moles
CH ₄	50,31 % en moles
30 N ₂	2,10 % en moles

1 y con 14 Nm^3 de gas de disolución procedente de la destilación de metanol, con la composición

	CO_2	40,71 % en moles
	CO	3,57 % en moles
5	H_2	26,43 % en moles
	CH_4	28,57 % en moles
	N_2	0,72 % en moles

10 y con 1.421 kg de vapor de agua, y son craqueados como se ha descrito en el ejemplo 2, para formar 3.244 Nm^3 de gas de síntesis con la composición

	CO_2	6,23 % en moles
	CO	18,67 % en moles
	H_2	69,66 % en moles
	CH_4	5,23 % en moles
15	N_2	0,21 % en moles

20 En el gas de síntesis están contenidos aún 721 kg de vapor de agua residual. La temperatura final de la reacción es de 865°C . El gas de síntesis caliente cede 328.900 kcal a la mezcla de gas natural, vapor de agua y otros, que circula a través del catalizador de níquel, y sale del horno tubular con 645°C . El enfriamiento del gas de síntesis se efectúa como sigue:

25 323.500 kcal son consumidas para la obtención de 949 kg de vapor con 112 bares, 164.600 kcal son consumidas para el calentamiento previo de $658,4 \text{ Nm}^3$ de gas natural, -- $257,6 \text{ Nm}^3$ de fracción C y 14 Nm^3 de gas de disolución -- desde la temperatura ambiente a 400°C , 300.900 kcal son consumidas para el calentamiento de 1.628 kg de agua de alimentación desde 129 a 297°C , 65.500 kcal son consumidas para el calentamiento de 2.724 kg de agua de alimen-

30

1 tación desde 105 a 129°C, y 83.800 kcal son consumidas
 para el calentamiento previo de 1.709 kg de agua de nue-
 va aportación y de condensado desde 41 a 90°C. 314.900 -
 kcal son evacuadas en parte por aire y en parte por re-
 5 frigeración con agua, y 63.000 kcal son evacuadas con el
 condensado de gas, y el gas de síntesis llega al compres-
 sor de gas de síntesis con 35°C y 13,5 bares.

El gas de síntesis se mezcla con 11.354 Nm³ de gas
 de circuito, se calienta a 230°C y es conducido sobre el
 10 catalizador de cobre dispuesto en tubos. De este modo se
 forman 1.000 kg de metanol, 114 kg de agua y 1,5 kg de -
 los productos secundarios ya mencionados en el ejemplo 1.
 Por evacuación del calor de reacción al agua hirviendo -
 que rodea a los tubos de catalizador se forman 1.096 kg
 15 de vapor de agua con 40 bares. La introducción de agua
 de alimentación se realiza a 129°C. Después de enfriamien-
 to del gas de circuito no reaccionado, y de separación -
 por condensación de los productos formados, se retiran
 del circuito 930 Nm³ de gas de purga con la composición

20	CO ₂	5,30 % en moles
	CO	3,79 % en moles
	H ₂	72,35 % en moles
	CH ₄	17,42 % en moles
	N ₂	0,74 % en moles
25	H ₂ O	0,02 % en moles
	CH ₃ OH	0,38 % en moles

En el producto líquido están disueltos 18 Nm³ de gas con
 la composición

1	CO ₂	40,74 % en moles
	CO	3,49 % en moles
	H ₂	26,63 % en moles
	CH ₄	28,65 % en moles
5	N ₂	0,49 % en moles

de los que 14 Nm³ quedan libres por reducción de la presión del metanol a 5 bares. Los restantes 4 Nm³ se recuperan conjuntamente con la fracción más volátil en la destilación de metanol.

10 De los 930 Nm³ de gas de purga se derivan 190 Nm³. 740 Nm³ son introducidos en una instalación de adsorción por oscilación de presión, donde son separados de modo conocido 482,4 Nm³ de hidrógeno. Esto es mezclado con los 190 Nm³ de gas de purga anteriormente retirados, esta mezcla es calentada a 220°C en contracorriente con el gas de circuito que sale del reactor de síntesis, y luego su presión es reducida desde 55 bares a 2 bares en una turbina, saliendo de ella con 17°C. Un generador de corriente eléctrica acoplado con la turbina entrega 54,2 kWh. El hidrógeno queda a disposición para la combustión en el horno tubular.

15 El gas adsorbido desde el gas de purga y desorbido por reducción de la presión, la fracción C, en una cantidad de 257,6 Nm³, con la composición descrita anteriormente, es comprimido desde 1,03 bares, la presión de desorción, conjuntamente con 14 Nm³ de gas de disolución, a 21 atmósferas absolutas, y añadido al gas natural de proceso.

25 Para la combustión en el horno tubular que aloja los tubos de craqueo se utilizan:

30

1 La mezcla de 482,4 Nm³ de hidrógeno, 190 Nm³ de gas de
purga, 4 Nm³ de gas de disolución, la fracción más vola-
til de la destilación de metanol, y 92,6 Nm³ de gas na-
tural, con un poder calorífico total de 2.860.000 kcal.
5 La combustión se realiza con 3.214 Nm³ de aire a 350°C
para formar 3.755 Nm³ de gas de combustión. Para el ca-
lentamiento de la mezcla de gas/vapor que circula a tra-
vés del catalizador, para la reacción endotérmica de cra-
queo, así como para cubrir las pérdidas de calor del hor-
no tubular, se utilizan 1.823 kcal, el gas de combustión
10 sale del horno tubular con 980°C. El enfriamiento se rea-
liza del modo siguiente:
231.400 kcal son consumidas para la generación de 679 kg
de vapor a 112 bares a partir de agua de alimentación de
15 297°C, 195.400 kcal son consumidas para el recalentamien-
to de la mezcla de gas natural, fracción C y vapor de -
agua a 500°C, 259.200 kcal son consumidas para el reca-
lentamiento de 1.628 kg de vapor de 112 bares a 500°C,
105.000 kcal son consumidas para el recalentamiento de
20 810 kg de vapor de 40 bares a 450°C, y 332.000 kcal son
consumidas para el calentamiento de 3.214 Nm³ de aire -
desde la temperatura ambiente a 350°C. 187.800 kcal son
evacuadas a la atmósfera por el gas de combustión a 150°C.
La suma de las cantidades de calor a evacuar desde
25 el gas de síntesis después de salir del horno tubular -
hasta 35°C, y desde el gas de combustión hasta 150°C, -
es de 2.440.200 kcal.
Se encuentran a disposición de vapor de agua:
1628 kg de 108 bares y 500°C, 810 kg de 38 bares y 450°C,
30 y 266 kg de 40 bares como vapor saturado.

1 1135 kg del vapor de 108 bares son reducidos de presión
a 22,5 bares en la primera etapa de la turbina de pro-
pulsión del compresor de gas de síntesis, adquiriendo una
temperatura de 290°C, son mezclados con 266 kg de vapor
5 saturado de 40 bares, y utilizados como vapor de proceso.
493 kg son reducidos de presión a 0,12 bares en la segun-
da etapa de turbina y a continuación condensados. La tur-
bina produce 258,5 kWh. 810 kg de vapor con 38 bares y
450°C son reducidos de presión a 5,6 bares en las turbi-
10 nas de propulsión del compresor de gas de circuito, de
las bombas de alimentación, de las bombas de aceite para
el compresor y de los ventiladores para gas de combustión
y aire, y proporcionan de este modo la energía para la
propulsión de estas máquinas.

15 El vapor de escape de 260°C es enfriado rápidamen-
te con 60 kg de agua de alimentación a 105°C, a la tem-
peratura de vapor saturado. De los 870 kg de vapor satu-
rado, 850 son consumidos para la destilación de metanol
y 20 kg para consumidores pequeños. El consumo de energía
20 de los consumidores pequeños es de 15,5 kWh, y el del --
compresor para la fracción C y el gas de disolución es --
de 38,7 kWh. Por el generador de corriente eléctrica que
es propulsado por la turbina de reducción de presión en
la mezcla de hidrógeno y gas de purga se producen corres-
25 pondientes 54,2 kWh. Naturalmente, el compresor para la
fracción C puede también ser acoplado directamente con
la turbina de reducción de presión, y en cuyo otro extre-
mo de árbol puede acoplarse un generador de corriente -
eléctrica que entonces sólo tiene que proporcionar 15,5
30 kWh, para cubrir el consumo de energía de los consumido-

1 ros pequeños restantes.

 El consumo de calor por cada tonelada de metanol pu-
ro es de 7.167.270 kcal/tonelada.

5

REIVINDICACIONES

10

 Los puntos de invención propia y nueva, que se pre-
sentan 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:

15 1ª.- Procedimiento para la preparación de metanol a
partir de hidrocarburos gaseosos, cuya proporción carbo-
no/hidrógeno es inferior a la necesaria estequiométrica-
mente para la obtención de metanol, por craqueo catalíti-
co de estos hidrocarburos con adición de vapor de agua,
20 a temperaturas de 830 a 930°C y presiones de 5 a 30 ba-
res, para formar un gas de síntesis que contiene esen-
cialmente hidrógeno y óxidos de carbono, y subsiguiente
25 síntesis catalítica de hidrógeno con óxidos de carbono
para formar metanol, a temperaturas de 230 a 280°C -
y presiones de 30 a 150 bares, caracterizado porque, pa-
ra la disminución del consumo de calor/energía, referido
30 al metanol obtenido, una parte del calor necesario para

1 el craqueo catalítico de los hidrocarburos es cedido por
el gas de síntesis caliente a la mezcla de hidrocarburos
y vapor de agua que circula a través del catalizador de
craqueo.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado porque la cesión de calor se lleva a cabo -
en un margen de temperaturas entre una temperatura final
del gas de síntesis de como máximo 930°C y una temperatu
ra de entrada de la mezcla de hidrocarburos y vapor de
10 agua de como mínimo 400°C.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y
2ª, caracterizado porque a partir del gas de escape de -
la síntesis de metanol se retira por lavado CO₂, se le -
separa del agente de lavado, se añade a los hidrocarbu--
15 ros antes del craqueo, y por la mejora de la proporción
carbono/hidrógeno ligada con ello se da lugar a una re-
ducción del consumo de calor/energía, referido al meta-
nol obtenido.

4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivin
20 dicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque a partir del -
gas de escape de la síntesis de metanol se separan por
adsorción componentes gaseosos que contienen carbono, se
añaden a los hidrocarburos antes del craqueo, y de este
modo se da lugar a una reducción del consumo de calor/e-
25 nergía, referido al metanol obtenido.

5ª.- Procedimiento según una o varias de las reivin
dicaciones 1ª a 4ª precedentes, caracterizado porque se
utiliza metanol para la separación de CO₂ por lavado --
desde el gas de escape de la síntesis de metanol.

30 6ª.- Procedimiento según una o varias de las reivin

1 dicaciones 1ª a 5ª precedentes, caracterizado porque la
cesión de calor desde el gas de síntesis caliente a la
mezcla de hidrocarburos y vapor de agua se lleva a cabo
por un tubo en forma ondulada o de espiral dispuesto en
5 el catalizador de craqueo.

7ª.- "Procedimiento para la preparación de metanol".

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

10 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 30.DIC.1976

P.A.

15

Oscar de Elizaburu
Por Poder

20

25

30

ARS/.