



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CRONOLOGÍA Y DIFERENCIAS DE LA TECNOLOGÍA
DEL PROCESO INDUSTRIAL DEL METANOL”**

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
ABEL VELÁZQUEZ BETANCOURT**



MÉXICO, D.F.,

AÑO 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Isaías Alejandro Anaya y Durand

VOCAL: Profesor: José Antonio Ortiz Ramírez

SECRETARIO: Profesor: José Agustín Texta Mena

1er. SUPLENTE: Profesor: Manuel Miguel López Ramos

2° SUPLENTE: Profesor: Ezequiel Millán Velasco

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

HEMEROTECA Y BIBLIOTECA FACULTAD DE QUÍMICA, BIBLIOTECA CENTRAL DE CIUDAD UNIVERSITARIA, COYOACÁN, DISTRITO FEDERAL, MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

ISAÍAS ALEJANDRO ANAYA Y DURAND

SUSTENTANTE:

ABEL VELÁZQUEZ BETANCOURT

Dedicatorias

El presente trabajo significa el esfuerzo de muchos años de una mujer que dio todo por el sueño y anhelo de triunfo de un servidor. Nunca existirá nada para pagarte todo. A mi madre le agradezco las noches de desvelo a mi lado, los consejos de formación, por ser un ejemplo viviente de superación y por darme la vida. Jamás se me olvidara todos los sacrificios que hiciste para que esto pudiese cristalizarse. Te amo madre mia.

A mi padre le agradezco esos primeros años que convirtieron mi infancia en algo extraordinario, ahora ya no está, pero su influencia desde donde quiera que se encuentre, la he sentido y sentiré toda la vida...

A mis hermanos, Diego y Liliana por ser grandes compañeros en este camino, el peso de su apoyo y dirección fue, es y será invaluable.

A mi primo y amigo Alejandro V.B. por ser ese hermano mayor y que no dejó que me perdiera en la vorágine de este mundo.

A mi tíos, Hermelinda, Vicente, Martha y Enrique N. por creer en mi y brindar apoyo moral y económico, para seguir creciendo...

A toda la familia Betancourt Santamaría, a mis abuelos Diego y María Luisa por esos años que cuidaron y guiaron mis pasos. A mis tías y tíos, Teresa, Bulmaro, Diego, Salvador, Enrique, Rodrigo, María Luisa por su cariño y palabras de aliento en las diferentes etapas de mi vida. A mis primos Martha, Karla, Daniel, Enrique, Gustavo, Héctor, Martha Rebeca, Alejandro B, Alfonso, Vichita y todos, por demostrarme su cariño y compañía.

A mis tíos Néstor, Felipe, Griselda, Irais, Getzabel, Raúl, Abel H., Carlos y primos Velázquez por su cariño y buenos deseos. Y a mi abuela Consuelo con especial cariño.

A mis amigos y amigas Tania Raquel., Andrea, Violeta, Guadalupe A., Emilio, Antonio, Nadia, Miriam, Edgar A., Jaime V. y todos a los que alguna ocasión en la vida me ha permitido llamarle amigo, por su apoyo y compañía.

A mis suegros Eréndira y Alonso por sus palabras y deseos de aliento, a mis cuñados Víctor y Adriana. Y a la familia Pereyra Lay muchas gracias.

A mi compañera y amiga, por haber revivido la llama del amor y el deseo por seguir adelante, contigo encontré una nueva dimensión de circunstancias favorables y exquisitas que solo tú has logrado en mi persona. Gracias por amarme, apoyar y creer... te amo Eréndira.

Gracias

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	8
2. BREVE HISTORIA DEL METANOL.....	9
2.1 Propiedades físicas.....	10
2.2 Propiedades químicas.....	12
2.3 Termodinámica y cinética.....	13
2.4 Usos.....	15
2.5 Especificaciones.....	17
2.6 Salud y factores de riesgo.....	19
2.7 Explosión y control de fuego.....	19
2.8 Descripción general del proceso.....	20
3. METODOLOGIA.....	23
4. CAPITULO I.....	25
4.1 Cronología del desarrollo y estadísticas.....	25
4.1.1 Procesos Artesanales.....	25
4.1.2 Inicia la producción de masa (1923-1930).....	25
4.1.3 (1930-1950).....	28
4.1.4 (1959-1970).....	37
4.1.5 (1971-1990).....	43
4.1.6 (1990-1999).....	52
5. CAPITULO II	59
5.1 Cronología Tecnológica del metanol.....	59
5.1.1 Proceso Artesanal (1920).....	59

5.1.2	Procesos químicos de alta presión (1923-1968).....	61
5.1.3	Proceso de oxidación del gas natural de Mc. Carthy Chemical Co. (1949).....	62
5.1.4	Proceso Solvay Process Division (1951).....	65
5.1.5	Oxidación del Butano y Propano y Oxidación del gas natural Celanese Corp (1951).....	67
5.1.6	Proceso de alta presión Unión Rheinsische Braunkohle-AG Kraftstoff (UKW).....	69
5.1.7	Proceso via gas natural de Commercial Solvent Corp`s (1955).....	73
5.1.8	Proceso Foster Wheeler Corporation (1963).....	76
5.1.9	Proceso Metanol (Uhde)-Arthur G. Mckee and Company (1963).....	79
5.1.10	Proceso Metanol (Inventa-Vulcan) (1963).....	82
5.1.11	Proceso Metanol Gilder Corp (1965).....	84
5.2	Procesos de baja presión (1967-1969).....	87
5.2.1	Proceso ICI (1967).....	87
5.2.2	Proceso Lurgi de Baja Presión.....	100
5.2.3	Proceso Metanol ICI (1977).....	106
5.2.4	Proceso Metanol Lurgi (1977).....	108
5.2.5	Proceso metanol M.W. Kellogg Technology Co. (1997).....	110
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	112
7.	CONCLUSIONES.....	114

8. GLOSARIO.....	117
9. BIBLIOGRAFIA.....	118

1. INTRODUCCIÓN

El metanol es un compuesto que fue uno de los primeros en identificarse para aplicaciones diversas, y con el grado de evolución histórica que tuvo, la producción en masa apareció para cubrir la demanda del creciente mercado mundial a principios del siglo veinte.

La producción está íntimamente relacionada con los vaivenes del mercado de la materia prima, por diversas causas tiene épocas en las que producir es altamente costoso para los procesos establecidos en la reacción del rompimiento de la molécula del metano, ahora hay otras tecnologías, donde se pone en consideración fuentes alternativas para crear el metanol, solo que los costos de fabricación todavía no se comparan con el primero que se abordó.

La tecnología posee dos puntos de inflexión, uno se presentó cuando se comenzó a producir el metanol “crudo” en masa y desplazó al proceso artesanal y otro fue en el cambio de los procesos de alta presión en el metanol a los de baja presión, que fue la pauta que hizo que cambiase la producción, de ser un proceso de alto riesgo a uno de riesgo moderado y amigable con el medio ambiente.

La pretensión es generar un panorama tecnológico de un periodo histórico que comienza en los inicios de los años veinte y termina en 1999, contemplando cronológicamente la aparición de las plantas y los detalles asociados, estableciendo las similitudes y diferencias que prevalecen entre una y otra tecnología. La distinción de iniciar la búsqueda de información en el presente trabajo es para orientar su mejor manejo en las cuestiones de la investigación que se sustenta en datos obtenidos de libros, revistas y algunas patentes de extracción norteamericana, alemana, e inglesa, por lo que el perfil se basa en una concepción netamente occidental intercalada con información somera del desarrollo oriental. Iniciando con esto una fuente de consulta sencilla donde se puedan obtener informes de la mayoría de las tecnologías del metanol por orden de aparición para su análisis y exposición general de recursos.

2. BREVE HISTORIA DEL METANOL

El metanol se obtuvo por primera vez en 1661 por Sir Robert Boyle a través de la rectificación de vinagre crudo de madera sobre la leche de cal. Llamó al nuevo compuesto "adiaphorus lignorum spiritus". Justus Von Liebig (1803-1873) y JBA Dumas (1800-1884) de forma independiente determinaron la composición de metanol. El término "Metilo" se introdujo en la química en 1835 en la base de su trabajo.

De 1830-1923, el "alcohol de madera", era obtenido por la destilación seca de la madera, siendo la única importante fuente de metanol. Ya en 1913, A. MITTASCH y compañeros de trabajo en BASF produjeron con éxito los compuestos orgánicos que contienen oxígeno, incluyendo el metanol, a partir de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de óxido de hierro catalizador durante el trabajo de desarrolló en la síntesis de amoníaco. El paso decisivo a gran escala industrial en la producción de metanol fue hecho por M. Piar y compañeros de trabajo a principios de 1920, con el desarrollo de un catalizador con gran resistencia al azufre y estaba hecho de óxido de zinc y óxido de cromo. A finales de 1923, el proceso se había convertido desde el desarrollo a la fase de producción por etapas, en la fábrica de BASF. Los procesos basados en el trabajo anterior se realizaron a alta presión (25-35 MPa) y 320-450 ° C para 450 toneladas al día. La producción industrial de metanol durante más de 40 años se manejó en estas condiciones.

En la década de 1960, el proceso de alta presión se volvió obsoleto, ICI desarrolló una ruta para la síntesis del metanol en la que el gas de síntesis libre de azufre que contiene una alta proporción de dióxido de carbono se hizo reaccionar con catalizadores de alta selectividad de óxido de cobre. Este y otros procesos relacionados de baja presión se caracterizan por bastantes condiciones suaves de reacción (5 -10 MPa, 200 - 300 ° C).

Lurgi desarrolló en Alemania a principios de 1970, un catalizador similar y demostró que su proceso es rentable si se trabaja, en un reactor con fondo tubular calentado con vapor. El proceso de baja presión revolucionó la

industria, permitiendo más eficiencia energética y plantas rentables como estas se construyeron con capacidades de más de 2200 ton / día con la utilización de compresores centrífugos.

2.1 Propiedades Físicas

El metanol es un líquido incoloro, neutro, polar que es miscible con agua, alcoholes, esteres, y la mayoría de los disolventes orgánicos, es sólo ligeramente soluble en la grasa y el aceite. Debido a su polaridad, el metanol se disuelve muchas sustancias inorgánicas, en particular las sales.

Las propiedades más importantes son las siguientes:

DATO	VALOR
Densidad (101.3 kPa)	
A 0 °C	0.8100 g/cm ³
A 25 °C	0.78664 g/cm ³
A 50 °C	0.7637 g/cm ³
Presión crítica	8.097 MPa
Temperatura crítica	239.49 °C
Densidad crítica	0.2715 g/cm ³
Volumen crítico	117.9 cm ³ /mol
Compresibilidad crítica	0.224
Punto de fusión	-97.68 °C
Calor de fusión	100.3 kJ/kg
Temperatura en el punto triple	-97.56 °C
Presión en el punto triple	0.10768 Pa
Punto de vaporización	64.70 °C

Calor de vaporización (101.3 kPa)	1128.8 kJ/kg
Entalpia de formación estándar	
A 25 °C (101.3 kPa), gas	-200.94 kJ/mol
A 25 °C (101.3 kPa), líquido	-238.91 kJ/mol
Entalpia libre de formación	
A 25 °C (101.3 kPa), gas	-162.24 kJ/mol
A 25 °C (101.3 kPa), líquido	-166.64 kJ/mol
Entropía estándar	
A 25 °C (101.3 kPa), gas	239.88 J mol ⁻¹ K ⁻¹
A 25 °C (101.3 kPa), líquido	127.27 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Calor específico (Cp)	
A 25 °C (101.3 kPa), gas	44.06 J mol ⁻¹ K ⁻¹
A 25 °C (101.3 kPa), líquido	81.08 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Líquido	0.5513 mPa S
Vapor	9.68*10 ⁻³ mPa S
Conductividad térmica	
Líquido	190.16 mWm ⁻¹ K ⁻¹
Vapor	14.07 mWm ⁻¹ K ⁻¹
Conductividad eléctrica (25°C)	(2-7)*10 ⁻⁹ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Constante dieléctrica (25°C)	32.65
Momento dipolar	5.6706*10 ⁻³⁰

Índice de refracción

n_D^{20} 1.32840

n_D^{25} 1.32652

Tensión superficial en el aire (25°C) 22.10 mN/m

Punto Flash (DIN 51755) 6.5°C

Tanque abierto 15.6°C

Tanque cerrado 12.2°C

Limites explosivos en el aire 5.5-44 % vol

Temperatura de ignición (DIN 51794) 470°C

2.2 Propiedades químicas

El metanol es el más simple de los alcoholes alifáticos. Como un representante típico de esta clase de sustancias, su reactividad está determinada por el grupo funcional hidroxilo. Las reacciones del metanol se efectúan a través de desdoblamiento del enlace C - O o O - H y se caracterizan por la sustitución del - H o grupo-OH. En contraste con alcoholes superiores alifáticos, sin embargo, β -eliminación con la formación de un enlace múltiple no puede ocurrir.

Los pasos con mayor importancia en la reacción del metanol son:

- 1) Deshidrogenación y deshidrogenación oxidativa
- 2) Carbonilación
- 3) Esterificación con ácidos orgánicos o inorgánicos y ácido derivados
- 4) eterificación
- 5) adición de enlaces no saturados
- 6) la sustitución de los grupos hidroxilo

Estructura química del metanol

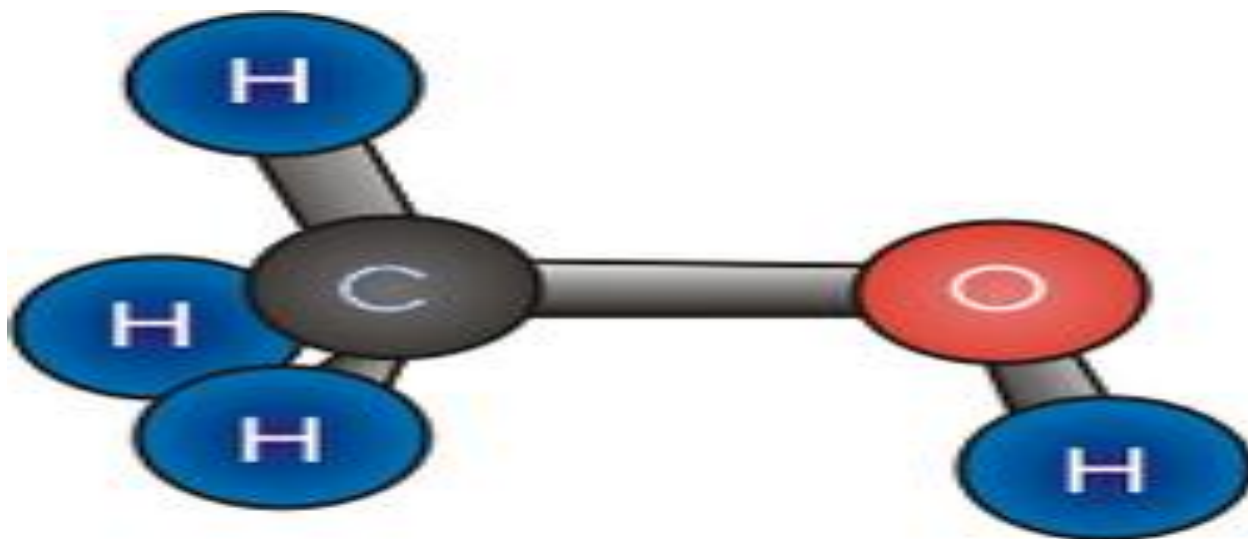


Figura 2.1 Fuente

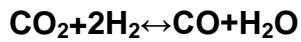
imagen(http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/Methanol_struktur.png)

2.3 Termodinámica y cinética

La formación de metanol a partir del gas síntesis puede ser descrito, por las siguientes reacciones equilibrio:



Las entalpías de reacción se determinan según las entalpías estándar de los reactivos y productos. Ambas reacciones son exotérmicas y las acompaña una disminución en el volumen. El metanol formado es favorecido por la creciente presión y la disminución de la temperatura, la conversión máxima está determinada por la composición de equilibrio. Además de las dos reacciones que forman el metanol, la reacción endotérmica de dióxido de carbono y de hidrógeno (Ec. 3, la inversa agua-gas cambio de reacción) también hay que tenerla en cuenta:



$$\Delta H_{300\text{K}} = -41.21 \text{ KJ/mol} \quad (3)$$

En aras de la simplicidad, las ecuaciones (1) y (3) pueden examinarse por los caminos de reacción dependiente. La conversión de dióxido de carbono en metanol (2), es el resultado general de las ecuaciones (1) y (3), y la constante de equilibrio puede ser K_2 descrito como $K_2 = K_1 * K_3$. Cuando el comportamiento no ideal de los gases se tiene en cuenta, las constantes de equilibrio se determinan de la siguiente forma:

$$K_1 = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2} = \frac{\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\varphi_{\text{CO}} \varphi_{\text{H}_2}^2} \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} = K_{\varphi 1} * K_{P1} \quad (4)$$

$$K_3 = \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}} = \frac{\varphi_{\text{CO}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}}{\varphi_{\text{CO}_2} \varphi_{\text{H}_2}} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} = K_{\varphi 3} * K_{P3} \quad (5)$$

Donde es f_i la fugacidad, φ_i coeficiente de la fugacidad, p_i la presión parcial del componente i -ésima. Una serie de formulaciones numéricas existen para el cálculo del equilibrio manteniendo temperatura constante K_1 y K_3 ; sus resultados son muy diferentes.

Las formulas binomiales de **CHEREDNICHENKO** (Ec. 6) y **Bisset** (Ec. 7) [39] son ejemplos:

$$K_1 = 9.740 \times 10^{-5} \exp \left(21.225 + \frac{9143.6}{T} - 7.492 \ln T + 4.076 \times 10^{-3} T - 7.161 \times 10^{-8} T^2 \right) \quad (6)$$

$$K_3 = \exp \left(13.148 - \frac{5639.5}{T} - 1.077 \ln T - 5.44 \times 10^{-4} T + 1.125 \times 10^{-7} T^2 + \frac{49170}{T^2} \right) \quad (7)$$

Los coeficientes de fugacidad pueden determinarse, asumiendo la solubilidad ideal para los componentes puros individuales, aunque también es posible calcularlo a partir de las ecuaciones adecuadas de Estado.

Las conversiones de equilibrio del monóxido de carbono y dióxido de carbono se muestran como una función de la presión y temperatura. Un gas de síntesis

formada por vapor reformado fue elegido como el gas de partida (CO 15 %vol, 9 % vol de CO₂, 73 % vol de H₂, y 3% en volumen de CH₄). Las ecuaciones (6) y (7) se utilizan para establecer la dependencia de la temperatura, y los coeficientes de fugacidad se determinan de acuerdo a la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. El signo negativo de la conversión de monóxido de carbono denota la formación de monóxido de carbono por la reversibilidad de la ecuación.

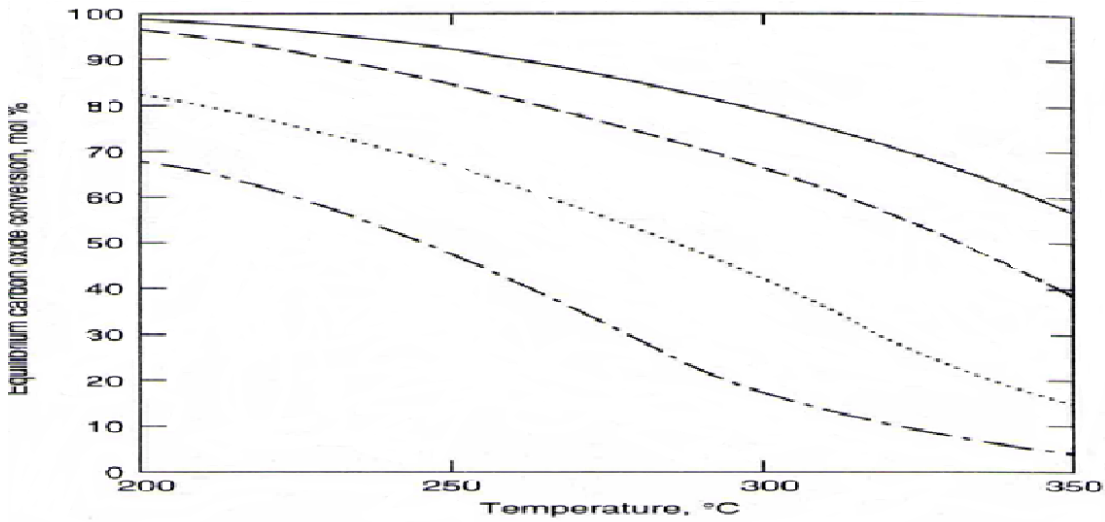


Figura 2.2

Conversión de equilibrio del dióxido de carbono basado en la composición de gas natural reformado con los valores de referencia mencionados al inicio de la página. Donde (—) es a 30 MPa, (----) está a 20 MPa, (.....) está a 10 MPa, (- . -) está a 5 MPa. Para convertir a atmósferas, multiplicar por 9.87 (fuente .Encyclopedia of Chemical Processing and Design John Mc ketta pag 300-318 Tomo 29 Ed. Dekken Estados Unidos, 1985 pag 302)

2.4 Usos

En 2005, el desglose de la utilización metanol total fue el siguiente, MTBE un 37%; formaldehído 23%, ácido acético el 12%; clorometano 6%; metacrilato de metilo 3%; metilamina 2%; tereftalato de dimetilo 2%; y otros, incluidos solventes, los éteres de glicolmetilo, anticongelantes y combustibles, el 15%.

A largo plazo, el metanol puede convertirse en una fuente de hidrógeno para pilas utilizado en transportación, la generación de energía estacionaria, y las aplicaciones energía de portátil. Muchas patentes recientes de Estados Unidos y las solicitudes de patentes implican celdas combustibles de metanol. Algunas

de las tecnologías patentadas para las celdas de metanol son: estructuras de ánodo; catalizadores; membranas ensambladas de celdas directas, y sensor de pérdidas para la optimización en una celda de concentración de metanol.

El formaldehído. A nivel mundial, la mayor cantidad de formaldehído se consume en la producción de resinas de urea-formaldehído, el principal uso se encuentran en productos de construcción, tales como el contrachapado y de partículas en general¹. La demanda de estas resinas, está fuertemente influenciada por la demanda de vivienda. En los Estados Unidos, la cuota de mercado más grande para el formaldehído está en la industria de la construcción. Sin embargo, un mercado de rápido crecimiento para el formaldehído se puede encontrar en la producción de productos químicos acetilénicos, que es impulsada por la demanda de 1,4-butanodiol y sus de productos posteriores, las fibras spandex.

Metil terbutil eter. El MTBE es utilizado como un aditivo de oxígeno para la gasolina. La producción de MTBE en los Estados Unidos ha aumentado debido a los requisitos de las enmiendas de 1990 de la ley de Aire Limpio, y ha superado al formaldehído como el mayor consumo interno de metanol. Las proyecciones para el uso de metanol son difíciles de estimar debido a las diferentes políticas y ambientales, y consideraciones que promueven el uso de combustibles más limpios para los motores de combustión interna.

Acido acético. La carbonilación del metanol se ha convertido en el proceso de elección para la producción de este alimento básico en la industria de la química orgánica, que es utilizado en la fabricación de fibras de acetato, anhídrido acético [108-24-7], y el ácido tereftálico, y también para la fermentación

Otros mercados. El uso de metanol en la producción de formaldehído, MTBE, y el ácido acético [64-19-7] representa aproximadamente dos tercios de la demanda mundial de metanol. El metanol se utiliza como materia prima para

¹ Amino resinas y plásticos

diversos productos químicos, tales como dimetil tereftalato (DMT) [120-61-6], metil metacrilato [80-62-6], metilaminas, y haluros de metilo. El interés en la producción de dimetil éter [115-10-6] a partir de metanol está creciendo como resultado de su uso como un sustituto de los clorofluorocarbonos como propulsor de aerosoles. El metanol usa como disolvente, como anticongelante en los oleoductos, y en la perforación como barro en los campos petroleros.

Aplicaciones directas de combustible de metanol no han crecido como se había previsto. Se utiliza en pequeñas cantidades en California y otros lugares, principalmente para la operación de la flota de vehículos. El uso en gran escala de metanol como combustible directamente no se prevé sino hasta el año 2020.

Usos futuros. Los usos más recientes para el metanol se pueden encontrar en el sector agrícola. Estudios de laboratorio se llevan a cabo cuando el metanol se rocía directamente en los cultivos para mejorar el crecimiento de las plantas. El metanol puede ser utilizado como un carbón base para la producción de proteína unicelular para su uso como alimento suplemento para animales. El proceso se ha demostrado comercialmente por ICI en sus instalaciones de Billingham, U.K. Sin embargo, la producción de esta proteína no es comercialmente prácticos en este momento, en comparación con las fuentes de proteínas más convencionales.

2.5 Especificaciones

El mercado del metanol envuelve una base local, sin ser un producto universal estándar. Las especificaciones federales en USA es la O-M-232, desarrollada por la administración general de servicios gubernamentales para la adquisición del metanol. Se convirtió en una norma frecuentemente aceptada. Esta especificación establece los requisitos para el grado A, destinados al uso de disolventes, y grado AA, destinado para el hidrógeno o en la generación de dióxido de carbono. Grado AA se diferencia de grado A principalmente contenido permisible en etanol, agua y acetona ASTM D1152 también ofrece un panorama de las especificaciones del metanol.

Parámetro	Grado A	Grado AA	ASTM D1152
% Pureza	99.85	99.85	99.85
Gravedad específica	0.7928	0.7928	0.17920-0.7930
Rango de destilación °C	1.0(incl. 64.6+/- 0.1)	1.0(incl.64.6+/- 0.1)	1.0(incl.64.6+/- 0.1)
Color(Pt-Co, max)	5	5	5
Olor	Característico No residual	Característico No residual	Característico No residual
Impurezas carbonizables (color, Pt-Co, max)	30	30	50
Apariencia	Claro No sedimentado	Claro No sedimentado	Claro No sedimentado
Contenidos no volátiles mg/100 ml, max	1	1	5
Tiempo de permanganato, min	30	30	50
Acetonas+aldehídos % en peso	0.003	0.003	
Acetona % peso		0.002	0.003
Etanol %peso		0.001	
Acidez %peso	0.003	0.003	0.003
Agua % peso	0.15	0.10	0.10
Miscibilidad en el agua	No turbia	No turbia	No turbia

Tabla 2.3 Fuente(Encyclopedia of Chemical Processing and Design John Mc ketta pag 300-318 Tomo 29 Ed. Dekken Estados Unidos, 1985 pag 312)

2.6 Salud y factores de riesgo

El metanol no está clasificado como carcinógeno, pero puede ser muy tóxico si se ingiere; de 100 a 250 ml puede ser mortal o resultar en ceguera. El principal efecto fisiológico es la acidosis resultante de la oxidación del metanol a ácido fórmico. El metanol es un irritante general a la piel y las membranas mucosas. El prolongado contacto de la piel con el vapor de metanol o líquido puede producir dermatitis. El vapor de Metanol puede causar irritación de ojos y vías respiratorias, náuseas, dolores de cabeza y mareos.

2.7 Explosión y control de fuego

La inflamabilidad de metanol y sus vapores representa un problema de seguridad potencial. El punto flash es de 12,2 ° C (en copa cerrada) y la temperatura de ignición 47 °C. El vapor de metanol es inflamable en concentraciones de 5.5-44% vol. La presión de vapor saturado a 20 °C es de 128 kPa; una mezcla de aire - metanol saturado es por lo tanto inflamable en un amplio rango de distribución de temperatura. El metanol se incluye en el grupo de ignición G1, clase 1 explosión (ExRL). En los locales y talleres en los que la presencia de vapor de metanol es probable, el equipo eléctrico deberá estar diseñado de acuerdo con a las normas pertinentes:

Directrices para la protección contra explosiones (ExRL)

Reglamento de aparatos eléctricos en áreas de explosión peligrosas (E1E x V)

DIN VDE 0165

DIN EN 50014-50020

El metanol anhidro puro tiene muy baja la conductividad eléctrica. Medidas para evitar la carga electrostática de deben ser adoptadas cuando se maneja y transporta metanol. El agua no es apta como un agente de extinción de incendios para grandes cantidades de metanol, ya que se forma una mezcla miscible con el compuesto, lo adecuado es usar espumas para abatir el incendio.

Una flama metanol es prácticamente invisible en luz del día, lo que complica la lucha contra los incendios. El metanol no produce hollín, aunque el formaldehído y el monóxido de carbono si lo hacen durante la combustión, cuando el oxígeno es insuficiente. Los respiradores por lo tanto deben ser usados cuando la lucha contra los incendios en áreas cerradas. Para combatir incendios. Convencionales de extinción de incendios agentes como el polvo, dióxido de carbono, o Halón puede ser utilizado para fuegos pequeños.

2.8 Descripción general del proceso

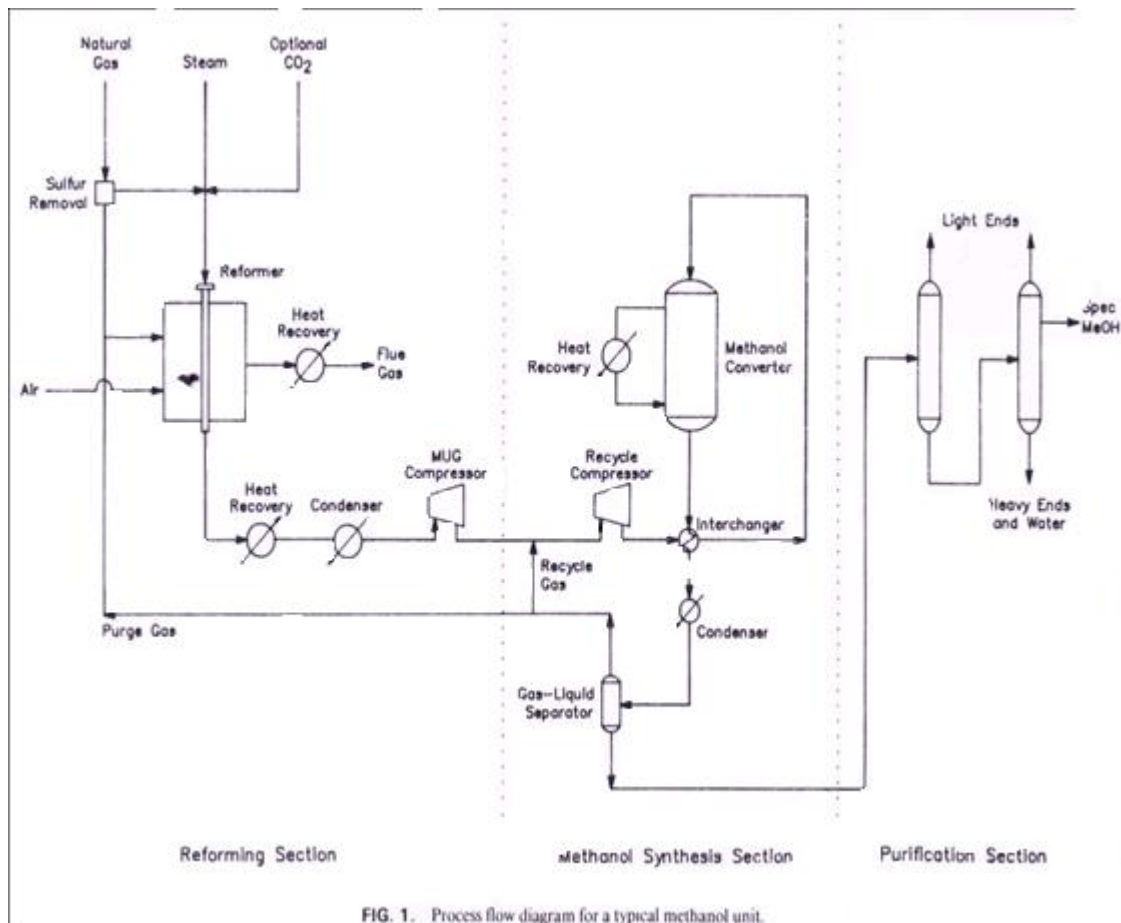


Figura 2.4 Fuente(Encyclopedia of Chemical Processing and Design John Mc ketta pag 300-318 Tomo 29 Ed. Dekken Estados Unidos, 1985 pag 307)

Esta reacción tiene lugar a una temperatura que oscila entre 300 y 400 °C, trabajando a presiones de entre 200 y 300 atm, en presencia de catalizadores como puede ser el ZnO .

El gas de la síntesis, el CO + H₂, se puede conseguir de diferentes maneras. Cuando la materia prima es el carbón, el gas de síntesis se consigue directamente de bajo tierra, al romperse los pozos de carbón a través de explosivos. El carbón encendido produce calor y carbono suficientes, produciéndose gas de síntesis. A este proceso de síntesis se le conoce como, proceso in situ.

Los procesos más utilizados a nivel industrial son los procesos de la firma Lurgi Corp e Imperial Chemical Industries Ltd, pudiendo utilizar cualquiera de las alimentaciones posibles, es decir, gas natural, hidrocarburos en estado líquido o carbón.

Los procesos de metanol en general tienen la misma secuencia en cuanto a la producción y sobresalen tres operaciones que encierra: la operación de reformación del gas, reacción y destilación, solo se delinea porque en general se explican los procesos del metanol en el transcurso del trabajo.

En la etapa de reformación tiene lugar la producción, diferenciada según el tipo de materia prima. Cuando la alimentación es de gas natural, se desulfura el gas antes alimentar el reactor. La mitad de la alimentación entra en el primer reactor que se encuentra alimentado con vapor de agua. Dentro de dicho reactor tiene lugar una oxidación parcial de gas natural. De dicha manera se consigue Hidrógeno, CO y CO₂, además de entorno a un 20% de CH₄, que se conoce como residual.

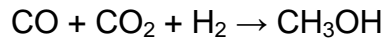
Gas natural + vapor de agua → CO + CO₂ + H₂

Esta reacción tiene lugar a 40 atm de presión y 780°C de temperatura.

El gas de síntesis junto con el metanol residual, salen del primer reactor, mezclándose con la otra mitad de la alimentación. La mezcla de gases entra en el segundo reactor que se encuentra alimentado por oxígeno, donde se produce la siguiente reacción, que tiene lugar a unos 950°C de temperatura:



En cuanto a la síntesis, el gas de síntesis sufre una compresión de entre 70 y 100 atmósferas, precalentándose, y posteriormente pasa a alimentar el reactor de síntesis de metanol.



El gas de metanol que sale del reactor, debe ser purificado, por lo cual, en primer lugar éste pasa por un intercambiador de calor que hace bajar su temperatura, consiguiendo que se condense el metanol. A través de un separador, se extrae el metanol, emitiéndose gases. El metanol cuando se encuentra en estado líquido sale del separador alimentando a una columna con vapor a bajas presiones. Finalmente de la torre de destilación saldrá el metanol en condiciones normales.

3. METODOLOGÍA

Una de las aristas del metanol mencionadas en la introducción consta de la importancia de este en el ámbito mundial, es uno de los compuestos más usados y estudiados a través de la historia.

Este trabajo consta de fuentes primarias y secundarias de información, se busca establecer cronológicamente los datos de aparición, desarrollo económico-tecnológico, datos logísticos y de utilidad práctica industrial del compuesto. Son artículos que van de 1923 al año 1999, derivado de que en este periodo se presentan los avances mas innovadores, haciendo una discriminación de tecnologías similares, está principalmente sustentado en dos revistas estadounidenses que se publican desde principios del siglo xx y siguen vigentes, y libros de procesos químicos para exponer en su mayor parte el progreso de esta comparación tecnológica.

La integración de los datos esta basado en el intento de conformar un manual que contenga una disposición simple en la información del metanol del siglo XX abarcando con mayor detalle los aspectos implicados en dos puntos neurálgicos de la historia:

1. La aparición de los procesos químicos industriales del metanol para conocer la implicación socio-histórico en el desplazamiento de la producción artesanal del mismo, en el sentido productivo y económico.
2. Una evaluación sustancial técnica-económica en la transición productiva del proceso de alta presión al de baja presión.

A partir de la premisa de las ideas anteriormente expuestas, la estructura a seguir estará dada por las generalidades que exhiben las características principales del compuesto, uso y descripción general del proceso de fabricación. En el capítulo uno se pretende establecer la cronología escueta de los hechos que motivaron el descubrimiento, la factibilidad económica que presentó el cambio de un proceso con presiones altas (300 atm) a otros que funcionaban con la mitad o con una relación, a veces, por debajo de esta

presión y la consecución natural de las variables que hicieron que este compuesto orgánico tenga un peso específico en casi todas las economías del orbe. En el capítulo dos se expone el progreso tecnológico real desde 1949, hasta 1997, haciendo especial énfasis en una explicación que abarcará la técnica de los cambios implementados por los licenciadores ICI y Lurgi en 1967-1971 acotando además que algunos textos se encuentran íntegros del texto original², en la parte correspondiente a las explicaciones del proceso en este capítulo.

Con esto se intenta exponer detalles interesantes que sean inherentes al proceso y esto se obtiene de enciclopedias y manuales como información que apunte el objetivo de conformar un documento que contenga un concepto informativo, fidedigno y objetivo.

² Traducción del sustentante

4. CAPITULO I

4.1 *Cronología del desarrollo y estadísticas*

4.1.1 **Procesos Artesanales**

Antes de la aparición de combustibles fósiles baratos, como el carbón, el petróleo y el gas natural, la destilación destructiva de la madera para obtener carbón de leña era una industria importante.

El gas que se produce en la carbonización de la madera se puede utilizar como combustible de pocas calorías. Del destilado de la pirolisis³ de la madera se pueden recuperar varios productos químicos orgánicos volátiles. El ácido acético, el alcohol metílico y la acetona se obtenían antes exclusivamente de la destilación de la madera, lo que condujo a que se designara al metanol con el nombre corriente de alcohol de madera. Además del alquitrán se aislaron diversas fracciones oleosas que se utilizaron para medicinas, ahumadores de carnes, desinfectantes y herbicidas.

4.1.2 **Inicia la producción en masa (1923-1930)**

La compañía Basf⁴ (1923) obtuvo un catalizador de óxido de zinc para obtener metanol sintético puro con vapor de agua a 400 °C y 1000 atm de presión. Poco después el 15 de mayo sintetizó metanol en una planta piloto a 300 atm de presión, era la misma presión que la compañía usaba en la síntesis de amoníaco. La producción a gran escala la inicia esta compañía en la planta de Leuna⁵, el primero de julio de ese mismo año, usando equipo de repuesto de la planta de amoníaco, encontró el método y así pudo reunir las especificaciones requeridas. Tres semanas más tarde en julio Basf, emitió la patente alemana 415,686 para la síntesis del metanol utilizando catalizadores de óxidos metálicos, particularmente de zinc y cromo, resistentes al envenenamiento por azufre.

³ El proceso de pirolisis consiste en la descomposición de la materia orgánica por la acción del calor y en ausencia de oxígeno

⁴ Basdiche Anilin-und Soda Fabrik (Badische anilina y la fábrica de soda)

⁵ ciudad en el distrito Saalekreis en Sajonia-Anhalt en Alemania oriental

En Estados Unidos la industria del metanol se encontraba en su infancia, el gobierno de ese país subvencionaba a las empresas nacionales para competir con los precios internacionales, que en ese entonces Alemania era el principal productor mundial. En los primeros meses de ese año el precio era de 47 centavos de dólar por galón.

Las importaciones continuaban, para esa época el congreso de los Estados Unidos analizaba la situación y a su vez implementaba algunas medidas para aminorar el embate alemán y así mejorar el precio en el mercado interno, la importancia de este producto era vital para el gobierno Estadounidense la demanda interna crecía pero presentaba una paradoja productiva debido al alto precio del insumo.

Las exportaciones alemanas (1925) contaban de 3410 toneladas en los primeros cinco meses contra la producción de 578 toneladas en Estados Unidos, 746 toneladas de la Gran Bretaña, 490 toneladas de Rusia y 469 toneladas en Suiza.

La diferencia estribaba en que el metanol provenía de dos fuentes distintas, del crudo y el refinado⁶.

El contraste en la producción entre 1925 y 1926 a partir del metanol refinado que era la principal fuente de producción creció a pasos agigantados. Las importaciones se redujeron considerablemente de un año a otro y tuvo repercusiones en un aumento del empleo en la industria química y también el precio por galón decreció de 12 a 18 centavos por galón en el mercado internacional.

⁶ En es época se le llamaba crudo al obtenido de la destilación de madera y refinado al obtenido vía industrial.

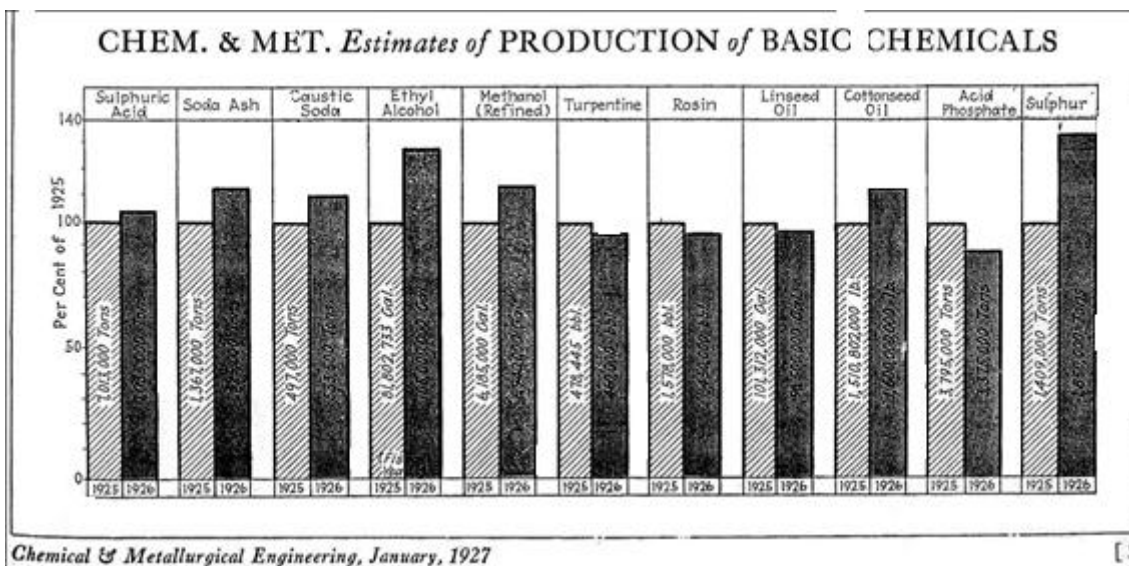


Tabla 4.1 estadísticas de la producción de químicos básicos en 1925-1926(fuente chemical and metallurgical engineering, (1927) set new records)

La comparación de producción frente a otros químicos que ya contaban con una “historia” de demanda fue un boom por parte del metanol.

La producción de metanol en Francia (1927) vio un resurgimiento con la puesta en operación de su planta en las minas de Lens al norte de ese país con la tecnología desarrollada por el químico francés Charles Henry al cual la sociedad francesa de catálisis le dio un alto crédito con la patente francesa 2158228, este proceso optimizaba en un 40% la velocidad de reacción contra los procesos existentes.

En ese mismo año la compañía Lazote Inc. En conjunto con una inversión de Dupont inicio operaciones con una planta en Belle W. Valley⁷ Estados Unidos tras 2 años de una intensiva investigación experimental desarrollaron un proceso totalmente norteamericano que revolucionó la producción de metanol a escalas comerciales nunca antes vistas, a partir de monóxido de carbono e hidrógeno con enormes presiones y altas temperaturas. Esta planta y la construcción de otras buscaban satisfacer la demanda de la industria estadounidense, con este hecho iniciaron su independencia de las importaciones alemanas y francesas que en este tiempo eran las potencias en este rubro.

⁷ Primera planta en los Estados Unidos

4.1.3 (1930-1950)

La principal fuente de obtención de metanol a finales de la década de los veinte y principios de los treinta era la vía destilación de alcohol madera. La crisis del 29 hizo que la industria presentara una baja mínima, pero el rápido incremento de la demanda de resinas sintéticas, por lo que era necesaria la construcción de plantas de metanol sintético a lo largo de los Estados Unidos. La calidad del producto era igual al metanol importado y el gobierno recomendaba que se utilizara el producido en el país.

YEAR	PRODUCTION <i>Tons</i>	IMPORTATION <i>Tons</i>
1929	283	2750
1930	416	1740
1931	77	2320
1932	56	2620
1933	700	3420
1934	1000	2370

Tabla 4.2 producción anual e importaciones en U.S.A 1929-1934 de metanol crudo y sintético (fuente industrial and engineering, february 24, 1934)

Las diferencias entre exportación e importación (1929) eran abismales y conforme pasaron algunos años, la inversión en las plantas se notó incrementando el volumen de producción.

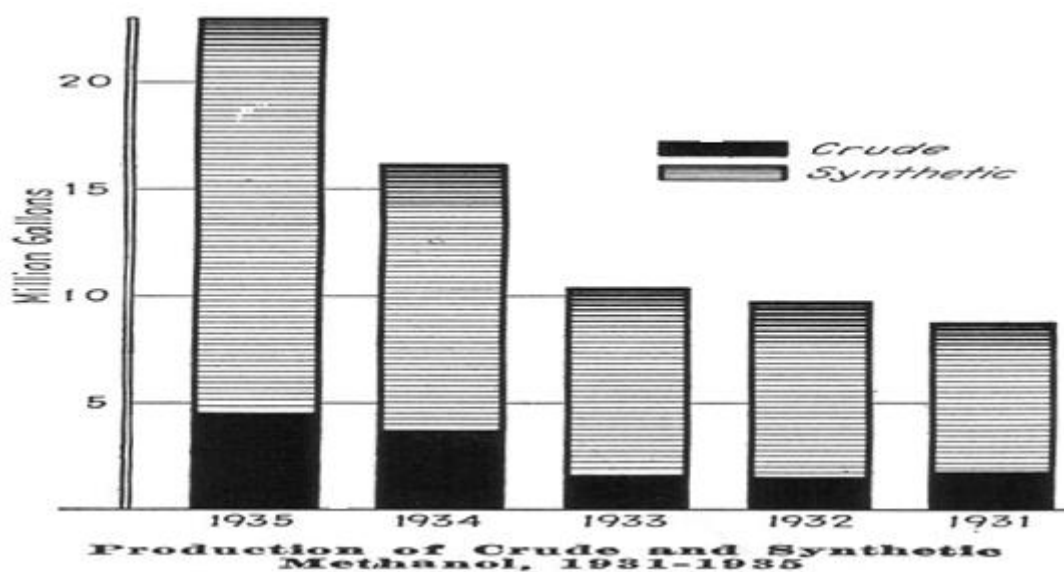


Tabla 4.2 diferencias de producción entre el metanol crudo y sintético (fuente Chemical and metalurgical engineering(1935) Vol 43 numero 2)

Aquí se puede aseverar que con el paso del tiempo desde 1923 cuando se lanzó oficialmente el proceso químico en plantas a gran escala, desplazó la producción artesanal, iniciando así la debacle frente a la nueva opción, presentada en la tabla anterior donde se ve la diferencia existente, ya que fue un recuento a nivel mundial.

El metanol experimentó una etapa de evaluación para su producción cuando el gobierno estadounidense decidió implantar la ley seca (1920-1933), se tenía que demostrar el uso que se le iba a dar para justificar su producción. El metanol sobrevivió a las vicisitudes de 1934 de una forma rentable, la separación del proceso de alcohol desnaturalizado debido a las políticas de prohibición y a la “liberación” nuevamente de la fórmula, esto hizo que la industria de la destilación de la madera volviese a reactivarse pero solo por un tiempo de vida corto.

En Japón (1934), se realizaron estudios con éxito en colaboración con el laboratorio de gas natural del gobierno general de Formosa⁸, de la síntesis del metanol a partir del metano contenido en el gas natural, afirmaron que derivado del análisis, los resultados del proceso en el laboratorio y las consideraciones económicas se determinó que la producción a escala comercial era rentable. Este hecho dio una luz de esperanza para utilizar debidamente los recursos de la isla. La principal función del proceso parecía ser mediante la oxidación del metano multietapas, donde uno de los productos intermediarios obtenidos es el metanol, se afirmó que por cada diez libras de metanol eran producidos mil pies cúbicos de gas natural. La explotación de gas natural en ese país era de veinte millones pies cúbicos en promedio diarios. El desarrollo de este recurso fue recibido con especial atención debido a la precaria situación de combustible que prevalecía en Japón en aquella época. Los siguientes dos años la demanda del producto se incrementó y tres compañías de las que no se tiene un registro confiable invirtieron en la construcción de dos plantas.

⁸ Taiwán en la actualidad

Los siguientes 2 años el metanol tuvo altibajos en su demanda, el precio se mantuvo con avances de 5 centavos de dólar por galón. El metanol crudo y sintético (1936) habían recuperado buena parte de su mercado dado que la crisis de 1929 había frenado su comercio, y también la expansión del mercado cambió la forma de producción tradicional a escalas comerciales mediante procesos industriales sustentables financiadas por el departamento del tesoro de Estados Unidos.

Production of Methanol

1937	Production (Gallons)	
	Crude	Synthetic
January	525,070	1,835,815
February	500,685	1,849,302
March	546,662	2,071,747
April	531,727	2,138,895
May	522,961	2,353,497
June	485,943	2,263,507
July	465,205	2,564,783
August	462,584	2,735,963
September	404,112	3,018,333
October	423,792	3,532,091
November	423,315	3,562,372
December	461,539	3,887,741
Total	5,753,595	31,814,046

Tabla 4.3 producción de metanol 1937(Fuente Chemical and metallurgical engineering(1938) vol45 numero2 pag 102)

La tabla 1.3.3 muestra el comportamiento de crecimiento en la producción en las plantas químicas y el comportamiento seguía en ascenso de un año a otro como se muestra en la siguiente tabla de comparación.

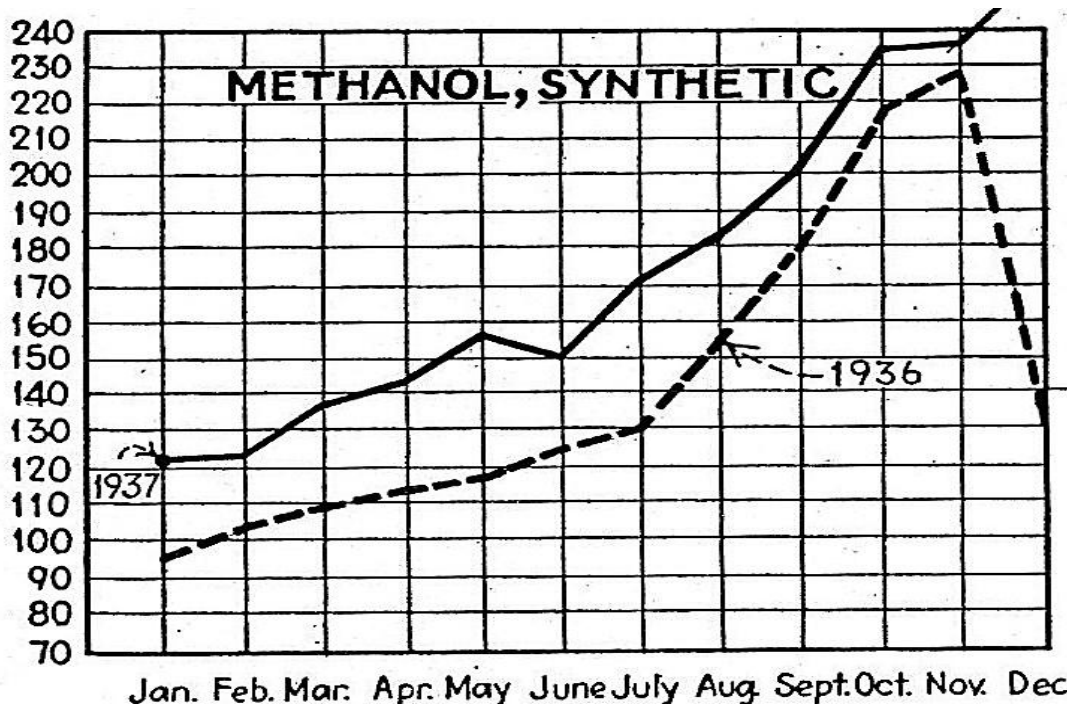


Tabla 4.4 cuadro comparativo de producción entre la producción de metanol vía industrialización (raya continua) y el metanol vía destilación de madera (raya discontinua) 1936-1937(fuente Chemical and metallurgical engineering(1938) vol 45 numero dos pag 103)

Ese año 1937 fue crucial derivado a que se presentó el mayor despegue de producción del metanol sintético frente a la producción vía destilación de madera, dejando esta industria al grado de la desaparición. Aquí es donde se presenta realmente la separación de una y otra antes de la gran guerra.

El buen comportamiento del metanol después de 1937 hizo que el precio se mantuviera en niveles estables. Al llegar la segunda guerra mundial (1939) la industria química del alcohol desnaturalizado sufrió la baja más drástica desde la crisis de 1929, pero el metanol fue el único compuesto que tuvo un efecto contrario, su demanda aumento casi en 8 millones de galones con respecto al año anterior y así sucesivamente siguió la bonanza. Los dirigentes industriales se percataron que los niveles de producción, dado este comportamiento aumentarían y las plantas existentes verían rebasada su capacidad solo con la demanda interna. La Gran Bretaña requería de una gran remesa de solventes y estos niveles de producción pusieron en jaque al mercado.

Durante el conflicto armado (1940), Alemania trató de establecer puentes comerciales con América del sur y negociar con algunos países europeos como España y Suiza, para que a través de sus embajadas se gestionara la

exportación de este insumo y así el gobierno nazi pudiese vaciar sus remanentes de producción y obtener ingresos manipulando un mercado cada vez mas inestable; para entonces la industria de destilación de madera solo aportaba el 11 por ciento de la producción mundial.

Production of Methanol		
	Production (gallons)	
	Synthetic	Crude ¹
1940		
January	3,452,677	457,271
February	3,782,402	446,815
March	3,462,946	506,937
April	3,486,233	441,888
May	3,408,517	436,883
June	3,426,100	425,578
July	3,851,669	390,004
August	3,787,794	407,764
September	3,548,808	365,786
October	4,408,026	463,165
November	4,439,905	467,976
December	3,913,370	483,953
Total	44,968,447	5,294,020
1939		
January	2,462,884	351,814
February	2,267,339	336,157
March	2,406,564	364,500
April	2,276,385	389,423
May	1,778,581	354,415
June	2,295,288	343,992
July	2,495,394	377,755
August	2,678,983	359,594
September	2,639,934	404,876
October	4,158,161	463,420
November	4,611,707	479,622
December	4,184,479	434,021
Total	34,255,699	4,659,589
1938		
January	2,896,894	458,347
February	2,290,609	408,930
March	2,343,828	432,800
April	1,975,999	314,664
May	1,860,400	330,875
June	1,629,570	293,091
July	1,449,607	309,219
August	1,897,847	281,988
September	1,929,655	303,225
October	2,294,532	335,380
November	2,617,979	344,328
December	2,844,249	357,249
Total	26,031,169	4,170,096

¹ The refined equivalent would be approximately 85 percent of the crude production.

Tabla 4.5 Producción mundial de metanol crudo y sintético periodo 1938-1940 (fuente Chemical and Metallurgical engineering (1941) february pag 102-2

Como sucede después de una guerra, los avances tecnológicos también

alcanzaron a la industria del petróleo al término de la segunda guerra mundial, los desarrollos rebasaron las expectativas el metano una de las materia primas del metanol tuvo excedentes increíbles, la industria química no excedía el 3 o 4 % de la producción petrolera.

Después de la segunda guerra el metanol se convirtió en una de las principales fuentes de la producción industrial, para esta época era obtenido como subproducto en las plantas de amonio y su rango de precios en 1945 estaba en 31 a 51 centavos por galón. El metanol jugaba un papel importante porque su oxidación permitía producir formaldehído y a su vez numerosos plásticos. En 1948 el metanol era uno de los productos con mayor poder de crecimiento, la producción era de 110 millones de galones, las expectativas para 1949 eran de 138 millones de galones por lo que Heyden con su planta que operaba en Morgantown esperaba producir 70 a 80 millones de galones ese año.

En 1948 y los principales productores en Estados Unidos eran:

Compañía y Localización	Método de producción	Materia Prima
Carbide and Carbon, Niágara Falls N.Y.	CO+H ₂	Coque
Carbide and Carbon S. Charleston W.Va.	CO+H ₂	Gas
Celanese Corp. Bishop, Texas	Oxidación del butano y propano	Gas
Cities Service Tallant Oklahoma	Oxidación de gas natural (CH ₄)	Gas
Comercial Solvents Peoria Illinois	CO+H ₂ o CO ₂ +H	Gas
Dupont Belle W. Va.	CO+H ₂	Coque

Tabla 4.6 productores en territorio estadounidense(Fuente chemical engineering(1948) January,pag 111)

La demanda aumentaba también debido al incremento de la necesidad de

formaldehido y el mercado para este producto estaba en boga. Por la demanda de plásticos.

El precio poseía tendencias considerables a la baja, las técnicas de producción habían mejorado por al cambio de carbón y coque por CO, esto se dio como avance tecnológico después de la gran guerra de 35 centavos por galón a 20-21 centavos.

Los costos de producción del metanol pueden variar dependiendo de los métodos empleados en la planta de producción. La siguiente es una estimación general para esa época y no es de una planta en particular

	\$ por galón
Gas natural	0.020
Otros materiales	0.003
Costos de operación	0.0035
Depreciación	0.080
Costos de producción	0.138
Precio de venta	0.320
Precio marginal	0.182
Impuestos federales	0.087
Ganancia neta	\$0.095

Tabla 4.7 Tasa de retorno producción de metanol. (Fuente Chemical Engineering (1950)June pag 286)

Este análisis está basado en una amortización simulada del 10% de 80 centavos anuales por el gas, en la tasa de retorno es del 11%. Otro factor considerable era como siempre la materia prima que presentaba contracciones en el mercado así como otros materiales.

Otros factores que determinaban la producción y por correspondencia la demanda, eran los usos y este era el perfil que presentaba después de la Segunda Guerra Mundial.

Usos	Por ciento
Formaldehido	40
Anticongelante	35
Metacrilatos	11
Usos como solvente	4
Farmacéuticos	2
Detergentes	1
Cloruro de metilo	2
Otros químicos	2
Misceláneos	3
Total	100

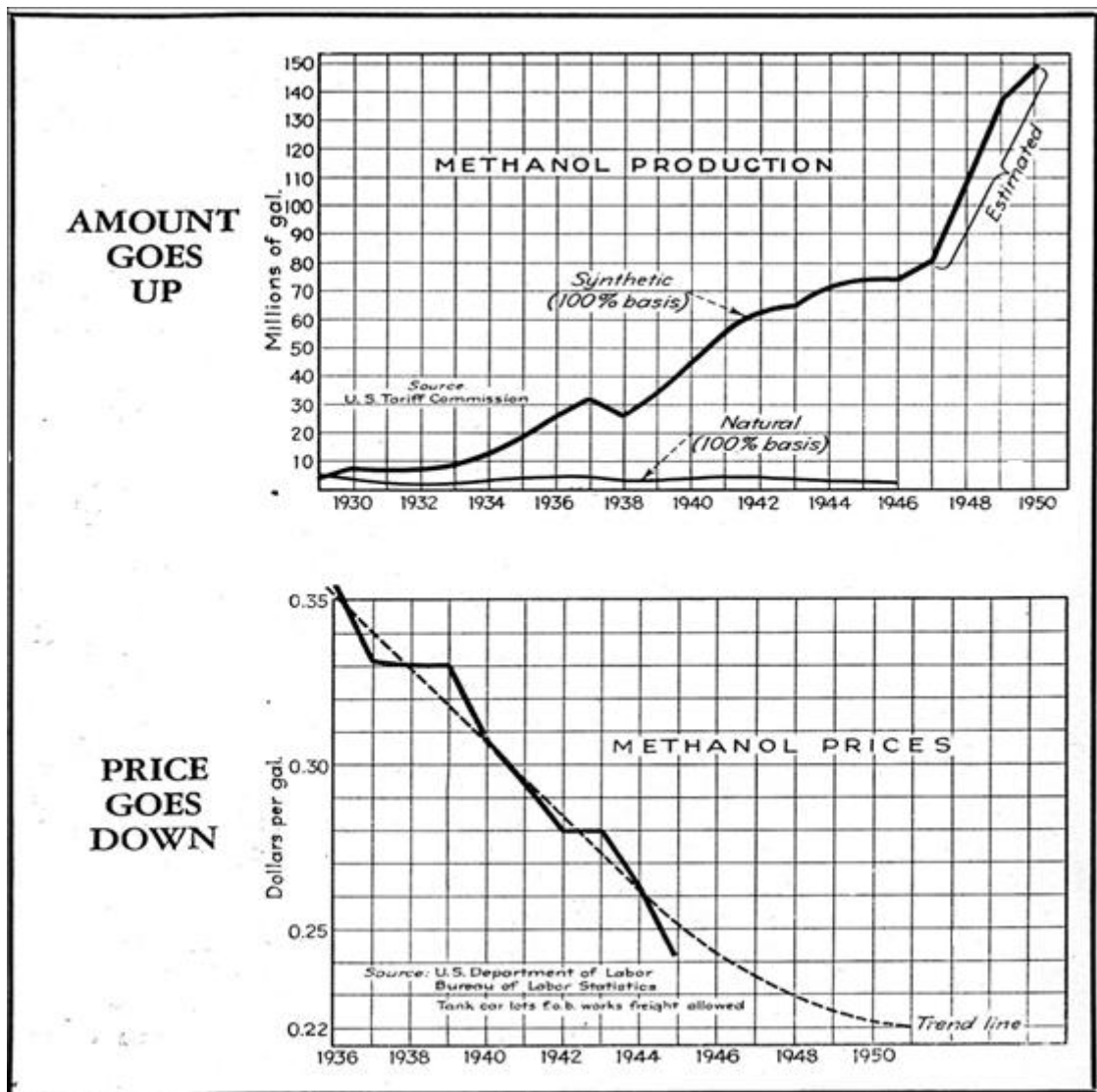
Tabla 4.8 usos del metanol (fuente chemical engineering(1950) june pag 287)

Para este tiempo el metanol estaba ya considerándose como combustible para motores también en la producción de pentariritol y hexamina cuestión que proyectaba el crecimiento del mercado de este insumo.

El metanol competía contra el alcohol etílico en el mercado de los anticongelantes donde según los precios fluctuantes de este, procedía si era requerido para su producción. Otro mercado era el de soluciones, pinturas y barnices en el que competía el mercado contra el isopropanol, etilenglicol y acetona respectivamente.

En el lapso entre 1940-1950 la producción primordialmente era en las plantas químicas, aquí cabe notar que ya en este tiempo la producción en masa química había eliminado a la producción del metanol por vías naturales, que fue de 2 millones de galones por año. El metanol sintético manufacturado fue de 55,847,000 galones, en 1945 fue de 74,300,000 galones por año, en 1948 la producción salto a 150,000,000 galones en 1949 las estadísticas fluctuación con una baja estimada entre 136,000,000 y 126,000,000 galones y en 1950 fue de 160,000,000 y las predicciones para 1953 eran de 200,000,000 de galones.

La gráfica presenta los resultados de la tendencia del segundo lustro de 1930 a 1947 y su aproximación a 1950, de aquí se desprende el comportamiento de la producción y los precios del mercado haciendo énfasis en la separación de la producción de metanol crudo y sintético.



W

Tabla 4.9 tendencia y estimación producción 1930-1950 y precios 1936-1950 (fuente chemical engineering(1948)January pag 111)

Celanese ya construía 2 nuevas unidades una en Edmonton Alberta y otra en Pampa Texas a finales de 1948.

4.1.4 (1950-1970)

Para 1951 la producción del metanol había aumentado un 70% respecto a 1940. La producción de alcohol por vías naturales se contrajo drásticamente y solo se destinó a la producción de anticongelantes. Aquí ya existía la disponibilidad de que en las plantas químicas de amoníaco y metanol la demanda fue principalmente en la industria del anticongelante y usos industriales como la producción de formaldehído y resinas fenólicas. En 1952 se encontraba en construcción una planta de metanol de la empresa Allied Chemical and Dye Corp en South Paint, Ohio reemplazaría a la ya existente y las expectativas eran grandes para arrancar la producción en el verano de 1953. Esta planta estaba contemplada para alternar la producción y obtener amoníaco para optimizar costos. La planta estaba destinada para producir más metanol obviamente y con esto aumentar la producción de formaldehído para etilenglicol.

La expansión de la planta de la empresa comercial Solvent Corpis en Sterlington. La innovó con sus nuevos implementos en el equipo y proceso y aumento de 15 millones de galones por año a 29 millones por la demanda de formaldehído.

Hercules Powder Corporation(1957) producía en su planta de metanol 700 ton/año en Lousiana. Ellos conectaron la corriente enganchando el flujo con una alta presión.

Este proceso fue desarrollado dado el inusual alcance de purificación del metanol crudo (92-93%) de la corriente de metanol crudo en el convertidor de gas de síntesis con simplificaciones subsecuentes en la purificación.

La ingeniería y construcción de la planta de Hercules fue llevada a cabo por Vulcan-Cincinnati licenciador exclusivo de este proceso. Inventa-Vulcan construyeron junto con Borden internacional una planta Cubatao, Brasil. Ellos tomaron el gas de síntesis de alimentación del gas natural, vapor reformado e ingeniería de reactores, previamente en el lugar con la oferta de Hercules para

producir. Entonces todo el metanol que se producía era enviado a la nueva planta de formaldehído (enero 1957) instalada en las cercanías aunque el metanol tiempo más tarde era ofrecido en el mercado. Era una cadena productiva de metanol-formaldehído-pentariritol con una planta de pentariritol que operó desde marzo de 1957.

Para 1958 Hércules completaba una planta de metanol que integraba el proceso de metanol para la conversión del gas natural a pentariritol (el metanol era materia prima de este compuesto) utilizando un nuevo catalizador que optimizaba la reacción.

En realidad esta década (1950-1960) fue significativa para la producción y también se comenzó con el desarrollo de las investigaciones, que habrían de escribir los avances tecnológicos que reinaron en la siguiente década con la aparición de los procesos de baja presión, para esta época, la destilación por vía natural estaba casi extinta en procesos industriales.

La planta planeada por Borden Chemical Co. Que arrancó en 1968 presentaba una serie de innovaciones y una capacidad de producción de 80 millones de galones al año. El primer anuncio de Borden en esta planta centrifugadora de metanol, es que operó sus compresores sobre los 5,000 psi presión que la compañía consideró óptimo porque los largos volúmenes de gas fueron procesados en el equipo estándar de alta presión que era usado en la planta. Para presiones arriba de 5000 psi el equipo debe ser especialmente fabricado. La nueva unidad fue construida adyacente con una producción existente de 80 millones de galones al año y la planta usó compresores recíprocos. Porque las 2 instalaciones eran operadas especialmente en una sola planta bajo control computarizado.

El inventario de alimentación para las unidades eran Acetileno (gas de salida) y gas natural. La computadora determinaba la composición del inventario de alimentación y tienen tiempo para medir también cada uno de los 2 compresores, ambos sirven para la sección de reformación y purificación.

Dupont en primera instancia realizó un estudio de factibilidad para una planta que se construyó en la costa del golfo y una capacidad alta de hasta 200 millones de galones por año⁹.

⁹ esta capacidad fue más amplia que todo lo que se produjo en los Estados Unidos en toda esa década

Borden demostró que sus predicciones al usar los compresores centrifugadores en la producción de metanol, aminoraron los costos a medio plazo, con esto Dupont estuvo satisfecho.

Great Britains Imperial Chemical Industries L.T.d.(ICI) aparentemente usaron compresores Centrifugadores en su planta de Metanol en Billingham, y la firma consideró con esto las operaciones computarizadas. De quienes su fuerza computacional fue usada tranquilamente bajo su abrigo. La instrumentación fue por the British afiliada de Foxboro Co. su nombre es Foxboro Yoxall LTd. Las plantas con capacidad de 33 millones galones al año, perdieron la mitad de esto tanto que los manufactureros de U.S. exigieron operar plantas económicas con centrifugado.

Otras 3 productoras cercanas a Borden y Dupont aumentaron su capacidad de metanol, Celanese Corp. Of America expandieron a Bishop Texas fácilmente de 25 millones a 75 millones de galones al año.

De 1950 a 1963 la producción de metanol en Estados Unidos mantuvo un patrón de crecimiento cercano al 7% anual, en contraste a otros ramos de la industria que su velocidad fue de 4.5%, la industria encontró (1963) el mismo nivel de crecimiento que el metanol, seguido por una baja tasa de retorno de 5% anual por el año de 1968, cuando las expectativas de producción alcanzaron 400 millones de galones por año.

Los líderes productores de metanol reunidos en New York (1968) presentaron la mayor innovación en la tecnología de la síntesis de metanol. Imperial Chemical Industries (Londres) tenía un nuevo proceso de baja presión. En una serie de sesiones técnicas patrocinadas por Power gas corp. (Lincenciador en U.S.), los productores tomaron el inventario total del proceso y esto permitió que cantidades pequeñas se vendieran e hicieron que trabajaran plantas económicas con capacidades pequeñas de 100 toneladas.

El corazón de estos nuevos procesos era ICI catalizador basado en cobre, este generaba grandes producciones de Metanol y permitía operar la planta a una presión de síntesis de 750 psi, en lugar de 4500 psi usados en plantas convencionales de alta presión.

La baja presión de síntesis necesitaba este equipo centrifugación que podía ser usado en la compresión del gas y expandirlo, los equipos de alta presión no son necesarios en la síntesis del gas.

La traducción en este substancial ahorro en la inversión inicial, permite que las plantas pequeñas operaran con bajos costos de producción, y se obtenían 800 toneladas al día en plantas de tamaño óptimo. ICI deja al margen algunas variables de los costos al ver su tabla de comparación de baja presión vs alta presión de operación, está todavía presente en altas capacidades, pero la diferencia son las perdidas.

Los compresores centrifugadores usados en el sistema puede ser manejados por las turbinas de vapor directamente acopladas y el calor en el vapor sobrecalentado es puesto en uso en la sección de destilación de la planta que significa muchos ahorros.

En adición, ICI señala que este calor es convertido en energía mecánica cercana al 10% hasta el final del proceso. La actual estructura de la energía de compresión requerida debe ser mucho menor que la técnica de alta presión, cerca de 170 kwh/ton de metanol en lugar de 430 kwh/ton que es comprobable con las composiciones del gas y la presión de succión.

Diferencias económicas entre el proceso de baja y alta presión para el metano hechas en 1968.

Planta	Proceso de baja presión		Proceso de alta presión		Proceso de alta presión	
Capacidad	150 ton/día		150 ton/día		800 ton/día	
Tipo de compresor	Centrifuga/turbina de vapor		Motor reciprocante		Centrifuga/turbina de vapor	
Materia prima	Gas natural	Nafta	Gas natural	Nafta	Gas natural	Nafta
Materia prima + combustible (mm BTU)	\$/ston	\$/ston	\$/ston	\$/ston	\$/ston	\$/ston
Energía (kwh)	32.9 11.52	33 16.5	33 11.55	31.8 15.9	38 13.3	37.2 18.6
Catalizador	1.71	1.93	0.24	0.24	0.46	0.46
Valor total de Energía y Catálisis	13.50	18.70	18.39	22.51	14.04	19.61

Precios con los que fueron usados para el cálculo la materia prima y alimentación.

Nafta 50 centavos de dólar/mm de BTU

Gas natural 35 centavos de dólar/mm de BTU

Energía 1 centavo de dólar/kwh

Tabla 4.9 cuadro comparativo entre los procesos de alta y baja presión(fuente chemical engineering(1968) February 12, pag 105-106)

En todo ese tiempo fue admitido que para 1000 ton día, la planta usara gas natural barato y (20 millones de BTU) ahí estribaba la pequeña diferencia entre los diseños económicos de alta y baja presión. Pero hasta entonces, el rápido progreso en la mejoría en ambas actividades y la vida del catalizador es largamente responsable entre revisión de los costos de operación mostrados en las columnas de la tabla 4.9.

Los datos de los nuevos costos están basados en la materia prima, combustible y la energía consumida en el periodo de 1967. Por que, la contribución del catalizador de síntesis a los costos de producción baja de \$1.85/ton metanol a 0.65/ton basado en estimaciones conservadoras de 2 años para la vida del catalizador.

Claramente la importancia del costo del catalizador en la relativa economía de la baja presión y el proceso de alta presión es pequeña. Al mismo tiempo, un considerable avance de acabado en el diseño de baja presión en las plantas de metanol usando gas natural de alimentación, ellos eran independientes del suministro de dióxido de carbono. Juntas, estas mejoras son influencias en las decisiones de las 2 compañías que usaban la ruta de baja presión para sus plantas donde la economía es mínimamente favorable.

En adición los primeros 2 años y medio la experiencia de operación con la planta Billingham tiene confirmada la incorporación seria en el proceso, con esta derivación es simple usar las bajas presiones y temperaturas, este factor de la materia prima dentro de la corriente tiene un efecto primordial en el proceso económico, la disponibilidad del 95% de la planta fue llevada a cabo por ICI.

Comparado con el proceso de alta presión, el manejo del proceso de baja presión adquiere bajos costos de operación y capital para las plantas de metanol de todos los tamaños. El mayor de los costos es el de almacenaje esto es una gran ventaja en el costo de operación. Es para los costos de capital, la ventaja expresada en dinero/ton de metanol naturalmente es arrojada en las plantas pequeñas. Porque la reducción en el costo de catalizador por tonelada de metanol, se deseaba que los procesos de baja presión fueran definitivamente una ventaja económica regular en el 1000 ton/día para el caso de gas barato como se proponía en la tabla 4.9 Una minuciosa comparación del proceso de baja presión y alta presión también permitió que se redujera en

5% el consumo de materia prima combustible durante la vida temprana del catalizador. El consumo presentado en la tabla 4.9-2 para el proceso de baja presión, aquí y en cualquier lugar normalmente se refiere a las condiciones de uso para el final de la vida del catalizador; esto se lleva a la práctica en las plantas de amoniaco. Desde el consumo para el proceso de alta presión no depende en mayor medida la edad del catalizador, de este modo se presenta en la figura del proceso de alta presión.

Operating costs for natural-gas-based methanol plants, in \$/ton—Table I					Operating costs for naphtha-based methanol plants, in \$/ton—Table II				
Plant Capacity	150 Short Tons/Day		800 Short Tons/Day		Plant Capacity	150 Short Tons/Day		800 Short Tons/Day	
	H P	L P	H P	L P		H P	L P	H P	L P
Natural-gas feed	4.6	4.0	4.6	4.0	Naphtha feed	12.32	11.00	12.32	11.00
Natural-gas fuel	2.3	2.4	2.9	2.4	Naphtha fuel	7.04	6.82	8.80	6.82
Electricity	6.75	0.50	0.50	0.50	Electricity	6.50	0.50	0.50	0.50
Boiler feed water	0.275	0.24	0.275	0.24	Boiler feed water	0.275	0.24	0.275	0.24
Cooling water	0.875	1.00	1.15	1.00	Cooling water	0.875	1.00	1.15	1.00
Synthesis catalyst	0.15	0.65	0.15	0.65	Synthesis catalyst	0.15	0.65	0.15	0.65
Other catalysts and chemicals	0.35	0.35	0.35	0.35	Other catalysts and chemicals	0.45	0.45	0.45	0.45
Total	15.30	9.14	9.93	9.14	Total	27.61	20.66	23.65	20.66
Saving		6.2		0.8	Saving		7.0		3.0

Unit costs		Unit costs	
Natural gas	20¢/million Btu.	Naphtha	\$22/short ton
Electricity	1¢/kwh.	Electricity	1¢/kwh.
Boiler feed water	95¢/1,000 U.S. gal.	Boiler feed water	95¢/1,000 U.S. gal.
Cooling water (circulating)	1.9¢/1,000 U.S. gal.	Cooling water (circulating)	1.9¢/1,000 U.S. gal.

CO₂ is assumed available at nil cost.

Tabla 4.10 Comparación económica entre el proceso de alta (1500 psi) y baja presión (900 psi) (fuente Chemical Engineering(1969) september 22 pag 155)

Para la ventaja en la tabla de consumo debe ser añadida una perdida contundente, sencilla y medible a las ventajas reales. Máquinas y convertidores simples, con bajos requerimientos de mantenimiento. Otra gran ventaja viable es el de las bajas presiones de vapor y la facilidad del manejo del catalizador. Este es un caso difícil para el proceso de baja presión en grandes plantas basadas en gas y es una muestra tardía, el caso es regular

fuertemente cuando el CO₂ está disponible.

Petróleos mexicanos (1969) inicia la producción de metanol en México bajo su tutela con la planta Metanol I ubicada en San Martín Texmelucan en el estado de Puebla, pretendiendo satisfacer la demanda interna, cuando la planta arrancó, el proceso de alta presión ya era obsoleto, sin embargo, los primeros proyectos de plantas de Metanol, se concretaron a escala industrial a inicios de los años 70'S.

La Imperial Chemical industries Ltd. (1970) Construyó la planta con mayor capacidad de producción en Europa cerca de los 310,000 ton/año, simplemente usando la versión modificada del proceso de baja presión de metanol basado en gas natural diseñado por ICI. La planta operaba óptimamente a 100 atmosferas (el proceso original a 50). La nueva versión incluyó el catalizador modificado de zinc-cobre-cromo el costo estimado de producción fue de 24 millones de dólares.

4.1.5 (1971-1990)

La Imperial Chemical Industries, Ltd. (ICI) (1967) dio a conocer un nuevo catalizador de cobre y una nueva baja presión (50 atm.). Desde entonces, varias empresas entraron en el mercado con catalizadores y tecnología para las plantas de metanol de baja presión, y casi todas han optado por esta vía para terminar la de alta presión (300 atm.) La primera planta de baja presión en los Estados Unidos(1971) estaba ubicada en Texas City, Texas el licenciador era Monsanto Co.'s. Georgia Pacific Co.'s (1972) construyó en Plaquemine, Luisiana una de 100 millones de galones al año y en Clear Lago, Texas con 200 millones de galones al año, siendo el constructor Celanese Corp.'s.

ICI (1972) utilizó el catalizador de cobre de tercera generación en la plantas de metanol que construyó en Billingham con 1200 millones de galones al año, que operaba con una presión intermedia de 100 atm y era una garantía en el ahorro en los costos de producción.

Haldor Topsoe (1972) instalado en Bedback Dinamarca, ofrecía la licencia en un proceso de presión intermedia (48 a 180 atm.) y una temperatura baja (440

a 520 °F). La firma danesa afirmaba que el desarrollo de esta tecnología había sido en conjunción con Japan Nihon Suiso Kogyo CO., compañía que tenía produciendo metanol desde 30 años atrás, ellos poseían nexos con Hercules Inc., en una planta que producía 800 toneladas al día.

Par entonces Japón estaba despuntando en tecnología de baja presión con otra compañía llamada Japan Gas-chemical Co. que desarrolló un proceso de síntesis de 150 atm aproximadamente y su capacidad era de 600 toneladas métricas al día. Esta compañía aseguraba que la presión intermedia permitía cierta optimización y acortaba los costos de producción.

Pero en la Republica Federal Alemana (RFA), Lurgi desarrollaba un proceso de baja presión (50 atm.), este no necesitaba moverse a 100 atm. Porque la optimización se encontraba en no usar el sistema conversión de enfriamiento sino otro concepto de baja presión. La compañía alemana colaboraba con Verba Chimie en una planta de 200,000 toneladas métricas al año en Gelsenkirchen, Alemania y con Oesterreichische AG. en otra de 100,000 toneladas al año en Viena, Austria.

U. S. Producers of Methanol—Table II

Company	Location	Capacity, Million Gal./Yr.
Allied Chemical	South Point, Ohio	25
Borden.....	Geismar, La.	160
Celanese.....	Bishop, Tex. Clear Lake, Tex.	85 (200)
Commercial		
Solvents.....	Sterlington, La.	45
Du Pont.....	Beaumont, Tex. Huron, Ohio Orange, Tex.	200 30 130
Escambia.....	Pensacola, Fla.	25
Georgia Pacific.	Plaquemine, La.	(100)
Hercules.....	Plaquemine, La.	80
Monsanto.....	Texas City, Tex.	100
Rohm and Haas	Deer Park, Tex.	20
Tenneco.....	Pasadena, Tex.	80
Union Carbide.	Texas City, Tex.	40
Total U.S. built or under construction.....		1,200

Tabla 4.11 principales productores de metanol en Estados Unidos en 1971(fuente Chemical engineering, april 1971 pag 62)

El mercado estadounidense estaba constituido por los licenciadores que aparecen en la tabla anterior. El mercado del metanol sufrió una caída en sus precios en 1971 y 1972 por lo tanto la contracción de la economía resultó en una búsqueda en investigaciones para abrir nuevos horizontes en los usos de este alcohol, se comenzó a emplear en la producción de ácido triacetonitrilo¹⁰, el formaldehído, dimetil tolueno, metil amina, como combustible en motores de combustión interna por su alto octanaje. La inserción de los procesos de baja presión estaban en su apogeo y las grandes compañías iniciaban en muchos casos la labor de reingeniería en algunas plantas del pasado y los procesos de alta presión tendían a la extinción.

Francia (1972) comenzó la construcción de un proyecto ambicioso, para ese entonces en la historia de producción de metanol del país galo era una planta de 600 toneladas al día, ubicada en la ciudad de Saint Paul, y que operó (1973) a su máxima capacidad siendo el licenciador Britain's Power- Gas Corp. Ltd, la planta usaba la nueva versión de 100 atmosferas de ICI.

Davy Power gas (1973) finiquitó su contrato al echar a operar la planta en San Roque, Cádiz España con capacidad de 600 toneladas métricas por día y una inversión de 16.3 millones de dólares, esta planta usaba nafta y era materia prima de diferentes especificaciones. Para ese entonces la producción en europea estaba en constante crecimiento.

Celanese(1974) anunciaba la reinauguración de su planta en Bishop, Texas con capacidad de 150 millones de galones al año, donde empleaba un diseño de Lurgi y el equipo de la planta anterior de Vulcan-Cincinnati que era de 50 millones de galones al año. La tecnología consistía en un convertidor tubular con el catalizador en tubos y agua hirviendo por el lado de la carcasa para la producción de vapor. En contraste los procesos de ICI y Vulcan, ambos usaban un tanque grande lleno de catalizador que era el convertidor, con inyección de gas de síntesis frío que posee diferentes niveles para prevenir el sobrecalentamiento. Mientras que por otro lado el perfil de temperaturas desiguales, hicieron que el proceso de Lurgi tomara la temperatura constante y controlara el punto de ebullición de la presión de vapor de agua, aunque el reactor tuviese un mayor costo, poseía una eficiencia del 7% arriba,

¹⁰ sustituto de los fosfatos en detergentes

comparado con otros procesos.

La unión anglo- rusa (1977) hizo que Britain's Davy Powergas Ltd. (Londres) Diseñara y Construyera dos plantas "mamuts" en la unión soviética de 2500 toneladas al día con un costo total de 250 millones de dólares.

Dupont (1978) en colaboración con otras dos firmas de ingeniería Badger y Exxon plantearon una proyección hacia 1990 que alcanzaría una buena estimación sin incluir las crisis petroleras de los años subsecuentes. Esta se realizó con datos obtenidos entre 1976-1978, la comparación inició con un intervalo del precio del mercado de 18.8 a 0.71 centavos de dólar por galón, el ejemplo que se presenta es para dar un panorama de cómo se llevaba a cabo una estimación rápida de un producto químico como el metanol. Las variables consideradas en las bases generales de estimación eran:

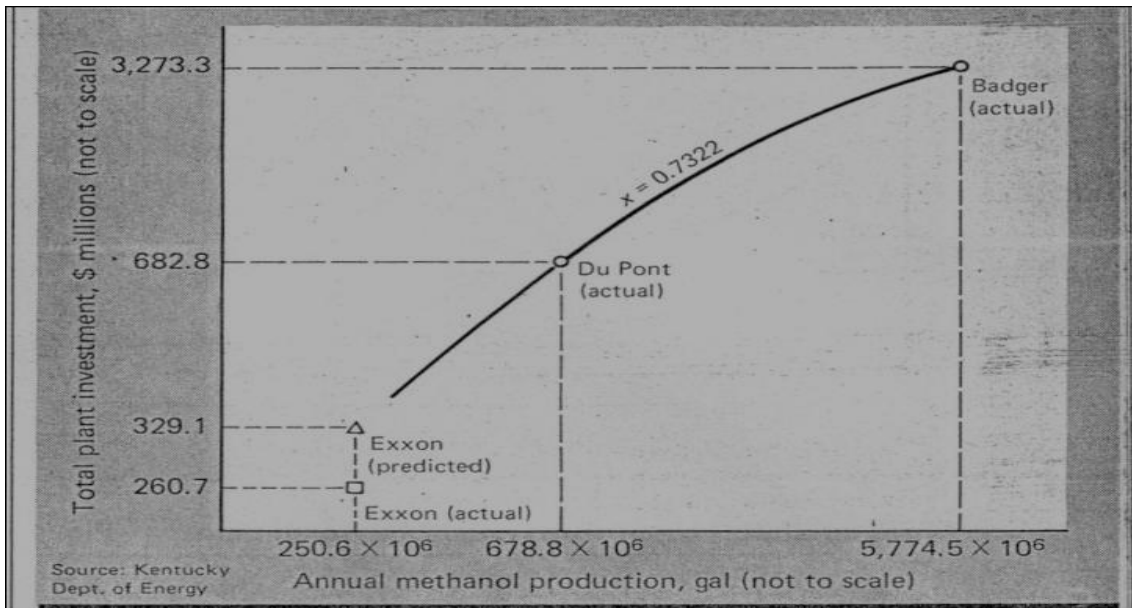
- a) La vida de la planta
- b) Las características de la materia prima
- c) Año de construcción
- d) Tasa de interés
- e) Tamaño

Una de las reglas en la inversión del capital de una planta cuando va a ser escalada se da mediante la siguiente ecuación:

$$\text{costo de la planta B} = \text{costo de la planta A} * \frac{\text{tamaño de la planta B}}{\text{tamaño de la planta A}}^X$$

El exponente X se encuentra en un rango entre 0.6 y 0.7

Las comparaciones en la escalada de los costos de capital fueron realizados para tres plantas y en cada caso se uso el total de la materia prima consumida por día y los costos de inversión total. La tabla 1.5.2 muestra el crecimiento exponencial para las tres plantas.



Exxon investment predicted with Du Pont-Badger exponent

Fig. 1

Economy-of-scale exponents based on total coal feed

Table I

Scaleup of plant	Known plant*	Rounded exponent x
Du Pont	Badger	0.73
Exxon	Badger	0.81
Exxon	Du Pont	0.97

Source: Kentucky Dept. of Energy
*Plant A

Tabla 4.12 tablas de estimaciones de inversión y el número de exponente empleado en el estudio(fuente Chemical engineering, february 25 pag 111 (1980))

En México (1978) petróleos mexicanos iniciaba el arranque de su segunda planta de metanol II con una capacidad instalada de 450 toneladas al día en la unidad petroquímica Texmelucan con un proceso Lurgi de baja presión, así fue mas rentable producir a diferencia de Metanol I que era un proceso de alta presión y de menor capacidad.

El departamento de energía de los Estados Unidos (1980) anunciaba la construcción de una planta de 54,000 barriles de metanol en Alaska, el licenciador en este caso era Placer Amex Inc., esta firma de San Francisco, California encontró acceso a 500 millones de toneladas de carbón sub

bituminoso con un bajo contenido de azufre (0.2%), en dos propiedades, una en un predio cerca de Cook Inlet y la otra en el este de Anchorage. Se instaló a cielo abierto en lo que fue una mina de carbón, la materia prima era llevada por un sistema de banda transportadora hasta la planta y se usó la tecnología de cama fluidizada por gasificación, la ruta de conversión de baja presión de ICI y la forma de mover el metanol desde aquellas tierras fue a través de una línea de crudo modificada. El costo total del proyecto fue de 1.5 billones de dólares norteamericanos.

La situación del metanol en la década de los ochenta experimentaba contracciones similares del pasado con respecto a los acontecimientos históricos mundiales, pero las expectativas de crecimiento del mercado eran prometedoras rumbo a 1990 en los diferentes usos del alcohol.

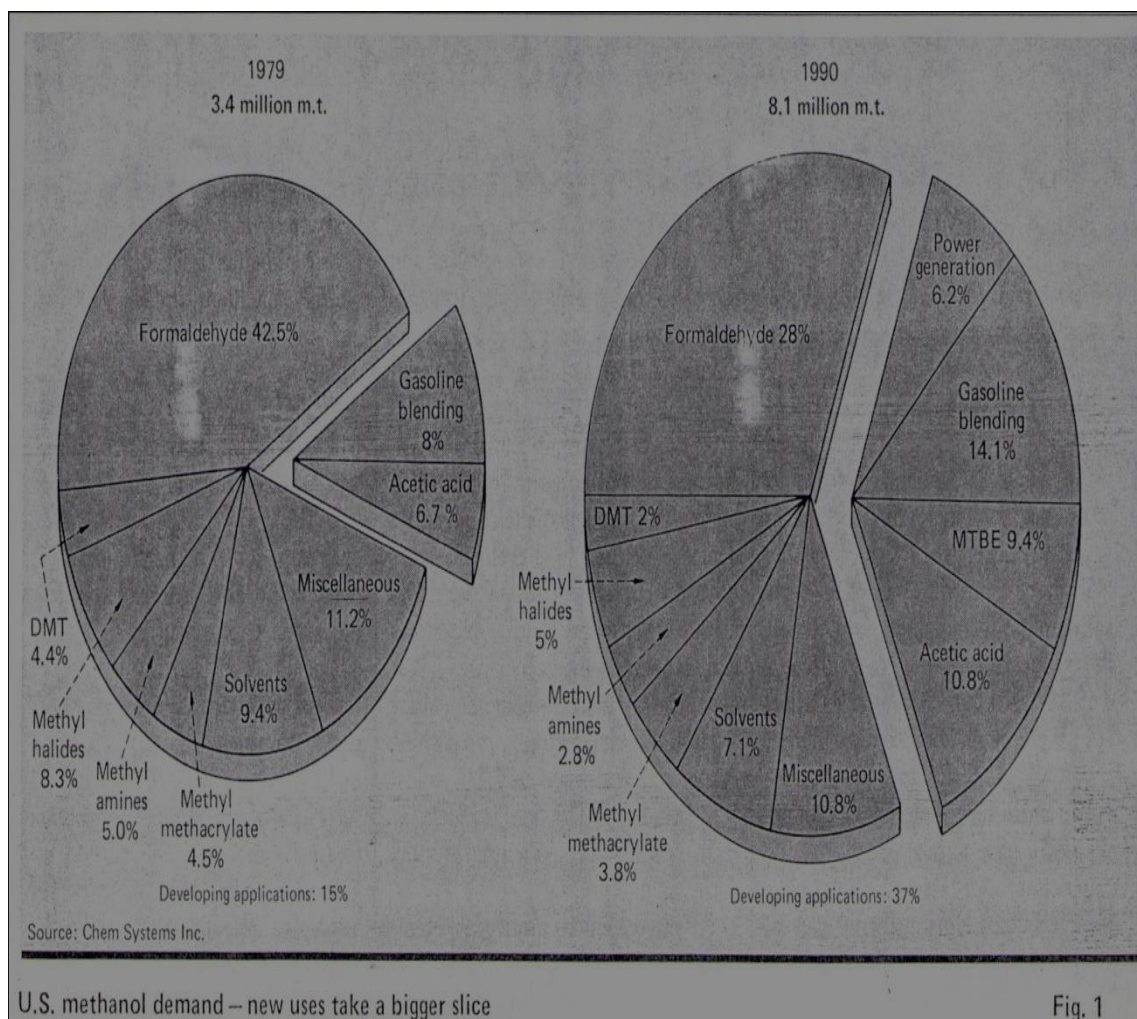


Tabla 4.13 Proyección de la demanda del metanol 1980-1990(fuente Chemical engineering, July 14 1981 pág. 75)

El mercado del metanol comprendía diversos usos que año con año incrementaba su demanda, fue en esta época cuando la consideración de que era un buen sustituto para la gasolina, solo que el departamento de protección ambiental de los Estados Unidos denegó a la empresa Beker industries (Greenwich, Conn.) el producir el 15% de la mezcla metanol/gasolina blanda, que jamás se había reportado problema alguno acerca de separaciones de fase, materiales incompatibles y emisiones al aire. Esta mezcla representaba una buena opción para los problemas de la contaminación ambiental, sólo que se argumentó que las propiedades agresivas del metanol, su volatilidad y la presión de vapor representaban un riesgo eminente en su manejo para el público en general.

A big leap for North American methanol capacity*(thousand m.t./yr) Table I

U.S.	Plant location	Feedstock	Present capacity	Future	Startup
Air products	Pensacola, Fla.	Natural gas	150	150	
Allemania†	Plaquemine, La.	Natural gas	300	300	
Borden	Geismar, La.	Natural gas/offgas	480	570	1980
Celanese	Bishop, Tex.	Natural gas	435	435	
	Clear Lake, Tex.	Natural gas	690	690	
Du Pont	Beaumont, Tex.	Natural gas	660	825	1982
	Deer Park, Tex.	Fuel oil	—	600	1980
Georgia Pacific	Plaquemine, La.	Natural gas	360	360	
Getty	Delaware City, Del.	Raffinate		300	
Monsanto	Texas City, Tex.	Natural gas	300	300	
Tenneco	Houston, Tex.	Natural gas/offgas	240	390	
Arco	Gulf Coast	NG/LPG	—	600	1983
			<u>3,615</u>	<u>5,520</u>	
Canada					
Alberta Gas Chemicals	—	Natural gas	360	720	1982
Celanese Canada	—	Naphtha	51	51	
		Natural gas	—	705	1982
Ocelot	—	Natural gas	—	360	1982
Westcoast Transmission	—	Natural gas	—	360	1983
			<u>411</u>	<u>2,196</u>	
Mexico					
Pemex	—	Natural gas	171	825	1985
Total North America			<u>4,197</u>	<u>8,541</u>	

* Figures for the U.S. and Canada don't exactly match those appearing on Fig. 2. Use of CE estimates in compiling this table accounts for the difference.
† 50:50 joint venture of Ashland and IMC.
Source: Chem Systems Inc. and CE estimates

Tabla 4.13 Principales productores y capacidad de producción en norte america rumbo a 1990 (fuente Chemical Engineering, July 14 pag 76)

La expectativa de crecimiento en 1980 para 1990 fue del 5% donde todos los productores mundiales levantaron la mano, Dupont y Borden Chemical anunciaban su anhelo de expansión a varias regiones del globo entre las que se encontraban norte América, Taiwán, Nueva Zelanda y Sudáfrica. Por su parte British Sulphur Corp. Pasó su capacidad de producción de 11 millones de toneladas en 1978 a 16.8 millones en 1985. Celanese una de las mas grandes productoras de metanol en el mundo, inició un proceso de inversión en Canadá, Estados Unidos y México para acrecentar su expansión comercial y así satisfacer el consumo en la región. Claramente se observa el lugar que petróleos mexicanos (Pemex) representaba en el contexto norte americano, su producción era pequeña pero los planes de expansión fueron ambiciosos, desgraciadamente la proyección no se concretó debido a que ya no se construyeron más plantas de metanol en México, se quedaron las ya existentes en el complejo petroquímico independencia, Metanol uno y Metanol dos y la producción quedó para satisfacer la demanda interna.

En los reportes de la época (1983) concluían que los procesos de baja presión predominaban con ventajas económicas considerables por el desarrollo del catalizador utilizado y que por ende sería mejorado para obtener beneficios materiales. Los principales licenciadores que apostaron a invertir en el proyecto de metanol como combustible para motores a combustión interna:

1. ICI (Imperial chemical industries)
2. Lurgi
3. Mitsubishi
4. Haldor-Topsoe
5. Wenworth technologies

Aunque el proyecto no arrancó jamás debido a los intereses existentes de algunas compañías estadounidenses sobre la gasolina y el diesel obtenido a partir del craking del petróleo.

Para entonces Haldor-Topsoe (Lyngby, Dinamarca) anunciaba que sus investigaciones de su nuevo catalizador usado en el proceso de conversión del dióxido de carbono e hidrogeno a metanol, a media presión (100 atm), eran

óptimas para producir, gracias a que presentaba una alta actividad y selectividad, tolerancia a altas temperaturas y alta tolerancia para la reacción con el dióxido de carbono en presencia de agua, tradicionalmente esta reacción no se llevaba en presencia de agua.

En ese mismo año la comisión de energía de California patrocinó un estudio aunado al instituto de tecnología de California acerca de la predicción promedio del precio del crudo para los siguientes veinte años y como iba a incidir directamente sobre el mercado de metanol en Norteamérica, el precio estimado era de 80 dólares por barril de petróleo, este factor es importante en la producción de gas natural ya que ambos coexisten en el yacimiento, la producción vía carbón sub bituminoso se estimó en 1 dólar por galón basado en 5000 toneladas diarias, estas estimaciones contemplaron las predicciones hechas para el metanol para vehículos de combustión interna.

La producción mundial disponible de metanol se pudo evaluar gracias a las tasas de crecimiento que arrojaban los datos de ventas en 1985, con algunos proyectos en puerta independientes de las fluctuaciones en el precio del petróleo, que fueron una constante en aquella década “perdida”, el perfil fue el siguiente basado las estimaciones mencionadas.

World methanol capacity utilization forecast, thousand metric tons

Year	Nameplate capacity	Demand	Capacity utilization
1984	16,500	13,231	80
1985	18,524	13,842	75
1986	20,489	16,145	79
1987	20,849	16,749	82
1988	20,849	17,404	85

Tabla 4.13 Capacidad disponible de producción mundial(1984-1988)(fuente Chemical engineering july 19, 1985 pag.94)

Los especialistas de la época marcaban que la demanda de metanol en el futuro próximo sería la producción de MTBE al presentar demandas importantes por el crecimiento del mercado automotriz. La inversión para este proyecto se hizo en Argentina, Chile, Trinidad y Tobago, los países del golfo Pérsico y otros de la zona.

Bajo este hecho en punta Arenas Chile (1988), la empresa Cape Horn

Methanol (CHM), inc., Construyó una planta para satisfacer la requisiciones en Estados Unidos, Europa y Japón. CMH se asoció en este proyecto con The M.W. Kellogg Co. El trabajo estuvo basado en la experiencia de Kellogg en más de 180 plantas diseñadas y construidas por la empresa. La capacidad de la planta era de 750,000 toneladas métricas al año con un costo de 300 millones de dólares, llegó a operar al 110% de su capacidad con una pureza de 96.96%, cuando la pureza típica grado A es de 99.85% y la planta contaba con el tren de conversión de gas natural más grande del mundo.

La universidad de Pittsburgh (1989) anunciaba en Houston que operaría en dos etapas un proceso de metanol en presencia de un catalizador homogéneo que diera menos 100°C de optimización energética. Cuando en las reacciones ocurren dentro del reactor la velocidad de reacción es alta y por lo tanto se le puede agregar CO al metanol y una subsecuente hidrogenación, por que puede ocurrir una sinergia entre el catalizador heterogéneo y el homogéneo, esta determinación fue la mejor en ese año para las condiciones de operación, vida del catalizador, y por el efecto de envenenamiento de otras impurezas.

4.1.6 (1990-1999)

La empresa productora de metanol Coastal and Gas Corp (1992) construyeron en América del Sur, en Puntas Arena Chile una planta alrededor de la que existe en Cape Horn que cuenta con el tren más grande del mundo. El proyecto de esta empresa envuelve una inversión de 240 millones de dólares principalmente en infraestructura y otros 47 millones en la interconexión con la planta de la compañía PASA's Petrochemical en el sur de Argentina para la producción de metil terbutil éter (MTBE) y así cubrir las demandas de Asia y Estados Unidos.

La empresa Catalytica Inc. (1993), desarrolló una ruta que contrasta con las anteriores en que posee 5% de optimización en la fase de oxidación de este gas. Directamente la conversión de metano a metanol ha sido por mucho tiempo buscada evitando invertir innecesariamente recursos en los pasos de reformación del metano para producir gas de síntesis y convertir este gas de hidrogeno y monóxido de carbón, mediante catálisis de alta presión. La vía de producción de Catalytica tiene 3 pasos: (I) es convertido a bisulfato de metilo

con ácido sulfúrico y con un catalisis de ácido sulfúrico a 180° C y 500 psi. (II) El agua y el dióxido de azufre son subproductos, el bisulfato de metilo es hidrolizado a metanol. (III) El dióxido de azufre puede ser reoxidado a ácido sulfúrico y recirculado.

Catalytica afirmaba que la conversión de metano de este proceso es de 50% con 85% de selectividad y 43% de rendimiento de bisulfato de metilo. Este proceso se podía escalar dependiendo de las necesidades de producción.

La Mitsubishi Gas Chemical's (1993) en su planta de Niigata, desarrolló un reactor de apagado que le brindaba a la planta un ahorro del 10% de la energía eléctrica y de $0.7 \cdot 10^9$ cal/m ton al producto. El gas de síntesis fluye de los fondos a 150°C hacia el convertidor, pasa a través de unos tubos internos y después por un espacio anular entre el interior y el exterior de los tubos que contienen el catalizador. El reactor de apagado usa solo alimentación fría. Esta unidad de síntesis empleada solo utiliza agua hirviendo, el resultado es un vapor de alta presión arriba de 40 kg/cm^2 , que es usado como recurso disponible dentro del proceso.

La temperatura de la cama del catalizador era fácil de controlar mediante un ajuste en la cantidad del vapor, afirmaba la Compañía MHI's E and C Center que era el licenciador de los sistemas de control.

En Melbourne Australia (1995), la compañía BHP Petroleum Pty Ltd. Junto con ICI Katalco's, adaptaron una tecnología que facilitaba la extracción del gas natural del yacimiento. Los beneficios incluían más aire y agua de enfriamiento, con la producción, almacenamiento y transporte del gas natural. El método de ICI para el gas natural que en este caso cuenta con una composición de 90% volumen de metano, es comprimido a 48 bars para desulfuración y es enfriado antes de tener contacto con el agua caliente que produce el gas saturado que contiene 92% composición requerido para la reformación. Este gas es precalentado a 425°C y pasa como alimentación al reformador donde una cuarta parte del metano es reformado. Luego este gas es parcialmente quemado con oxígeno puro en la combustión de este equipo con una reformación catalítica secundaria para el reformado endotérmico.

El gas reformado en este proceso se comprime en la segunda etapa a 70 bars y es alimentada al convertidor catalítico en donde reacciona con oxígeno y produce metanol crudo y este es destilado para dejarlo con un contenido de

agua del 0.1%.

El departamento de energía de Estados Unidos (1995) financió con 90 millones de dólares a las empresas Air Products, Chemicals Inc. y Eastman Chemical Co para integrar un proyecto donde la primera empresa contribuía con su nueva tecnología de fase líquida de metanol, la segunda con su sistema de integración para la gasificación del carbón y la tercera con su experiencia demostrada en la construcción de plantas. El inicio del proyecto fue en el primer cuarto de 1996, la tecnología arrojaba costos de electricidad bajos, aprovechando la flexibilidad de la generación de energía eléctrica mediante el ciclo integrado en la combinación del proceso de gasificación. Esta sociedad solo se dio para fomentar el desarrollo de la tecnología de este insumo en los Estados Unidos. El proceso de metanol de “fase líquida”¹¹ como se le llamó a este proyecto difería significativamente de otro proceso comercial de metanol donde están integrados un reactor y un sistema de remoción de calor muy solventes. Tradicionalmente el metanol se hace mediante mezclas gaseosas con una específica composición de hidrógeno y monóxido de carbono que pasa por una cama de pellets de catalizador. En el proceso “fase líquida”, las partículas de catalizador pequeñas son suspendidas en un líquido inerte con el que se mezcla. El calor disipado de la reacción química se acomoda sobre la superficie del catalizador, protegiendo la estequiometría de la reacción. Este proceso se podía adecuar a las diversas composiciones del gas.

En la planta Porsgrunn Noruega (1996) se desarrolló un proceso de 2 etapas de conversión del gas natural a etileno y propileno y que fue combinado con muchos procesos de metanol de acuerdo a las exigencias de producción de las compañías. El metanol era convertido en un reactor de cama fluidizada, que se encuentra en una presión de 1 a 5 bars y una temperatura que oscila entre los 350° y los 500°C. el proceso convierte el 80% del carbono en etileno y propileno y solo necesita un catalizador de composición sencilla, que está hecho por molienda en una mezcla creada de estructuras amorfas y partículas muy finas, con un rendimiento alto, bajos costos económicos y energéticos.

La Eastman Chemical Co (1997) produjo un modelo de escala comercial de

¹¹ Proceso de metanol(<http://www.invenia.es/oepm:e92102932>)

síntesis de metanol vía carbón sub bituminoso con las facilidades que proporcionaba la tecnología “fase líquida” desarrollada por la unificación de las 3 compañías estadounidenses mencionadas con anterioridad y el departamento de energía de los Estados Unidos.

La tecnología fase líquida de metanol fue diseñada con bajos costos de electricidad y era altamente auto sustentable en el rubro energético, pero existían diversas situaciones dependiendo el tipo de materia prima el proceso difería significativamente porque necesitaba integrar un reactor y un sistema de remoción de calor. El proceso era amigable con el medio ambiente. La compañía Air Products anticipó que esta tecnología ayudaría potencialmente en el futuro a toda la industria del metanol no importando la fuente de la materia prima.

La compañía Toyo Engineering Corp. (1998) en Tokio desarrolló un proceso de síntesis de metanol donde los costos se pierden del 5 al 6 % en la construcción y otro 7 u 8 % en las pérdidas convencionales de energía. En esta planta el gas era alimentado por la parte de domo del reactor empacado, sin embargo el flujo axial está directamente debajo de la pared tubular del reactor y permite el funcionamiento del catalizador de forma eficiente. Otra innovación en este proceso es el uso de un intercambiador de calor tipo bayoneta dentro de la cama de catalizador que remueve el calor de reacción directamente esto es más efectivo que el método convencional de tubos de enfriamiento en la sección exterior de la corriente de gas. La primera planta costó 400 millones de dólares y fue instalada por Chuan Tung Chemical in Shisen, China.

La unión del departamento de energía de los Estados Unidos y de las 3 empresas nacionales (1998) siguió arrojando buenos resultados. Ellos lanzaron al mercado un proceso estimado en 80,000 galones de metanol derivado del carbón sub bituminoso. El proceso produce metanol dentro del reactor utilizando un catalizador estándar de cobre-zinc y este es atrapado en aceite mineral inerte, todo el producto convierte del 20 al 30 % de la relación H_2/CO en el gas de síntesis. El calor de la reacción exotérmica es removido para elevar la presión del vapor. Este proceso es 15% más efectivo en el funcionamiento de la cama del catalizador. El departamento de energía de los

Estados Unidos era dueño del 43% del valor del proyecto.

La empresa Catalytica Corporation (1999) pudo producir metanol a partir de la oxidación directa del metano con 70 % de rendimiento en la reacción, este incremento significa, luego de haber reportado 2 años antes 43% de conversión, un gran paso en la investigación de la optimización de este proceso. Estos resultados se dieron gracias a la utilización este complejo catalizador base platino con ayuda de otro catalizador base mercurio. El significado de este proceso ocurre a 220 °C y 550 psi, evitando así pérdidas de vapor en el reformador y alta presión en la síntesis de metanol. La baja presión de operación presenta substanciales ahorros en los costos de capital, si se utiliza la tecnología “fase líquida” y reactores columna burbuja.

Fue en este año que Pemex modificó la planta de metanol 1, efectuando reingeniería de un proceso de alta presión uno de baja ya que esta fue la última planta de alta presión operando en América.

Los principales beneficios de este proyecto fueron los siguientes:

- A) Reducción del consumo de energía en alrededor de 65%.
- B) Reducción del consumo de gas combustible en un 27%.
- C) Exportación de vapor de media o alta presión según el caso.
- D) Se convirtió en planta autosuficiente.
- E) Reducción del Costo Unitario de Producción en un 25%.
- F) Reducción sustancial en los problemas operativos del Loop de Síntesis.
- G) Reducción del mantenimiento en los compresores.
- H) Se eliminó la sección de Mutación de la Planta.
- I) Reducción el en consumo de Agua de Enfriamiento.
- J) Reducción de la presión de operación de 350 Kg/cm² a 70 Kg/cm².
- K) Incremento en la Producción en 44%.
- L) Eliminación de Residuos Contaminantes de la Antigua Área de Desulfurización.

TABLA COMPARATIVA DE RESULTADOS PROYECTO BAJA PRESION

CONCEPTO	ANTES	DESPUES
GAS NATURAL A PROCESO (M3N/DIA)	74,600.00	84,237.00
GAS REFORMADO (M3N/DIA)	298,400.00	363,000.00
CO2 DE SISTEMA DE AMINAS (M3N/DIA)	40,000.00	0.00
ALIMENTACION AL REACTOR (M3N/DIA)	2,500,000.00	1,400,000.00
PRESION DE OPERACIÓN (Kg/cm ²)	350.00	70.00
TEMPERATURA DE ENTRADA (Kg/cm ²)	320.00	200.00
TEMPERATURA DE SALIDA °C	385.00	255.00
% CONVERSION CO	40.00	71.00
% CONVERSION CO2	0.00	40.00
PRODUCCION (TON/DIA)	80.00	115.00
CONSUMO DE ENERGIA (MMBTU/TON)	26.50	15.30
COSTO DE PRODUCCION (USD/TON)	185.00	133.35

Tabla 4.14 Precios calculados en 1999(fuente Presentación power point Pemex- petroquimica elaborada por departamento de Ingenieria de proyectos Complejo petroquímico independencia. Diapositiva 16)

Este proyecto demostró que es posible efectuar Modificaciones (Revamping's) con recursos propios de Petróleos Mexicanos para generar ganancias con inversiones muy bajas que pueden recuperarse en el corto tiempo, las modificaciones más importantes efectuadas en este proyecto fueron:

Cambio en el Sistema de Desulfuración Mediante Co-Mo/ZnO

- 1) Modificación del Sistema de Compresión.
- 2) Modificación de la Zona de Recuperación de calor del Reformador.
- 3) Se instalaron quemadores de piso de alta eficiencia en el Horno del Reformador.
- 4) Uso de Catalizador de Ultima generación en el Loop de Síntesis
- 5) Adecuación de 2 Convertidores (Reactores) para que trabajaran a baja presión.
- 6) Se instaló un sistema de incineración de desfuegos para minimizar el impacto ecológico.

Estas modificaciones, cambios e implementaciones, transformaron una planta obsoleta en una planta productiva y más eficiente, disminuyendo el impacto ecológico al medio ambiente al dejarse de usar reactivos químicos como el

Permanganato de Potasio y Sosa Cáustica que se usaban en al antiguo proceso de eliminación de compuestos de Azufre.

5. CAPITULO 2

5.1 Cronología Tecnológica del metanol

5.1.1 Proceso Artesanal (1920)

Los Procesos mostrados en la figura ilustran todo el espectro de las diversas formas de producción que existen y existían antes de la “industrialización” del metanol.

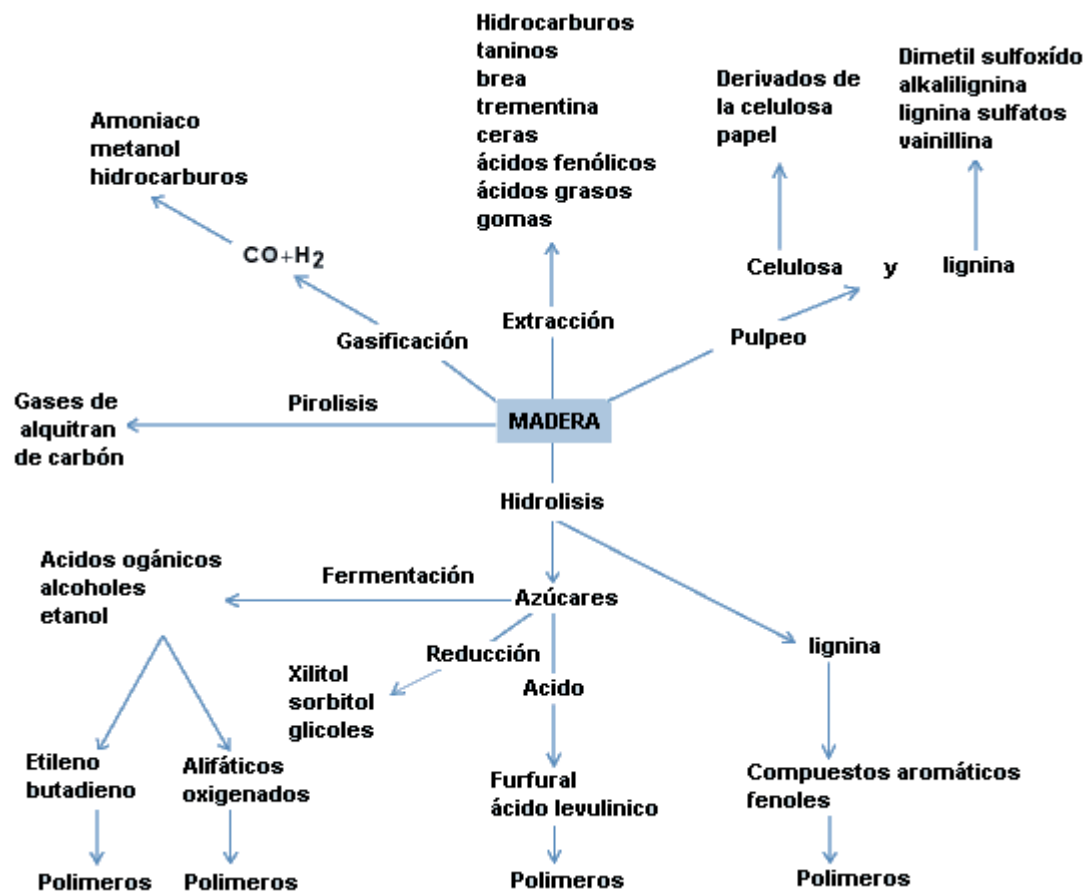


Tabla 5.1 La destilación de la madera. Fuente ([www.cristal.encantado.com.ar/destilación de la madera](http://www.cristal.encantado.com.ar/destilación-de-la-madera))

Los polímeros de la pared de la célula de madera en su estado de mezcla natural pueden ser convertidos en compuestos más simples por procesos drásticos no selectivos de pirolisis y gasificación de la misma forma que el carbón se convierte en productos químicos. En la gasificación, la madera se calienta a temperaturas de aproximadamente 1000 ° C (1830 ° F) para formar una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno como los productos

principales con bajo rendimiento de hidrocarburos como subproductos. El monóxido de carbono y el hidrógeno, como en la gasificación de carbón, pueden ser convertidos en amoníaco, metanol, o hidrocarburos. La pirolisis o degradación térmica de la madera en ausencia de oxígeno a temperaturas bajas convierte la madera a carbón vegetal, gas, alquitrán, y aceite.

De la patente 1,363,730 del 28 de diciembre de 1920, “process for the manufacture of wood alcohol” extraída de la oficina de patentes de Estados Unidos, que detalla la producción de alcohol de madera agregando carbonato de sodio desde el último tercio del siglo XIX.

¹²Para obtener alcohol de madera (metanol) deben seguirse las siguientes especificaciones. Estas aplicaciones están hechas bajo el acta de marzo 3 de 1883(22 Stat. 625) donde se describe que está realizado en supervisión del gobierno.

Esta invención se refiere al proceso de fabricación de alcohol de madera por medio de la adicción de carbonato de sodio a la madera antes de la destilación a fin de que los contenidos máximos de alcohol se obtengan posteriores a la destilación.

Se ha comprobado que la adición de carbonato de Sodio previo a la destilación aumenta el rendimiento del alcohol de madera obtenido. Por ejemplo, las cantidades carbonato de sodio varían de 10 al 1.5 por ciento del peso seco de la madera y en este rango se dan mayores rendimientos de alcohol. Hay cuatro razones, sin embargo, por las que agregar cantidades más grandes no es recomendable:

1. Hay un aparente exceso de calor de la reacción que provoca que la destilación se dispare y el sobrecalentamiento predispone pérdidas en los rendimientos de alcohol
2. La producción de ácido acético se reduce
3. El costo del tratamiento adoptado es mayor

¹² Traducción del sustentante patente http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/patents/US/Us1,363,330.pdf

4. La cantidad de cenizas que quedan en el carbón de leña es mayor.

En el caso de uno por ciento de Na_2CO_3 en el contenido de cenizas del carbón de leña no es tan grande, la producción de ácido acético no se reduce.

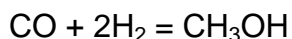
El rendimiento máximo de alcohol se obtiene sin sobrecalentamiento grave y el costo del tratamiento es muy bajo. También el efecto del carbonato de sodio en el contenido de cenizas del carbón de leña no es grande y el rendimiento de ácido acético no disminuye.

En la práctica la invención del Na_2CO_3 se añade a la madera de cualquier manera adecuada, pero debe ser distribuido uniformemente. En el caso de aserrín u otra madera que finamente dividido un simple proceso de la aspersión de la madera en las capas delgadas o mezclar el polvo con una cantidad de solución de la concentración adecuada. Grandes palos de leña, como son comúnmente utilizadas para la destilación de la madera, probablemente no sería adecuada, incluso para el tratamiento de un proceso de presión.

.

5.1.2 Procesos químicos de alta presión (1923-1968)

La síntesis convencional de alta presión, que fue descubierto por Mittasch y Schneider de BASF (1923), se lleva a cabo a presiones de alrededor de 300 atmósferas. Los catalizadores de óxido cromo/óxido de zinc se utilizaron generalmente para convertir el CO y la mezcla de gases ricos en hidrógeno a temperaturas entre 320 y 380 ° C de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



5.1.3 Proceso de oxidación del gas natural de McCarthy Chemical Co. (1949)¹³

El metanol, formaldehído y acetaldehído fueron producidos mediante un proceso de oxidación del gas natural, que está ubicada, en Winnie Tex propiedad de la empresa Mc. Carthy Chemical Co. La cantidad máxima a la mano que se puede alimentar a la planta química es de 100 millones de pies cúbicos por día. El gas primero es enviado a los depuradores donde algún absorbente de aceite entra en el gas de absorción de la planta es atrapado y removido. El gas limpio es entonces descargado al calentador tubo y aquí alcanza la temperatura requerida para reacción con oxígeno en el reactor de oxidación.

El oxígeno que se provee a esta unidad va con un porcentaje de 90 a 95% de pureza parecido a otras unidades de diseño de la Hydrocarbon Research este diseño de instalación incluye la licuefacción de aire y subsecuentemente la fracción del producto. La compresión necesaria es proveída por 8 compresores. La refrigeración es asegurada por la substancial expansión Isentrópica en el seno del compresor de aire, pero en realidad es por la expansión adiabática de la válvula.

En contraste el pistón tipo trabaja con las condiciones que prevalecen en las anteriores unidades construidas por el ejército. La máquina usada es la turbina tipo Chosen para la operación de sofocación. El poder de la máquina es utilizado para diferentes propósitos. El seno del equipo en la unidad es necesario que esté constituida de aluminio.

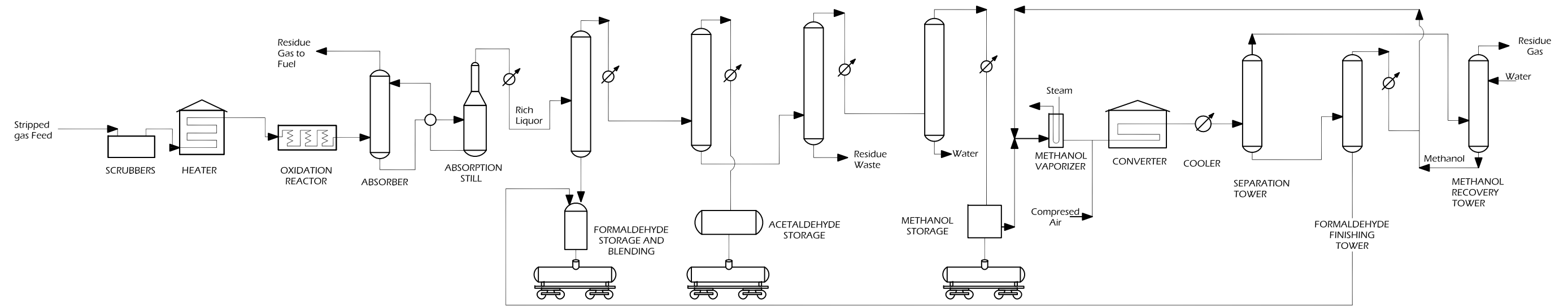
Los productos oxidados se van del reactor de flujo a una torre de absorción convencional que utilizaba agua como absorbente. Los gases residuales se van al absorbedor y entran al sistema de distribución de gases. El agua es separada de los productos químicos sin problema y los vapores se van a condensar y fraccionar.

El sistema de fraccionamiento para la separación del formaldehído, acetaldehído y metanol consiste en la acostumbrada baja presión de las torres

¹³ Traducción del sustentante integra del texto(Hightower, 1949)

de tapa cilíndrica. El acero inoxidable es usado en varias partes del sistema de fraccionamiento que está en contacto con el formaldehído. El residuo consiste en una solución de agua salina de ácidos orgánicos que separado en la base del fraccionador donde el metano y los vapores de agua son removidos antes del final de la separación. Aunque el formaldehído es producido directamente del proceso de oxidación. La mayor parte es manufacturada por oxidación en la parte del proceso de metanol. El paso en la oxidación del metanol incluye el equipo usual y el catalizador empleado en el proceso. El metanol es vaporizado en un vaporizador combinado con aire comprimido y enviado al convertidor que contiene cobre metálico como catalizador. La mezcla resultante que no reacciona del metanol, formaldehído, agua y gases residuales son enfriados y enviados a la primera torre de separación donde los gases son liberados. La mezcla de formaldehído, agua y metanol es bombeada a la segunda torre donde el formaldehído es separado en los fondos y enviado a almacenar. El metanol de esta torre combinado con alguno de estos es separado por agua de los gases residuales y es reciclado al vaporizador de metanol.

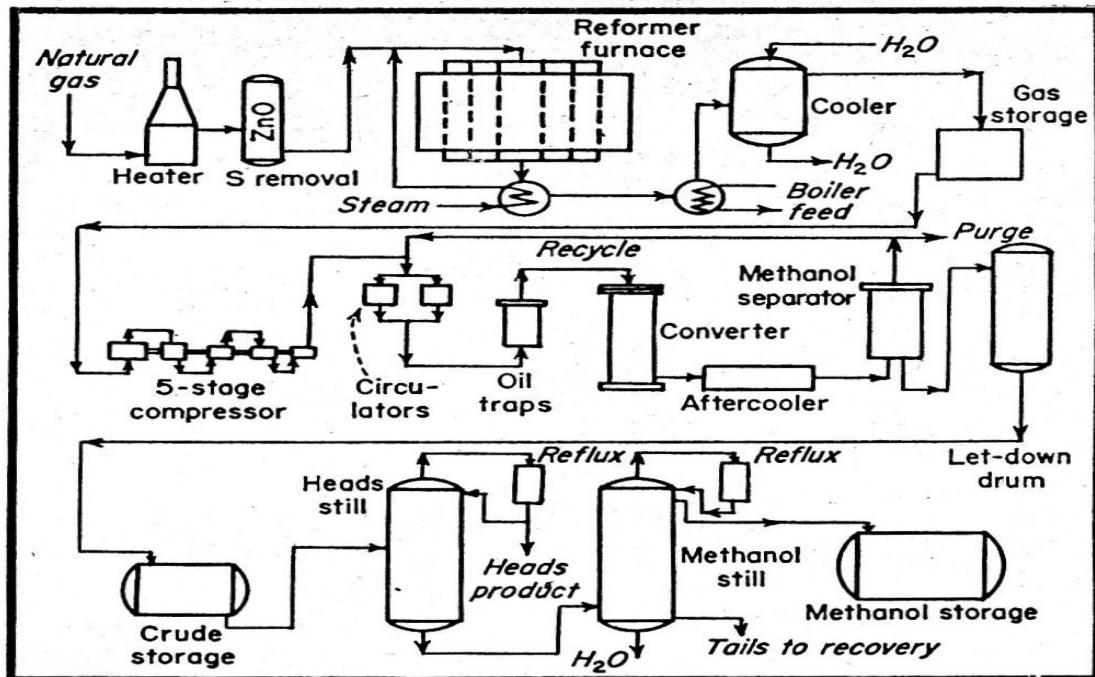
La mayoría de los productores de metanol, usaban procesos con una alta presión parcial de monóxido de carbono entre 30 y 50 atmósferas para lograr altas eficiencias de conversión. Aunque la alta eficiencia de conversión es una ventaja para el tamaño del reactor, la presión parcial alta requiere aleación de materiales de construcción para el calentamiento del equipo para evitar y mantener en niveles bajos la formación pentahierro carbonilo. También influyen en la composición del metanol crudo y en muchas plantas las impurezas formadas durante la síntesis que eran removidas por el uso de agentes de oxidación durante la destilación. Además, los componentes activos del gas se pierden a la formación de metano y alcoholes pesados.



Oxidation of Methanol to Formaldehyde

Figura 5.2 Mc Carthy Chemical Co. (fuente J.V. High Tower (1949) Organics from natural gas Chemical engineering January pag. 135)

5.1.4 Proceso Solvay Process División (1951)



Modern units like this can produce methanol or ammonia.

Tabla 5.3 Proceso via gas natural. (Fuente chemical engineering june 1951 pag 285)

El método empleado era CO más H₂. El gas natural, rico en metano, se canaliza a la planta y se calienta. El flujo de gas corre a través de una torre que contiene óxido de zinc. El óxido de zinc reacciona con azufre para formar sulfuro de zinc.

El gas se pasa a un horno reformador donde se mezcla con el vapor. La mezcla pasa a través de un catalizador de níquel en el horno de calentamiento y el gas reformado (CO más H₂) fluye al lado del recalentador y un calentador de agua de alimentación a la caldera. El agua caliente se pasa a una torre de enfriamiento. Los gases enfriados son movidos a un tanque de almacenamiento. El dióxido de carbono se introduce en la torre de enfriamiento para dar un efecto de apagado en el convertidor y para ayudar en el control de la reacción, Sin embargo, esto tiene una desventaja, solo se obtiene el 80 por ciento en comparación con el 95 por ciento producido cuando el monóxido de carbono se utiliza solo.

Desde el tanque de almacenamiento el gas se pasa al compresor. Aquí la presión se eleva en varias etapas a cerca de 4.400 psi. El gas comprimido se lleva a través de la línea de recirculación y las trampas de aceite, luego entra en el convertidor. En él el convertidor de gas pasa a través de las camas del catalizador y después viaja fresco en cascada. En el convertidor, las temperaturas pueden variar desde 250 grados a 400 grados ° C y presión se oscila desde 2.200 hasta 14.700 psi dependiendo de la planta. En general, los rendimientos mejoran con el aumento de la presión y disminuyen con temperaturas más altas.

Después de que el metanol ha pasado por el enfriador se desplaza a través de un separador. Los gases que no han reaccionado se recirculan al sistema y el metanol va hacia un tanque. Después de fluir del tanque de almacenamiento es destilada y el producto se almacena.

5.1.5 Oxidación del Butano y Propano y oxidación del gas natural, Celanese Corp (1951)

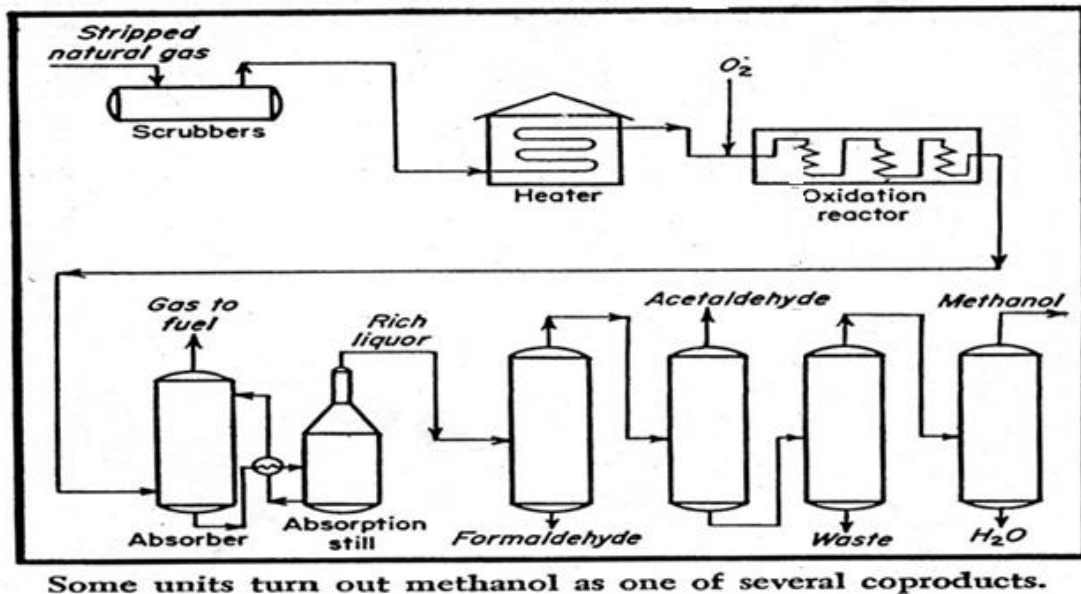


Figura 5.4 Proceso de oxidación del gas natural o propano. (Fuente chemical engineering June 1951 pag 285)

De los dos métodos utilizados en los productos de la oxidación del gas natural o gas licuado del petróleo, Celanese Corp. emplea la siguiente técnica. Los hidrocarburos son comprimidos y empujados al horno reacción donde el aire oxida la corriente de alimentación. El equipo de oxidación está diseñado solo para el propano, butano o una mezcla de ambos puede ser oxidada si se desea. En el paso de oxidación, la presión y temperatura, así como la concentración son controladas para permitir un mejor rendimiento del producto seleccionado. La mayoría de los productos químicos terminados se formaron en la unidad de oxidación. El metanol se forma junto con otros productos en esta etapa del proceso. La fracción de metanol pasa a través de los enfriadores, los absorbedores y luego al separador. La mezcla de metanol crudo oxidado se almacena en un tanque que se purifican de una serie de torres de destilación. Después de pasar por dos torres en acetaldehído y acetona destilada apagado, el metanol se corta de la mezcla de alcohol.

Otra técnica que produce metanol en algunas plantas que utilizan desechos de gas natural con de alta concentración en metano, es aquella que posee

unidades donde se comprime gas natural y se oxida por calentamiento en un horno reactor bajo condiciones adecuadas para después añadir aire u O_2 .

Los productos del reactor se pasan a un absorbedor. El agua se utiliza como absorbente. Los gases restantes se introducen en una solución de gas que se extrae de los productos químicos en un alambique. Los productos químicos pasan a una serie de torres de tapa burbuja donde el metanol se separa de los demás productos.

5.1.6 Proceso de alta presión Unión Rheinische Braunkohlen-AG Kraftstoff (UKW).

A raíz de las invenciones realizadas por Hilberath y Peuckert, el proceso de metanol de la Unión Rheinische Braunkohlen- Kraftstoff AG, Wesseling (Alemania Occidental), fue diseñado para una presión parcial de monóxido de carbono por debajo de veinte atmosferas.

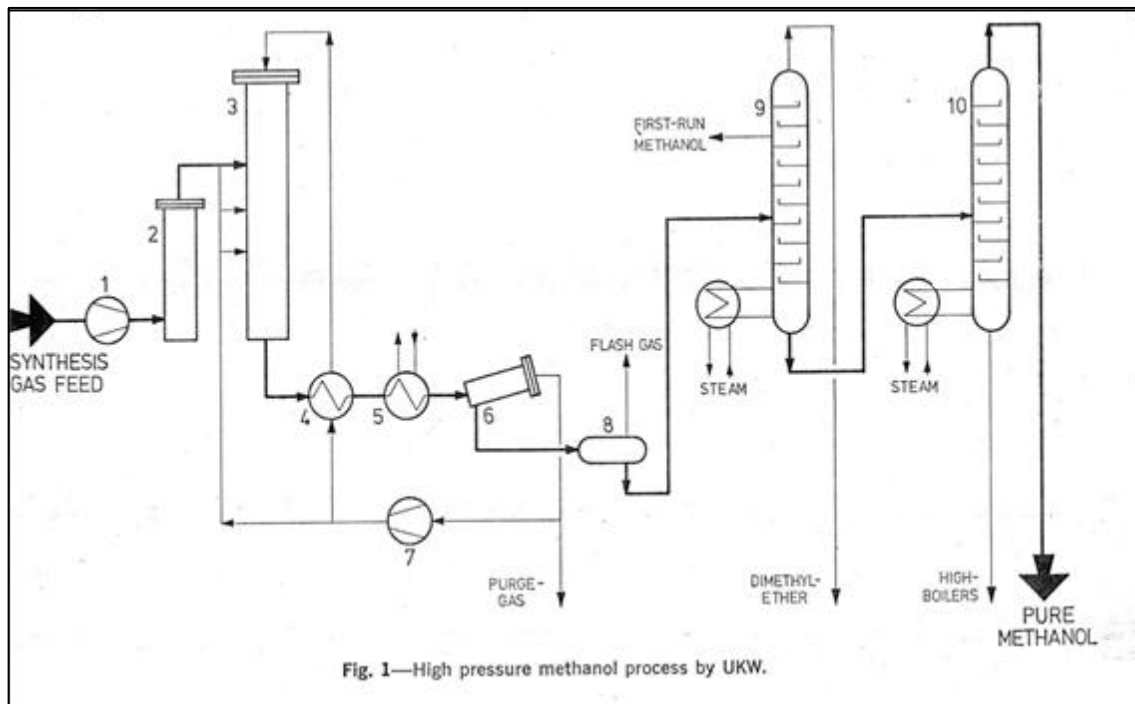


Figura. 5.5 muestra el diagrama de flujo del proceso de síntesis de metanol Unión Rheinische Braunkohlen-AG Kraftstoff (UKW). (fuente Hydrocarbon processing, September 1970, pag 279)

En este proceso, el gas de síntesis después de la compresión (1) y la remoción de cualquier penta carbonilo de hierro en carbón activo adsorbente (2) se carga junto con el gas de recirculación con una presión 300 atmósferas al reactor (3) que contiene varias camas de catalizador. El gas apagado se introduce entre los lechos de catalizador para mantener una temperatura de alrededor de 350 ° C. El gas de metanol tiene que salir del reactor y se enfría con el gas de recirculación en el intercambiador (4) y por último, con aire o agua (5). El metanol crudo condensado se separa (6) a partir del gas y este se recircula (7) al reactor. Los Inertes se eliminan por las purgas continuas en una parte de la corriente de recirculación después del compresor de recirculación.

El metanol crudo del separador, después de la desgasificación (8), se envía a la unidad de destilación para ser transformados en metanol puro. El dimetil éter, formiato de metilo y otras impurezas de bajo punto de ebullición se eliminan hirviendo en la columna de los alcoholes ligeros, mientras que el agua y alcoholes pesados son removidas en la columna de alcoholes pesados. Los agentes de oxidación no son necesarios.

El metanol purificado producido cumple con creces los requisitos de pureza (especificaciones federales, grado A) con un contenido de metanol de al menos 99.85 por ciento en peso. Por simple modificación a la unidad de destilación purificada de metanoles, se elevaba la concentración a los máximos requisitos de pureza y el contenido de metanol en peso era de 99.95 por ciento y menos de 10 ppm de etanol también se puede lograr. La economía térmica de la etapa de destilación requiere aproximadamente 1 libra vapor por 1 libra de metanol producido.

Características del Proceso

1. Sin formación de pentacarbonilo cuando se usan equipos de acero al carbón y tuberías en el loop de síntesis.
2. Los efectos de las reacciones secundarias son en gran parte suprimidas. El metanol crudo contiene además de agua, alrededor de 1.5-3.5 por ciento de dimetil éter¹⁴, un 0.1 por ciento formiato de metilo y 0,1 por ciento alcoholes pesados. Prácticamente no hay formación de metano, que resulta en un bajo consumo específico de gas de síntesis por tonelada de metanol.
3. El catalizador tiene una vida útil de 3-5 años.
4. Alto grado de seguridad en la operación debido a un control sencillo de las temperaturas de reacción.

¹⁴ dependiendo del contenido de CO₂ en el gas de síntesis.

5. La producción de metanol con la más alta pureza, sin la adición de productos químicos.

Estas ventajas, y, en particular el uso de materiales sin aleación de construcción, hacen que el proceso sea adecuado también para la conversión de plantas de síntesis de amoníaco a la producción de metanol.

El siguiente esquema se combina producción y purificación de gas con la síntesis de metanol sobre la base de gas natural, que fue desarrollado para satisfacer las altas exigencias de la demanda.

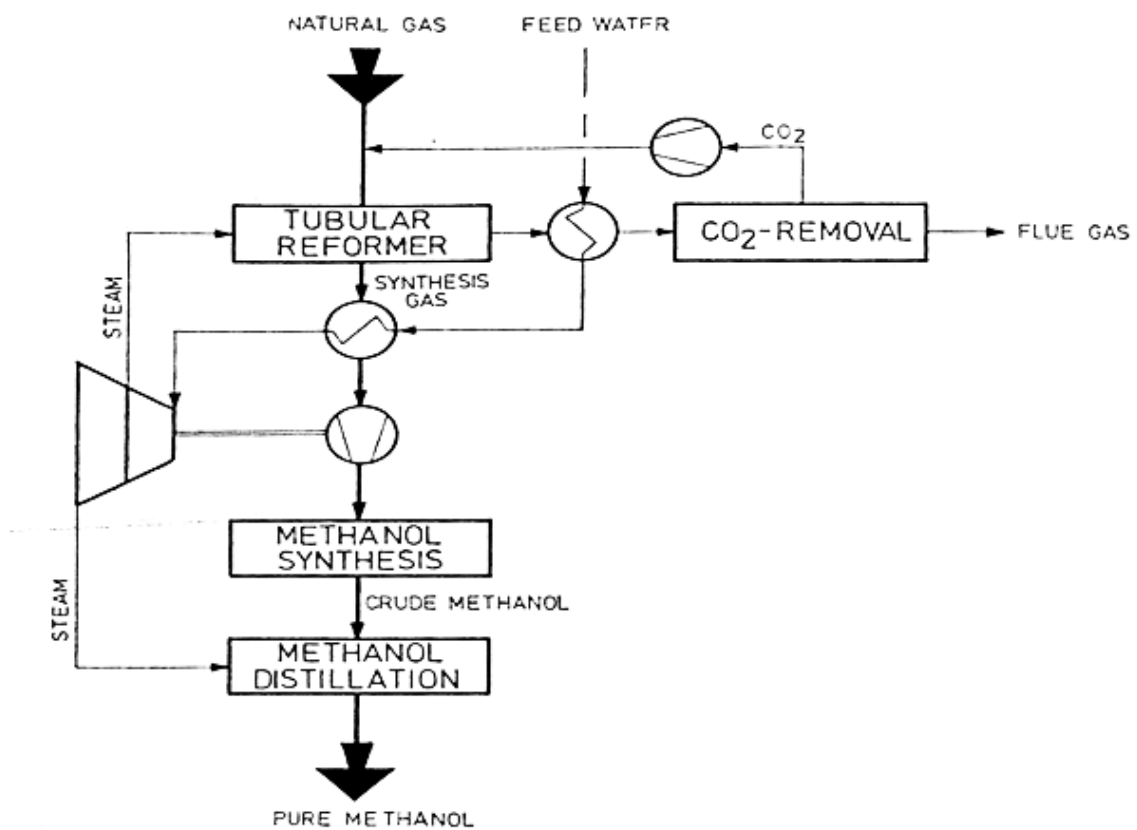


Fig. 2—Combined synthesis gas (natural gas feed) and UKW high pressure methanol synthesis.

Figura 5.6 Proceso de metanol(fuente Hydrocarbon processing, September 1970, pag 281)

La figura muestra la producción de metanol a base de gas natural como materia prima. El gas natural, vapor y el dióxido de carbono, que se recuperaba

de la gases de combustión, se convertían en el reformador tubular a una presión de 10-17 atmósferas y 850-900°C en la síntesis. El porcentaje de gas que contiene es de aproximadamente 9.8 por ciento de CO₂, 20-21 por ciento de CO, 69 por ciento de H₂, 1.5-2.0 por ciento de CH₄ y N₄. Después del enfriamiento y la compresión a 300 atmósferas el gas se suministra sin ningún tratamiento adicional a la sección síntesis.

El vapor del calor residual del proceso de reformado, después sobrecalentamiento a 500 ° C, se utiliza para conducir los compresores, y la turbina de vapor de escape se utiliza para el proceso de reformado y para los consumidores de vapor, tales como la unidad de destilación y la eliminación de CO₂. La síntesis de gas metanol de purga se utiliza como combustible para el reformador tubular. El sobre todo la planta es autosuficiente en lo que respecta al vapor durante funcionamiento normal. Donde los turbo-compresores son para la compresión del gas de síntesis, este sistema no puede aplicaba a las capacidades de metanol de 500 ton / día y superiores.

5.1.7 Proceso Vía Gas natural de Commercial Solvent Corp.'s (1955)¹⁵

Esta planta estuvo en Sterlington en la década de los cincuenta y dieron a conocer el proceso y las modificaciones que se le hicieron a la planta en 1955.

Esencialmente la planta se modificó en:

- 1) Un nuevo y más eficiente sistema de gas reformado.

Se bajó la presión en la línea de gas natural, el flujo enviado a los tanques le añadieron una cama de carbón activado para remover el azufre. Aquí el azufre orgánico y el sulfuro de hidrogeno son adsorbidas. El gas era precalentado por intercambio de calor con gas reformado caliente y mezclado con dióxido de carbono de la planta de amonio adyacente.

El vapor que reacciona a 30 psig es precalentado y mezclado con una combinación de gas natural y dióxido de carbono. Esta mezcla es enviada a 2 hornos reformadores paralelos. Los gases reformados CO, CO₂, H₂ formados aquí son expuestos a un catalizador de níquel contenido en un calentador vertical de tubos de aleación de acero. Los gases de combustión le bajaban la temperatura en un enfriador 250 psi. El vapor es generado después en una caldera, los gases de combustión son usados para precalentar la combustión del aire.

Después el vapor precalentado es enviado a mezclarse con el gas precalentado. Los gases reformados son enfriados en un intercambiador alimentado con agua precalentada y el gas frio es depurado, finalmente los gases entran al equipo de absorción de gases.

- 2) Un tercer convertidor

En el equipo de aportación de gases, el flujo del gas en una primera etapa tiene 5 compresores primarios¹⁶, 2 recirculadores de gas operan en paralelo para cada sistema de conversión para levantar la presión de los gases a 4800 psi.

¹⁵ La figura del proceso fuente

¹⁶ 2 compresores eran que de 2500 Hp

Cada par de recirculadores descargan a una cabeza con 2 trampas de aceite se en divide:

- a) En la alimentación principal que va al convertidor.
- b) El desvió de los fondos.
- c) Las líneas de apagado.

Estas líneas se conectan en varios puntos con el convertidor para cerrar la temperatura de control.

El flujo principal se le baja la presión y es enviado a la cama de catalizador, que después pasa a través de un cambiador de calor. El convertidor opera cerca 5000psig y 400 °C conversión está cerca del 12 a 15 % por paso.

3) la extracción para la destilación y purificación del metanol crudo

Una de las dificultades complejas con el metanol crudo refinado son las trazas (isopropil, Isobutil, alcohol, algunas cetonas y aldehídos) tienen puntos de ebullición cercanos al metanol. Porque los solventes comerciales usados en la nueva unidad de destilación extractiva realiza con dificultad la separación. En la unidad, el agua desempeña el cambio en proporción con las impurezas del metanol en el equilibrio del vapor. En la práctica, el metanol crudo es introducido en el plato 25 en la columna, el agua blanda va en el plato 40 (contiene los fondos). El flujo de agua debajo de la columna libera el metanol.

El solvente es recobrado en la columna, el agua es separada del metanol y de ahí, al tanque de almacenamiento para ventas.

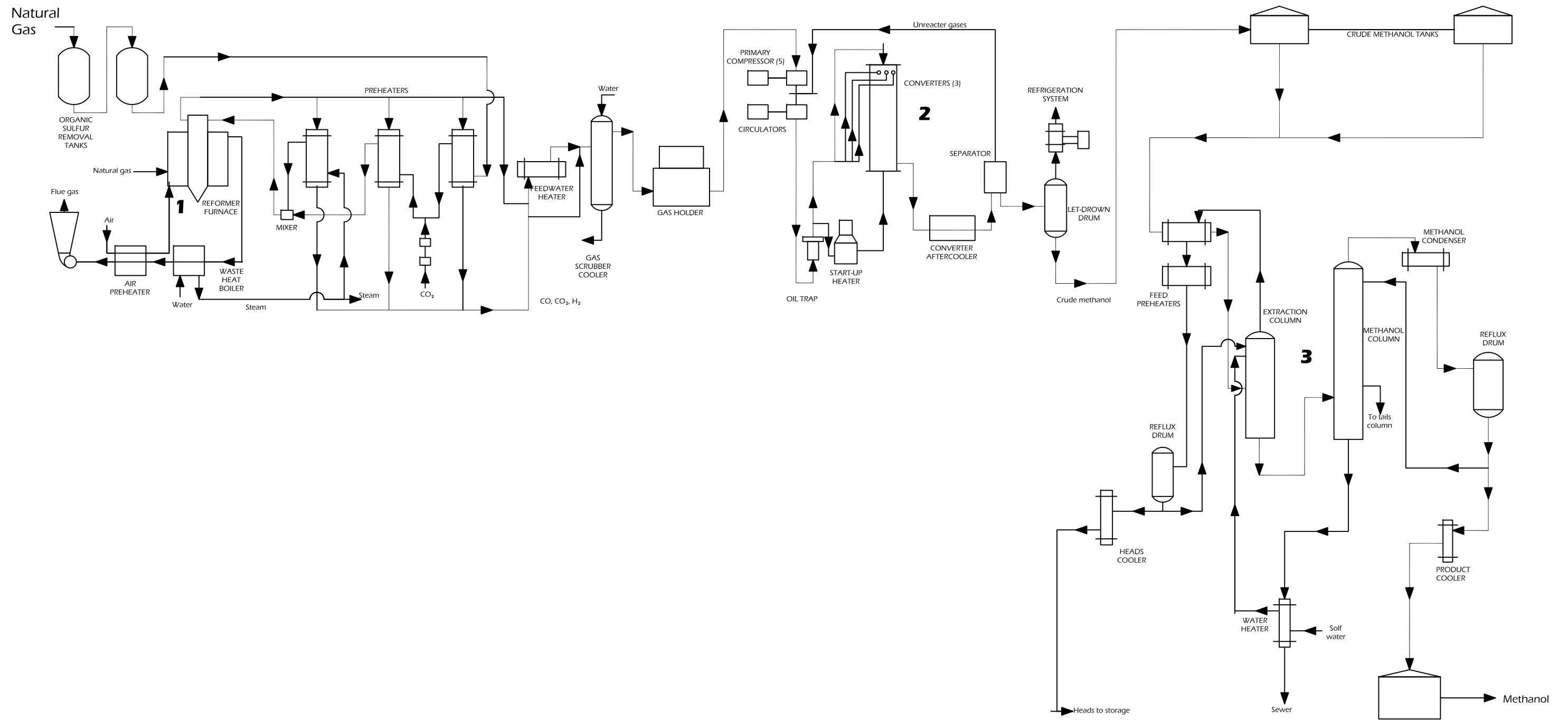


Figura 5.7 Proceso de Alta Presión Solvent Corp's (1955) fuente Better methanol synthesis. Chemical engineering. June pág. 371)

5.1.8 Proceso Foster Wheeler Corporation (1963)

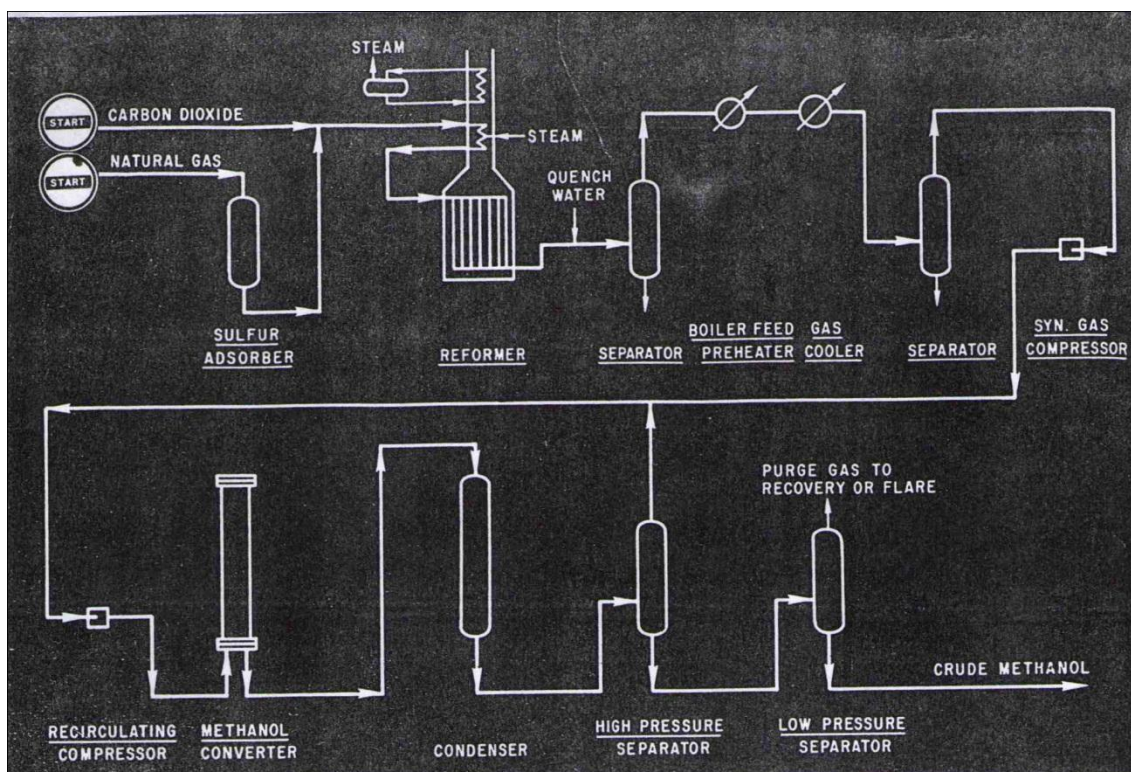


Figura 5.8 Proceso de metanol Foster Wheeler Corporation(fuente Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, November 1963 pag 238)

Un proceso para la fabricación de metanol sintético que empleaba vapor, gas natural y dióxido de carbono como materia prima.

En la preparación del gas de síntesis, se prevenía el envenenamiento del catalizador en el reformador, todo el azufre se debía quitar de la alimentación de gas natural por adsorción sobre carbón activado u otros medios.

Descripción del proceso

El calor de reacción es suministrado por la combustión de gas natural o de otros materiales. El calor residual es usado para generar vapor de proceso. Cuando el vapor adicional no está disponible para el arranque, este vapor puede ser suministrado por la quema de combustible adicional en el horno del reformador. Las cantidades de gas natural, vapor y dióxido de carbono que se alimentan al reformador se controlan cuidadosamente para asegurar la correcta proporción de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en los gases de Síntesis de metanol.

El gas producto del reformador, que consiste en hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y vapor, se enfría en una caldera de calor residual a 500 ° F. Se pasa a una caldera con agua de alimentación a donde se enfría a 250 ° F y posteriormente en un cambiador de calor disminuye la temperatura a 105 ° F. El vapor se condensa y se separa. El gas enfriado se distribuye en el compresor de gas de síntesis listo para la conversión.

Compresión y síntesis

El gas de síntesis se comprime a 4300 psi, se enfría y se combinan con el gas recirculado que no reaccionó desde el compresor de recirculación de metanol, y toda el agua condensada o aceite arrastrado es eliminado antes de que entre el convertidor.

El gas síntesis es precalentado a temperatura de reacción por intercambio de calor con el gas de salida y los gases que reaccionan en la cama de catalizador del convertidor.

El gas precalentado fluye a través de la cama de catalizador en la reacción exotérmica de síntesis de metanol que se lleva a cabo.

Después de la síntesis, el metanol crudo se condensa y se separa de la corriente del gas sin reaccionar. El gas sin reaccionar está compuesto de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y nitrógeno se recirculan con el compresor de recirculación y se combinan con carga fresca. Los inertes son removidos mediante una purga continua hacia la corriente de recirculación.

Cuando la presión del metanol crudo líquido se reduce a 65 psi, se liberan los gases disueltos y se combina con la purga de alta presión. Esto se limpia con agua y cualquier vapor de metanol se recupera. El gas depurado se dirige hacia el sistema de combustible de la planta.

En la corriente de metanol que va del depurador y la principal fluye el metanol hacia la unidad de destilación.

El metanol puede ser purificado por destilación extractiva o fraccionada, la pureza que se alcanza en este proceso es de 99.95% con una capacidad de 300 ton/día.

5.1.9 Proceso Metanol (Uhde)-Arthur G. Mckee and company (1963)¹⁷

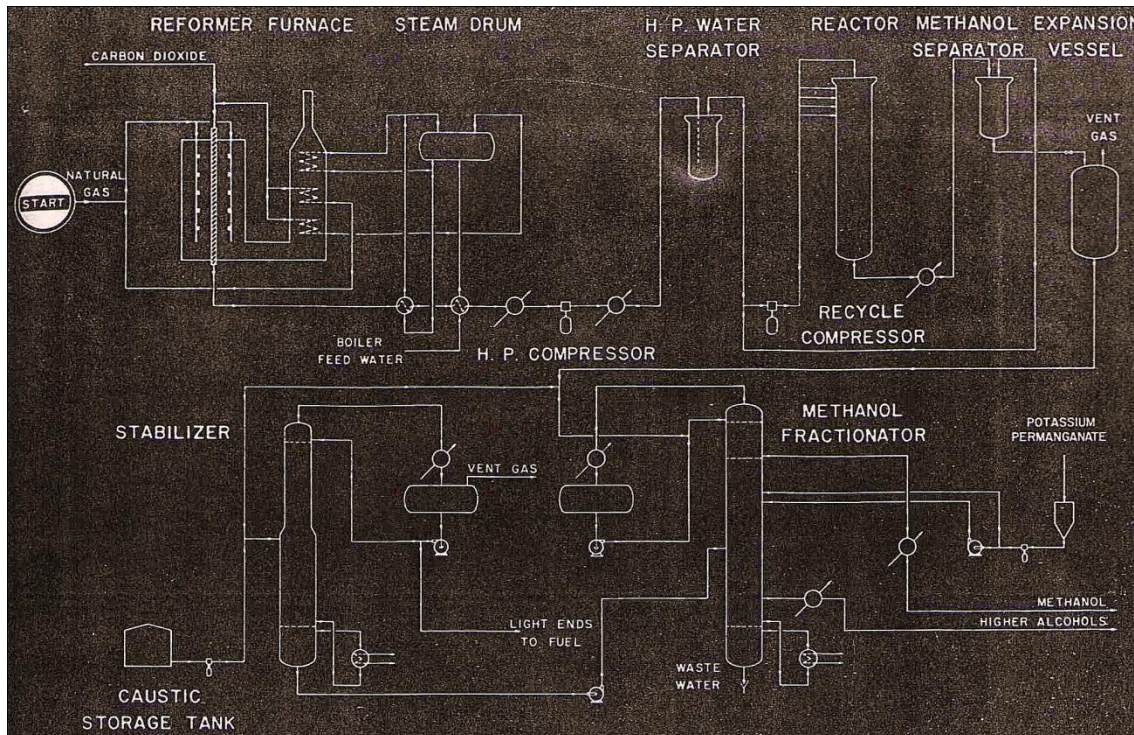


Figura 5.9 Proceso (Uhde) Arthur G. Mckee and Company.(fuente Hydrocarbon processing and Petroleum Refiner, November 1963, pag 197)

Un proceso para la fabricación de metanol anhidro que emplea: gas natural, etano, gas licuado del petróleo y cualquier hidrocarburo ligero. La síntesis del metanol se lleva a cabo a 4.600 psi. En las camas del catalizador de reacción, la temperatura alcanzada por los gases de entrada es aproximadamente de 615 ° F.

Descripción del proceso

El metanol es producido por la reacción de monóxido de carbono o dióxido de carbono con hidrógeno. El Proceso es catalítico y se lleva a cabo a temperatura y presiones elevadas. Cualquier fuente adecuada de H₂ y CO o CO₂ puede ser utilizada para producir el gas de síntesis. Para esa época se regulaba bajo condiciones económicas de los Estados Unidos y emitieron la consideración que el proceso más rentable es el de reformado de alta presión con gas natural y vapor de agua.

¹⁷ Traducción del sustentante integra del texto

El vapor-metano reformado produce un gas en el que la relación H_2 / CO es mayor de lo deseable para la reacción de metanol. Esta relación es teóricamente 2, pero la relación en la práctica es 2.25. Para lograr el equilibrio deseado, el dióxido de carbono de cualquier fuente externa disponible podía añadirse en la relación 3.5 de H_2 / CO_2 a reaccionar con exceso de H_2 .

El vapor-metano reformado del gas natural está unos $150^\circ F$ y es precalentado a $850^\circ F$, se mezcla con el vapor que también fue precalentado a $950^\circ - 1000^\circ F$ entonces el dióxido de carbono necesario para alcanzar la proporción deseada $H_2/CO + CO_2$ es agregado y la mezcla pasa a un banco de tubos de catalizador en la sección radiante de un horno. Las altas temperaturas favorecen la reacción de reformado. El exceso de vapor se utiliza para asegurar la utilización completa del metano.

Cuando la mezcla deja los tubos de catalizador pasa a enfriamiento con agua para que su temperatura se coloque por abajo de la temperatura de reacción lo más rápido posible. A continuación, en los intercambiadores de calor con agua de alimentación de calderas se vuelve a enfriar con agua antes de ir al compresor de alta presión. Este compresor eleva la presión de la mezcla a la del sistema del reactor, 4600 psig.

El reactor de metanol Uhde consta de camas del catalizador montado en un contenedor de alta presión. El volumen principal de gas de reacción entra en la parte superior del tanque y desciende a lo largo de la carcaza a través de un espacio anular. Este precalienta el gas y mantiene la presión de la carcaza constante. La carcaza es por lo tanto construida de acero con tratamiento térmico. De acero inoxidable o forrados de cobre se utiliza solo para la corrosión posible por la alta presión parcial de CO. En los fondos, el gas pasa por el lado de la carcaza por un cambiador de calor de carcaza y tubos tubo-tipo construido dentro del rango de presión. Ahí es calentada por los productos de reacción dejando el convertidor. Del intercambiador de calor de los gases de alimentación pasan a través de un tubo central de la parte superior del reactor y luego hacia abajo a través de la primera cama del catalizador.

La reacción H_2 y CO es fuertemente exotérmica. Para regular la temperatura sobre la cama de catalizador algunos de los gases se desvían al precalentador. Entran directamente en el espacio entre la cama del catalizador de enfriamiento y los gases que salen por encima de la cama del catalizador.

Los gases que salen del fondo de la cama del catalizador pasan por el lado de los tubos del intercambiador de calor antes de salir del reactor. Luego se enfría con agua y pasa al separador de metanol en el que se retira el metanol condensado. Los gases sin reaccionar se devuelven al reactor por el compresor de recirculación. El metanol es despresurizado a un tanque de expansión en el que los gases disueltos se estabilizan y se ventean. Después de la estabilización se eliminan los productos finales ligeros (éteres, hidrocarburos y no condensables). Una pequeña cantidad de sosa cáustica, se añade con la alimentación estabilizada para neutralizar los ácidos formados como subproductos.

El metanol estabilizado es cargado hacia el fraccionador de metanol para la purificación. La corriente lateral de recirculación es retirada del fraccionador y se trata con una solución de permanganato de potasio al uno por ciento para eliminar aldehídos, etc, por la oxidación. Los productos ligeros de este fraccionador se devuelven al estabilizador en el que se unen a la corriente de los productos finales ligeros. El metanol purificado se retirara en la corriente lateral. Alcoholes pesados se retiran más abajo en la columna de fraccionamiento. Las sales, MnO_2 y el agua se retiran a los residuos en la parte inferior de la torre.

5.1.10 Proceso Metanol (Inventa-Vulcan)- Vulcan-Cincinnati, Inc.(1963)

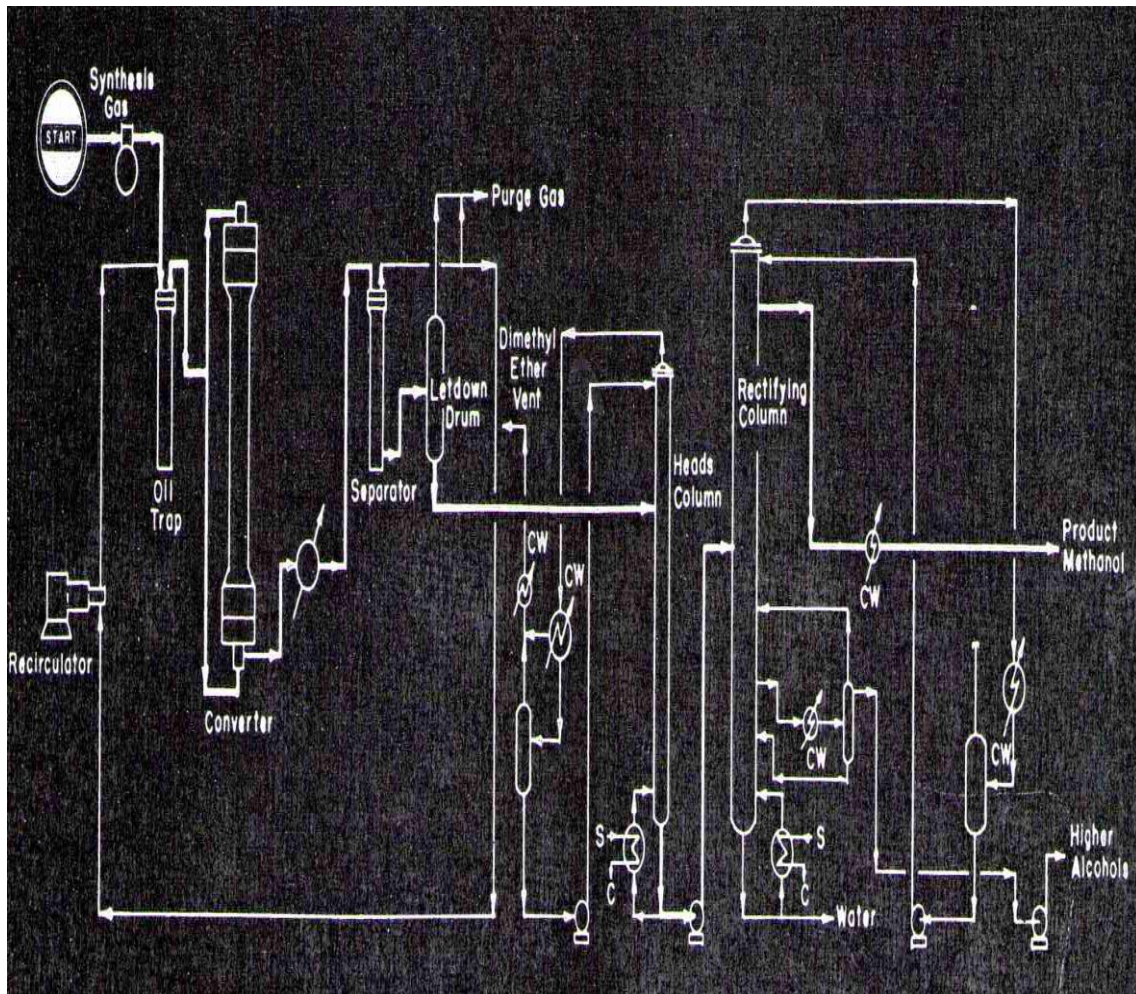


Figura 5.10 Proceso Metanol Inventa-Vulcan(fuente hydrocarbon processing and petroleum refiner, marzo 1963 pag 198)

Un proceso para la fabricación de metanol que emplea Monóxido de carbono o Dióxido de carbono e hidrógeno. La composición del gas de síntesis puede ser preparada a partir de una variedad de materias primas, como: gas natural, carbón, coque. Productos derivados de gas y del petróleo. El gas de síntesis es depurado con monoetanolamina o un sistema de carbonato caliente era usado para este propósito si es necesaria la eliminación de CO_2 .

El gas de síntesis es llevado de 5.500 psi en un compresor de múltiples etapas. La corriente de gas pasa a través de una trampa de aceite, después a un convertidor que se llena con el catalizador y que contiene un intercambiador tubular en su parte inferior.

El gas de alimentación entra en la parte superior del convertidor y las corrientes de la parte exterior de la cama del catalizador en el intercambiador. A continuación, el flujo de la parte del domo del convertidor retorna a través de la cama del catalizador y llega a un lugar donde la reacción de producción de metanol se lleva a cabo. La corriente caliente pasa a través de los tubos del intercambiador, donde el calor se transfiere al gas entrante al convertidor. De esta manera, el gas es precalentado a temperatura de reacción.

La corriente gaseosa dejando el convertidor pasa a través de un intercambiador de enfriamiento por agua y entra en un separador de los productos condensables, que extraen principalmente metanol. Los gases no condensables dejan el domo del separador y se recirculan a través de un compresor de refuerzo para unirse a la alimentación fresca en la trampa de aceite.

El metanol crudo de los fondos del separador se baja a 400 psi en un flash y luego a la presión atmosférica antes de entrar en la fase de acabado.

Purificación de metanol se lleva a cabo en dos torres de destilación, un fraccionador de trazas y una torre de rectificación.

El proceso contaba con un catalizador que permite el cierre automático del control de instrumentos de las temperaturas de reacción dentro de un rango estrecho, dando así las condiciones de operación que son altamente selectivos y activos.

Instalaciones comerciales

Emser Werke AG, Hércules Powder Company, Borden Internacional, Inc, Borden Chemical Company. Las capacidades de estas plantas iban desde 30 hasta 300 toneladas por día.

5.1.11 Proceso Metanol Gilder Corp. (1965)

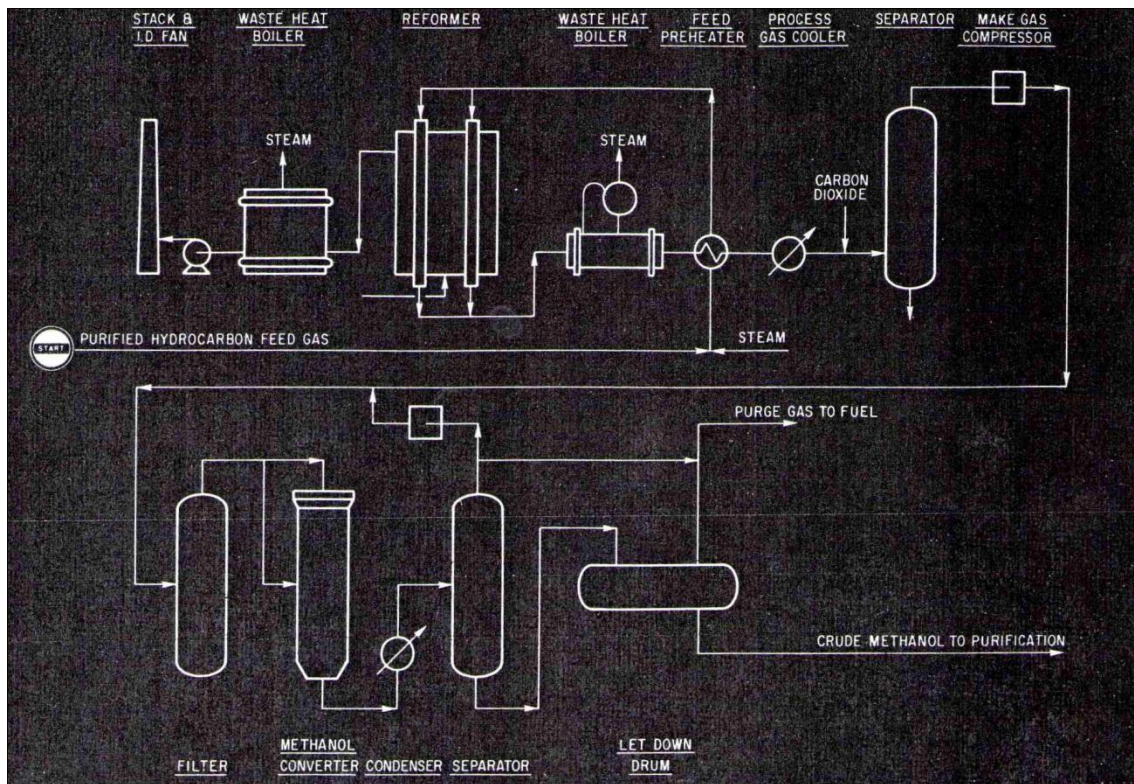


Figura 5.11 Proceso de metanol Gilder corp. (fuente Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, november 1965 pag239)

Un proceso para la fabricación de metanol refinado de la más alta calidad comercial que emplea como materia prima: gas natural, gas de refinería, hidrocarburos ligeros, gasolina natural, nafta, y el dióxido de carbono.

Descripción del proceso

El metanol crudo es producido a partir de hidrógeno y gas de síntesis que contiene óxidos de carbono. Las cantidades relativas de monóxido y dióxido están determinadas por consideraciones económicas en función del gas y del vapor reformado a las condiciones seleccionadas. La síntesis de metanol a partir del gas contiene una apreciable cantidad de dióxido de carbono son resultado de las pérdidas de calor de reacción en el convertidor, aunado a que la operación se lleva a cabo con una baja tasa de recirculación, mayor control de la temperatura, menos formación de subproductos y reducción del peligro en las condiciones de metanizado. La producción de más metanol crudo diluido

no es deseable, hasta que es refinado por destilación extractiva. La cantidad deseada de dióxido de carbono se añade después del paso de reformación. La ausencia de dióxido de carbono en la alimentación del reformador permite trabajar a mayores presiones, lo que resulta en costos y la utilidad de compresión bajos.

La materia prima de hidrocarburos es la primera procesada para que sea adecuada con el vapor reformado sobre catalizadores de base níquel. El hidrocarburo purificado y el vapor son precalentados entrando a 200 psig en el reformador en donde se hacen reaccionar para producir hidrógeno crudo, gas de síntesis que contiene, los óxidos de carbono, vapor, y menos del 1% de metano. El gas se puede enfriar con un intercambiador de calor residual, con un precalentador de alimentación u otros equipos de recuperación de calor y con agua de enfriamiento. El dióxido de carbono se agrega para producir un gas de síntesis adecuado que se comprime a 5000 psig.

La composición y la recirculación del flujo de gas de síntesis a través de la eliminación del filtro de aceite al convertidor de metanol en el que se precalienta el gas a la temperatura de reacción por intercambio de calor con el gas que ya reaccionó, y la reacción de síntesis del metanol se produce a través del catalizador de zinc-cromo cerca de los 700 ° F. El metanol producido en el convertidor se condensa por enfriamiento de agua y separado del gas que no reaccionó. El gas sin reaccionar, a excepción de la purga para controlar el descenso de inertes en el sistema, se comprime y se regresa a la trampa de aceite. La solución de metanol crudo se estabiliza en el tanque de expansión a 75 psig y hay liberación de gases disueltos. La solución de metanol crudo fluye ya sea para el almacenamiento temporal o para equipos de purificación en el que se refina a una concentración de 99.85% CH₃OH.

El dióxido de carbono usado en el proceso puede ser de cualquier fuente, siempre que sea sustancialmente puro y libre de azufre. Puede ser obtenido de los gases de combustión del reformador con procedimientos de recuperación adecuados.

Los gases de combustión del reformador son enfriados en un intercambiador de calor residual. Este calentador puede auxiliar a los requerimientos energéticos de la planta para producir vapor en exceso.

El vapor se produce a una presión elevada y es sobrecalentado para proporcionar fuerza motriz para las unidades del compresor cuando las condiciones económicas son favorables. El uso de compresores centrífugos en plantas de gran tamaño es correcto.

Ubicación de la planta de producción

Corporacion fertilizadora de la India, Trombay India, capacidad de la planta 125 ton/d

5.2 PROCESOS DE BAJA PRESIÓN (1967)

5.2.1 Proceso ICI (1967)

El proceso de ICI estuvo disponible desde noviembre de 1967, el proceso se ilustró con un ejemplo de una planta de 1000 toneladas al día.

El esquema general el diagrama de flujo para la planta de baja presión del metanol está en la figura siguiente:

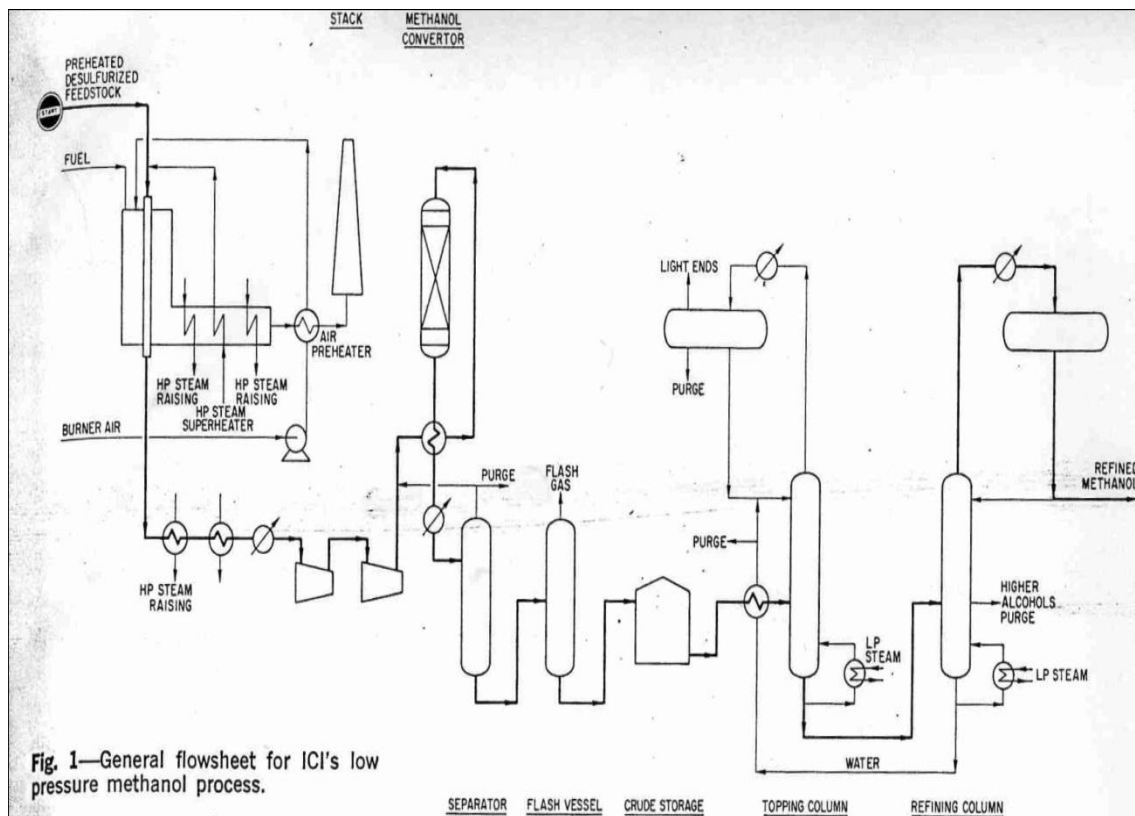


Figura 5.12 Diagrama del proceso de metanol de baja presión de ICI. (Fuente, Hydrocarbon processing. March 1969 pag. 147)

Proceso

La primera unidad es la del vapor reformado usando nafta o hidrocarburos extraídos del gas natural. Existe una ventaja de diseño razonable para concentraciones bajas de metano para 2 o tres por ciento en el gas reformado. El calor de los gases de combustión y el de síntesis son usados para producir vapor que llega al compresor y al circulador. Después de la recuperación de calor se incorpora para producir más vapor, para La presión de alta y baja del

agua de alimentación de la caldera de calefacción y su enfriamiento posterior, el gas reformado pasa a un compresor centrífugo que entrega el gas a 750 psi para el loop de síntesis. El compresor es impulsado por una turbina de vapor con vapor de media presión (600 a 900 psi) y reparte el vapor a baja presión (70 psi) para su uso en la planta de destilación. Como resultado del contenido de calor del vapor que se utiliza casi en su totalidad, la energía extraída de él para conducir la máquina cuesta poco más que su equivalente térmico real.

El gas comprimido que entra en el loop de síntesis, donde el arreglo básico es ampliamente conocido. Dispone de un circulador, convertidor con intercambiador de alimentación/efluentes, enfriador y separador. El cambio más significativo es que debido a su baja temperatura de funcionamiento y la presión, un tanque convertidor de pared caliente se puede utilizar ahora. Esto significa que el catalizador se vierte directamente en el recipiente y el control de la temperatura se efectúa mediante la inyección de gas frío a niveles adecuados en la cama del catalizador.

Distribuidores especialmente desarrollados, que proporcionan una excelente mezcla permitiendo al mismo tiempo la carga y descarga de catalizador fácilmente. No es necesario dividir el convertidor en compartimentos separados para cada cama. Este procedimiento, además de ser tardado y costoso, lleva un tiempo de residencia largo, debido a la complejidad de los procedimientos en los cambios de catalizador. La facilidad y rapidez con que se cambia el catalizador puede llevarse a cabo con el convertidor de baja presión, es por tanto, una notable función del proceso. Los gases que salen del convertidor, que operan en el rango de temperatura de 450 a 520 ° F se enfrían en los intercambiadores y estos llevan los gases de entrada del convertidor a la temperatura de reacción. Después de esto el metanol se aísla y se transporta al separador de metanol crudo.

Los gases no condensados, después de la adición de gas, se reciclan de nuevo al convertidor mediante una bomba de circulación giratoria. Para mantener el gas inerte en el loop de síntesis a un predeterminado nivel óptimo. Una pequeña cantidad de gas se purga antes de su adición. El producto crudo de metanol, que contiene aproximadamente el 75 por ciento de metanol, se deja

en un recipiente de flash de una sola etapa. Los gases disueltos son expulsados, posteriormente de pasan a la sección de destilación y el resto al reformador como combustible. La formación de productos sobre el catalizador se reducen al mínimo a causa de la temperatura de funcionamiento más baja y el metanol crudo de alta pureza se obtiene. Esto conduce a un aumento de más de todas las eficiencias de material de proceso.

La última parte es la sección de destilación que es similar a la utilizada para las plantas de metanol de alta presión. El proceso generalmente, emplea dos columnas, la primera elimina las impurezas volátiles (éter de dimetilo, ésteres, cetonas, carbonilos de hierro) y la segunda hace lo mismo con el agua y los alcoholes pesados. Gracias a los avances en tecnología de destilación le permitía al proceso producir metanol refinado para usos con las especificaciones federales grado "A" y también con una significativa reducción en el consumo de vapor de casi 50 por ciento.

Catalizador

Como es sabido, el metanol es producido comercialmente del gas de síntesis que consiste principalmente de hidrógeno y óxidos de carbono. En el proceso convencional de alta presión, este gas se hace reaccionar sobre un catalizador de zinc-cromo en temperaturas que van de los 580 a los 750 °F, son condiciones necesarias para llevar a cabo la reacción a alta presión (5000 psi), con el fin de obtener un porcentaje razonable de conversión del gas de síntesis de metanol en el reactor, principalmente debido al equilibrio establecido entre el metanol, el hidrógeno y los óxidos de carbono.

Un factor indispensable para el costo de producción de metanol ha sido la energía que se requerida para comprimir el gas de síntesis en la producción a la presión de 5,000 psi. Una significativa brecha en el costo de producción de metanol, se lograba si la presión era reducida. Sin embargo, con el catalizador convencional de zinc y cromo, era poco rentable trabajar a presión reducida debido al porcentaje conversión que se reducía a aproximadamente 5.5 por ciento, a 5.000 psi a 2 por ciento de 3000 psi y 750 psi en la concentración máxima de metanol que no era lo suficientemente alta como para la condensación ocurriera. Por otro lado, si un catalizador se encontraba que

estaba activo entre 400 y 550 ° F en las presiones más bajas, el límite de equilibrio en la conversión de metanol sería considerablemente bajo. Era posible, por tanto, que el diseño de funcionamiento de la unidad de síntesis de metanol sucediera a una presión mas baja.

Como consecuencia de estos factores, ICI comenzó el programa de investigación intensiva para encontrar un catalizador más activo que el tipo convencional de zinc-cromo para su propio uso. Desde el trabajo anterior con catalizador a base de cobre, se sabía que la actividad es mayor que en los catalizadores convencionales de cromo-zinc, pero tuvo una vida corta. La causa principal de esta corta vida se atribuyó a un envenenamiento debido a la alta concentración de azufre en los gases de síntesis producido por la gasificación de los procesos de uso común en el momento. Con la llegada del vapor reformado, un gas prácticamente libre de azufre se puso a disposición y durante los siguientes 4 a 5 años a raíz de los resultados de laboratorio, el desarrollo intensivo de un nuevo catalizador a base de cobre se llevó a cabo con éxito. Para proyectos de nueva planta de metanol en su sitio de Billingham, ICI seleccionado 750 psi como una presión adecuada síntesis como:

- a) Esta presión encajaba bien con los sistemas de compresión de gas.
- b) El licenciador de los compresores centrífugos para este tipo de proceso no impuso ninguna restricción

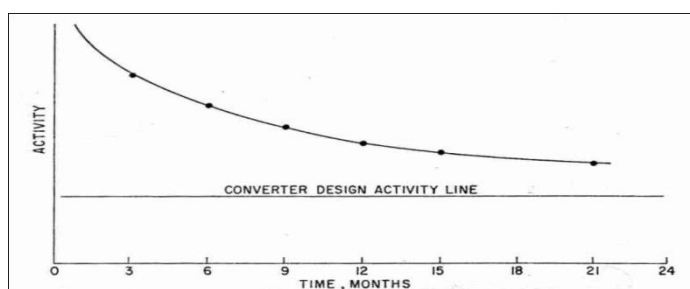


Fig. 2—Catalyst activity has remained well above design value.

Figura 5.13 Grafica tiempo vs actividad del catalizador (fuente Hydrocarbon Procesing, march 1969 pag.149)

El funcionamiento del catalizador instalado en esta unidad superó todas las expectativas con las tasas de producción de plantas siempre por encima del valor de diseño. El rendimiento general del catalizador se muestra en la figura

anterior, como puede verse en la curva, la actividad del catalizador ha sido muy bien mantenida y, en consecuencia, la garantía de la vida del catalizador ofrecido por ICI se estuvo revisando periódicamente a medida que se ganaba experiencia operativa. La garantía que ofrecía estaba en consonancia con la ofrecida por los otros catalizadores en una planta de síntesis de metanol.

Las ventajas y características distintivas que ofrece este proceso único en comparación con las rutas de alta presión son:

A) Incremento en la eficiencia material y el uso exclusivo de compresores centrífugos en plantas de hasta 150 ton/día de capacidad que resulta en bajos costos de producción.

B) Reducción de los costos de instalación del reformador y del compresor, y también en el uso de equipos de baja presión en el circuito de la síntesis que arroja bajos costos de capital.

C) Reducción en los requisitos de mantenimiento del compresor y un diseño sencillo conversor que permite un rápido reemplazo del catalizador cada vez más en el tiempo corriente.

El efecto de estos factores permite alcanzar ahorros que normalmente se asocian con las grandes instalaciones pero se pueden alcanzar en la unidad de pequeña capacidad. Esto es el pequeño fabricante pudo producir metanol a los mismos costos que el gran fabricante de una planta de alta presión.

Los parámetros de proceso disponibles permiten temperaturas y presiones relativamente bajas, y por lo tanto equipamiento de serie y materiales de construcción estándar que se utilizó para la mejora del proceso de baja presión y aún así lograr un sistema eficiente que las corporaciones aceptaron los principios tanto de calor residual y recuperación de energía.

CONDICIONES DE REFORMACION

Estudios preliminares de la planta indicaban que la relación entre la presión de reformación y el exceso de vapor entre la energía del sistema, su importancia es primaria en la evaluación de diagramas de flujo para una planta de metanol de presión baja.

La termodinámica de las reacciones de reformado con vapor de metano son tales, que la conversión de metano aumenta a medida que disminuye la presión y al aumentar la temperatura de reformación. Además, cuando la relación de vapor de metano aumenta también lo hace la conversión de metano.

Evidentemente, era buena ventaja mantener el contenido de metano del gas reformado lo más bajo posible, el metano es un material inerte en la reacción de síntesis del metanol entre más alto es su contenido mayor será la purga del circuito de síntesis y consecuentemente mayor será la pérdida de reactivos de proceso (CO , de CO_2 y H_2) del sistema. El rendimiento total del proceso sufre como resultado.

Este efecto se ilustra en la figura, para 500 toneladas cortas por día la planta de gas natural basado en las necesidades de gas de síntesis se traza contra el contenido de metano del reformador primario en función de la presión. La cantidad estequiométrica de CO_2 correcta se agregó en el gas reformado antes de la compresión del gas de síntesis. El aumento de agregar metano, afecta a la mayoría de las materias primas, al consumo de combustible y sólo en menor medida como purga del loop, se devuelve como combustible del horno.

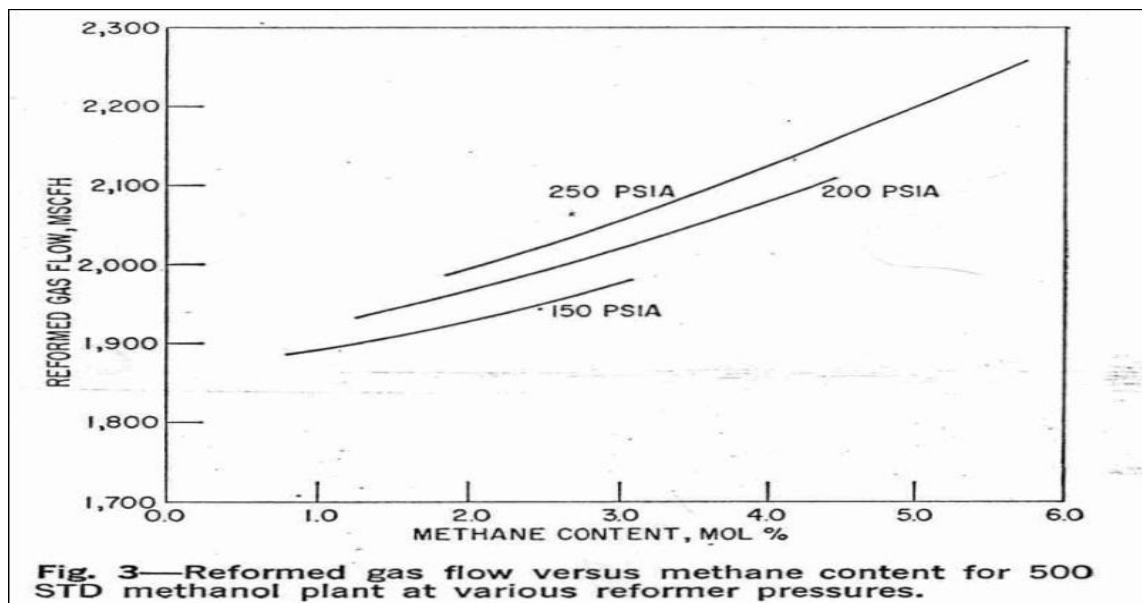


Figura 5.14 Gráfica de flujo de gas vs contenido de metano a varias presiones de reformado (fuente Hydrocarbon processing, March 1969, pag 149)

Un factor importante es el incremento de los gastos de funcionamiento asociados con aumentos tanto en gas de síntesis y en la compresión de las materias primas. Los requerimientos energéticos tradicionales para la compresión del gas de síntesis se indican en la figura siguiente, para diferentes presiones de reformado e indica el desacuerdo con el contenido inerte de la composición de gas. El incentivo en términos de poder de compresión de gas de síntesis está en conseguir un gas de síntesis bajo en metano. Como era de esperarse, es considerablemente menor que otros procesos de síntesis de metanol alrededor de 5000 psi, donde el consumo de energía correspondiente se encuentra en la región de 15.000 caballos de fuerza.

Anteriormente, el incentivo ha sido determinar los peligros asociados a manejar temperaturas en el reformador cercanas a los 1650 ° F con presiones tan bajas como 100 psi y así, alcanzar en algunos casos estar por debajo del 1 por ciento del metano.

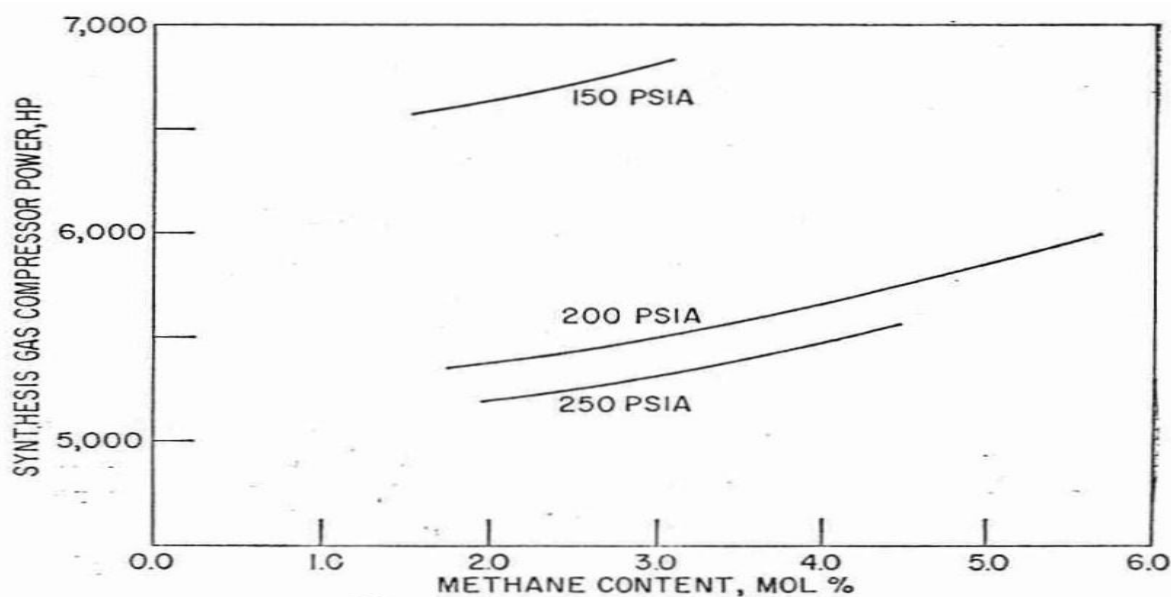


Fig. 4—Typical synthesis gas compressor horse power versus methane content for 500 STD methanol plant.

Figura 5.15 Rendimientos en 3 presiones diferentes (fuente Hydrocarbon Processing, March 1969 pag 149).

En todo proceso basado en baja presión de síntesis a medida que disminuye el factor de potencia, las ventajas de este tipo de diseño decrecen

considerablemente y la síntesis a 750 psi, como estaba considerando, desaparece por completo. El horno de reformación fue diseñado, dentro de los parámetros probados en la práctica en las temperaturas entre 1500 y 1600 ° F y la resultante económica era la selección de otras variantes, como la relación vapor/carbono y la presión, para dar un contenido de gas metano reformado de 2 a 3 por ciento evitando así la necesidad de inversiones adicionales asociadas a un reformador que usaba altas temperaturas y un máximo de 25 a 35 por ciento en aleaciones de Níquel y con instalaciones adicionales de generación de vapor proporcionando un proceso extra.

Un factor adicional a considerar es que a medida que la presión de reformación aumenta en el reformador y los sistemas de recuperación de calor se incrementan, se debe a las grandes presiones de diseño, y también al hecho de que a medida que aumenta la presión de reformación también lo hace la carga térmica del reformador.

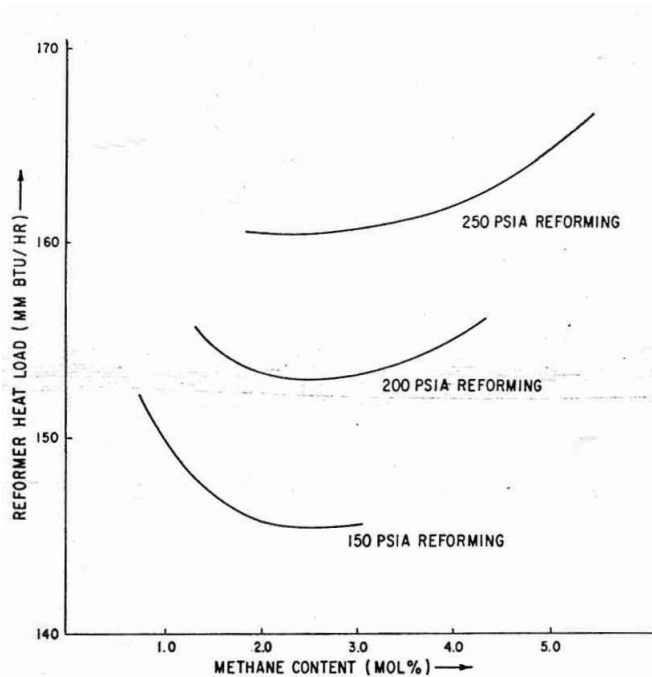


Fig. 5—Reformer heat load versus methane content for 500 STD methanol plant.

Figura 5.16 relación calor reformado vs contenido de metano(fuente Hydrocarbon Processing, March 1969 pag 150).

Los balances de energía son importantes, todas las unidades deben ser consideradas en esta etapa. Incluso en el diseño de plantas autosuficientes variaban de una a otra, en ese producto con normas de pureza que dictan diferentes usos del vapor de destilación y por lo tanto fue un concepto diferente de recuperación de energía. Debido a la reducción inherente en la energía para la compresión del gas de síntesis, era posible organizar la distribución del vapor y del sistema de alimentación, para que la presión máxima de vapor se encontrara en la región de 900 psig, proporcionando una presión de retorno relativamente simple y descanso a las turbinas. Otro de los resultados de las características deseables en la alimentación de la caldera era necesaria buena calidad en el agua. Además, el diseño de la caldera de gas reformado puede ser mantenido como una unidad de tubos de humo y el costo de la instalación de generación de vapor auxiliar, así como la de equipos de proceso de recuperación de residuos de calor se reduce significativamente.

SINTESIS

El loop de síntesis estaba diseñado para que la mayor concentración de metanol permitida se pudiese lograr mediante el uso mínimo de gas auxiliar. Este método de diseño de la sección de síntesis ofrece las siguientes ventajas:

1. Flujo mínimo de recirculación del gas que resulta de la potencia mínima de circulación.
2. Reducción de costos de las tuberías debido a la reducción del flujo en el circuito síntesis.
3. Diámetro mínimo del convertidor (en consonancia con los requisitos de L / D estipulado por ICI), debido a la reducción del flujo.

Cabe señalar que a fin de minimizar los requisitos de composición de gas a la mayor concentración de metanol - dentro de ciertos límites especificados por ICI - salida del convertidor, las condiciones de operación en el reformador tiene que ser modificado.

DESTILACIÓN

La sección de destilación de la planta de metanol eran diseñados para optimizar los servicios en general o los requisitos energéticos de la planta. Al variar la entrada de calor a las columnas, el diámetro de la torre y el número de platos teóricos, de alguna forma la optimización se puede observar. Esto permite el uso de tres diferentes tipos de regímenes de destilación para un proyecto de metanol dado:

1. Chemico de baja presión del sistema de destilación.
2. Chemico de alta presión del sistema de destilación.
3. Sistema ICI de destilación (alta y baja presión)

De los tres sistemas mencionados anteriormente, los sistemas de alta presión se pueden utilizar con gran ventaja, pero los costos de energía son altos. Esto se debe al hecho de que parte de la sobrecarga de una columna de destilación suministra los requerimientos de calor de la otra columna en el sistema, y por lo tanto logra ahorros comparables a los sistemas de evaporación multiefecto.

SISTEMA DE VAPOR Y RECUPERACION DE CALOR

El diseñador e ingeniero de proceso trabajaron estrechamente para definir un sistema de vapor eficiente, a la incorporación de recuperación máxima de calor en de todas las corrientes de proceso y también de los gases de combustible en la sección de convección del horno reformador.

En las corrientes del proceso también incluían las de gas y líquido de la sección de destilación, que tienen alto valor calorífico. Estas corrientes de la sección de destilación aportan un ahorro de calor de 0,5 MM Btu / ton. En las plantas que utilizaban gas natural a 20 centavos de dólar / MM Btu, se encontró que era económico utilizar estas corrientes como combustible en el horno del reformador.

El sistema de vapor era normalmente diseñado para dar un máximo de tres niveles de presión. El primero o punto de partida era seleccionado como un

nivel de presión nominal de 600, 900 o 1500 psig, en función de los costos del gas. El segundo escalón era el nivel de presión que brindaba el suministro de vapor a las operaciones del gas reformado. El tercer nivel de presión abastecía los requerimientos de calor en la sección de destilación. Una cantidad mínima de vapor condensado en el sistema de compresión por lo general daba como resultado un sistema de vapor más eficiente.

Cabe señalar que una planta bien diseñada requería de 32 MM-34 MM BTU / ton, dependiendo del nivel de vapor utilizado en la planta. La planta utilizando CO₂ consumirá aproximadamente un millón de Btu / ton menos de que el gas enriquecido de hidrogeno. Los requerimientos de energía pueden variar de 10 Kwh / ton a 50 Kwh / ton.

Ingenieros expertos en la evaluación de sistemas de vapor establecieron que los caballos de fuerza invertidos en el proceso son los requeridos. También se examinaron los volúmenes de agua para las diferentes turbinas de vapor y se determinó que los utilizados eran realistas y optimistas. En general la cantidad de agua (especialmente condensación) para las turbinas de Europa eran inferiores a las de turbinas estadounidenses. El ingeniero a cargo de la evaluación decidía si turbinas o compresores eran aceptables en el proyecto. Con demasiada frecuencia se encontró que el balance de vapor requiere un cambio drástico si un cliente decidía utilizar equipos exteriores. El ingeniero de evaluación también examinaba las pérdidas de vapor permitidas en el sistema, para cerciorarse de que las cifras de utilidad general eran aceptables.

Habiendo llegado al precio para hacer metanol en un lugar donde el CO₂ se disponía, se decidió estudiar los efectos sobre el costo de fabricar metanol en un lugar donde no se contaba con CO₂ y sin ningún costo. Otro aspecto fue introducido en el estudio de la consideración de que una planta donde el CO₂ puede estar disponible con algún costo, pero donde hemos tenido que establecer el precio máximo de CO₂ es porque el cliente puede pagar por utilizar el gas en la medida de la exigencia estequiométrica de la reacción. Los resultados de este estudio motivaron a investigar el efecto de cambiar la adición de CO₂ de 100 por ciento del requerimiento estequiométrico a aproximadamente 55 por ciento. Esta parte del estudio nos llevó a la conclusión

de que el proceso de ICI podría ser optimizado en el marco no sólo de todas las variables de proceso que podrían ser consideradas, sino también al considerar el costo de CO₂. El balance de esto se discutirá brevemente en el diseño de una planta de metanol sin adición, y el diseño de una planta donde se varía la adición de CO₂ dentro de ciertos límites.

PLANTA DE METANOL SIN CO₂

El loop de síntesis operaba con un gas rico en hidrógeno. Esto significa que el exceso de hidrógeno era eliminado del loop. También significa que más gas auxiliar se requiere, lo que resulta es que se necesitaba que las secciones de reformación y compresión fuesen de mayor tamaño. Específicamente, la planta de hidrógeno enriquecido requería 33 por ciento de composición de gas adicional.

Todos los factores mencionados por los pasos básicos de proceso que debían considerarse en el diseño de una planta de metanol con CO₂, también aplicaban al diseño de una planta de metanol sin CO₂. Sin embargo, un paso adicional puede ser requerido en la preparación de gas de síntesis. A fin de mantener un cierto nivel de CO₂ en el loop de síntesis según lo prescrito por ICI, el diseñador de proceso se tiene que detener especialmente la posibilidad de incluir un paso adicional. Al hacer los cambios adecuados en el funcionamiento del horno, y en el loop síntesis, el convertidor de cambio puede ser eliminado.

Aunque la planta de gas rico en hidrógeno requiere 33 por ciento más composición, el total de los requisitos de BTU's eran sólo ligeramente más altos. En el mismo nivel del sistema de vapor utilizados (600, 900 o 1500 psi), hay una diferencia de aproximadamente un millón de Btu / ton en favor de la planta de que emplea CO₂. Esto se debe al hecho de que todo el exceso de gas en el proceso utilizado en la planta de gas rico en hidrógeno excluía al CO₂ y el gas inerte lo volvían combustible. La mayor parte de la purga y los gases de combustible de gas natural se disparaban en la sección radiante del horno. Este combustible puede o no puede suministrar el calor necesario para generar el vapor suficiente en la sección de convección del horno. De vez en

cuando una pequeña cantidad de combustible se dispara en una cámara de combustión sección de convección para suministrar el calor necesario.

PLANTA DE METANOL QUE USA CANTIDADES VARIABLES DE CO₂

En este estudio se varió la cantidad de CO₂ añadido en la sección de reformación de gas, para cubrir el rango de 100 por ciento a 55 por ciento de la necesidad estequiométrica. En 100 por ciento de la tasa de la concentración CO₂ en el loop fue mayor que el mínimo permitido por la ICI. Se mantuvo la reducción de la tasa de la concentración de la adición de CO₂ hasta que llegamos a un punto donde nos encontramos con los requisitos mínimos admisibles de CO₂.

Este estudio parece indicar que el viejo concepto de la utilización de CO₂ tiene que ser modificado considerablemente para conseguir las mejores plantas para una determinada inversión. Era de esperar que el punto óptimo de CO₂ para pasar de 100 por ciento al 55 por ciento dependiendo del costo de CO₂ por tonelada, y el descenso del metanol a la salida del convertidor. Todavía creemos que no vale la pena mientras se recupera el CO₂ de los gases de combustión. Plantas de metanol en todo el mundo han perdido suministro de CO₂ en un momento u otro y han operado con gas rico en hidrógeno, pero a la capacidad reducida debido principalmente al aumento de las necesidades de composición de gas por tonelada de metanol. El producto metanol puro cumple con los más altos requisitos de calidad.

5.2.2 Proceso Lurgi de Baja Presión

Desde principios de los 60's Lurgi comenzó el desarrollo de un proceso de síntesis de la presión baja. El objetivo era encontrar un catalizador resistente y un proceso que fácilmente se pudiera combinar con la producción de gas y que ofreciera una economía óptima. La figura muestra el proceso de baja presión de metanol desarrollado por Lurgi.

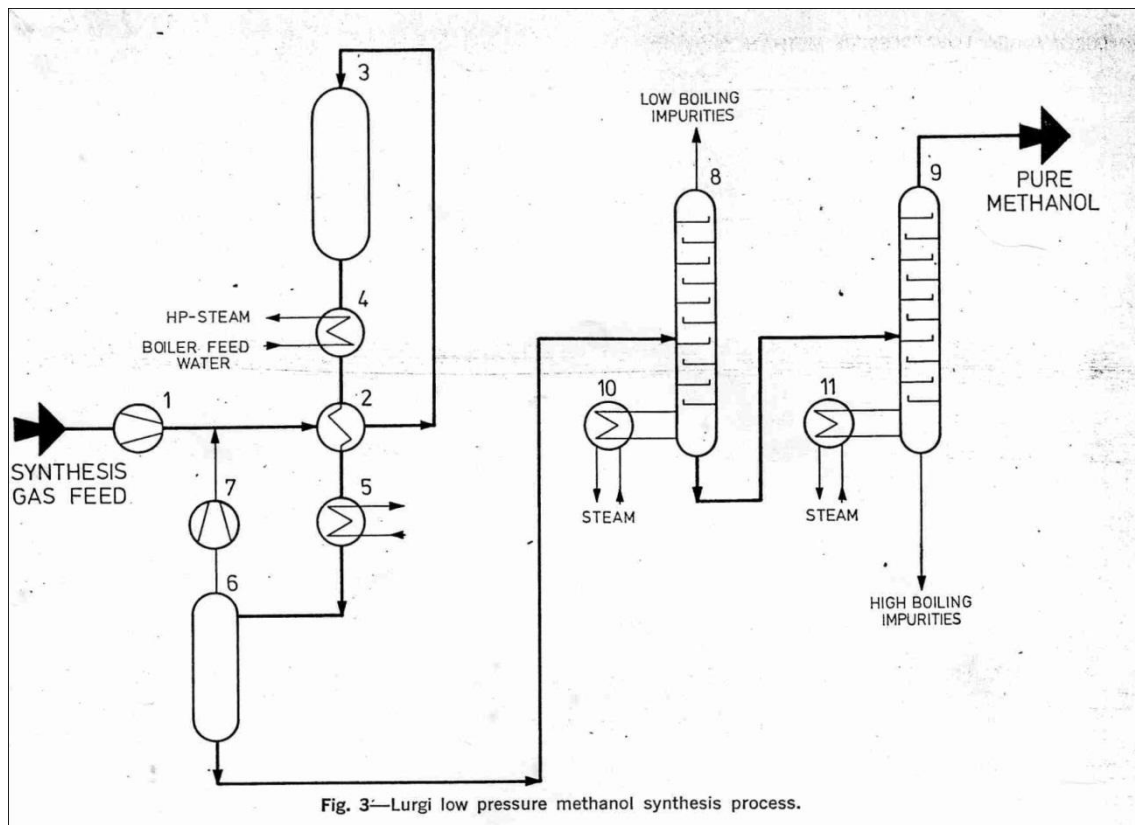


Figura 5.17 Diagrama de flujo proceso de metanol de Lurgi(fuente Hydrocarbon processing, September, 1970 pag 283)

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El gas de síntesis se comprime a la presión de síntesis de 40 a 50 atmósferas mediante un turbo compresor (1) antes de que se mezcle con el gas circulación. Esto es cuando el gas se origina a partir de la gasificación de los procesos que operan a presión alrededor de 40 atmósferas, por ejemplo, en la oxidación parcial, la compresión se omite. Después del intercambiador de calor (2), la mezcla de la alimentación entra en el reactor (3) para la conversión de

metanol en presencia de cobre que contiene el catalizador en un rango de temperatura entre 200 y 300 ° C.

El calor liberado durante la formación de metanol se utiliza para la generación de vapor de alta presión (4).

La mezcla de metanol con gas que sale del reactor se enfría (2), con circulación de gas, (5) con el aire o el agua. El metanol crudo condensado se separa (6) y el gas se recicla al reactor por el turbo compresor (7).

El metanol crudo extraído (6) se procesa para obtener metanol puro en la unidad de destilación. La columna (8) extrae el dimetil éter, formiato de metilo y otras impurezas de bajo punto de ebullición, mientras que la Columna (9) elimina las impurezas del agua y las de mayor punto de ebullición. Los reboilers (10) y (11) se calientan con vapor de baja presión. El producto se manda al tanque de almacenamiento dentro de las especificaciones exigidas por el cliente.

CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO

1. Un reactor tubular patentado especial se utiliza para la conversión del monóxido de carbono, dióxido de carbono y el hidrógeno en el metanol. La principal ventaja de este reactor es el tratamiento muy suave del catalizador que se mantiene a temperatura constante para llevar a cabo adecuadamente el flujo de gas. El mantenimiento constante de la temperatura de reacción es responsable de la eliminación sustancial de reacciones secundarias.
2. El calor de la reacción se utiliza para la generación de vapor para presiones superiores a 40 atmósferas, que se utiliza para accionar el turbo-compresor y posteriormente en forma de vapor de destilación.
3. El diseño del reactor asegura un funcionamiento seguro con alimentación parcial y elimina la posibilidad de un calentamiento excesivo del catalizador en cualquier condición de funcionamiento.
4. El catalizador que contiene cobre ha demostrado su utilidad durante la operación continua y proporciona una alta eficacia de conversión.

Sistemas integrados fueron desarrollados para el manejo de las diversas materias primas: la nafta, el gas natural y los pesados del petróleo. Y que puede ser aplicada en las plantas de metanol con una capacidad de 150 toneladas por día o más.

MATERIA PRIMA NAFTA

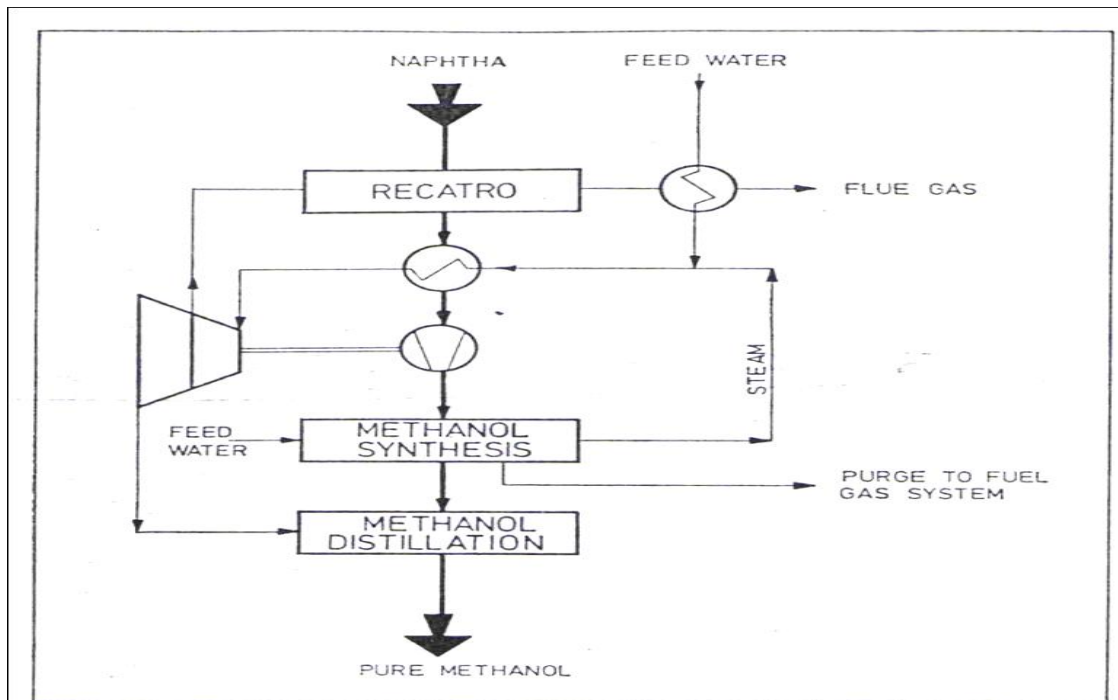


Fig. 4—Combined synthesis gas (naphtha feed) and low pressure methanol synthesis.

Figura 5.18 Proceso desarrollado por Lurgi para obtener metanol a partir de la nafta.(fuente Hydrocarbon Processing, September 1970 pag.284)

La figura muestra la producción de metanol a partir de la nafta. La nafta se convierte con el vapor a CO y a gas enriquecido con hidrogeno por el proceso de Recatro*. Después de utilizar su calor para la generación de vapor, el gas reformado se suministra a la síntesis. A medida que el proceso de Recatro operaba con un vapor de baja proporción de carbono, Los rendimientos del gas grado de síntesis, no recibía tratamiento alguno.

GAS COMO MATERIA PRIMA PRINCIPAL

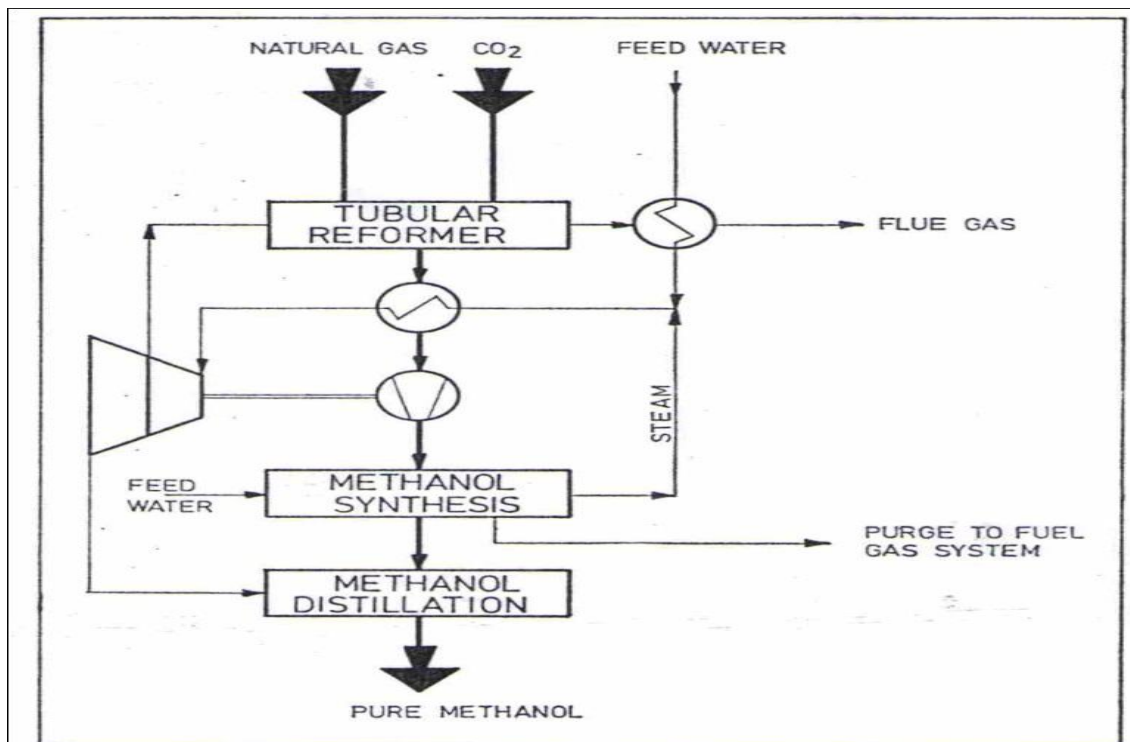


Fig. 5—Combined synthesis gas (natural gas feed) and low pressure methanol synthesis.

Figura 5.19 Proceso desarrollado por Lurgi para obtener metanol a partir del gas natural.(fuente Hydrocarbon Processing, September 1970 pag.284)

Cuando se producía metanol a partir de gas natural, existían dos métodos distintos que se aplicaban a este proceso: la operación estequiométrica y la no estequiométrica. El método más favorable decidía para cada caso particular. En este contexto, la disponibilidad de dióxido de carbono externa era de vital importancia.

Operación estequiométrica.

La Fig. 5 muestra la producción de metanol con gas natural como alimentación. El gas natural, vapor y dióxido de carbono se convierte al gas de grado síntesis en el horno tubular, la relación de $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ que es cerca de 2:2 (operación estequiométrica). Cuando el dióxido de carbono externo no está disponible, la cantidad necesaria para ajustar una relación estequiométrica

podía ser recuperado de los gases de combustión del horno tubular, posteriormente de la compresión, introducida en el proceso de reformación.

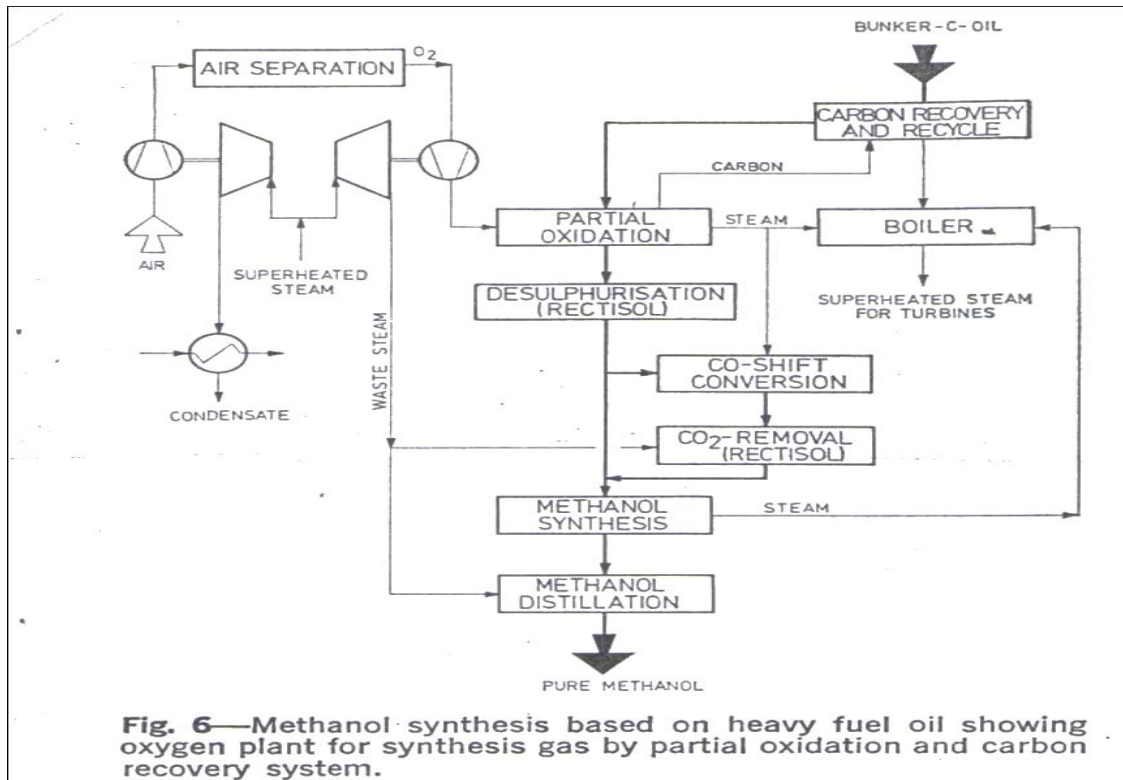


Figura 5.20 Proceso desarrollado por Lurgi para obtener metanol basado en los pesados del petróleo. (fuente Hydrocarbon Processing, September 1970 pag.284)

Operación no estequiométrica

Comparado con el método descrito anteriormente, el método no estequiométrico opera sin adición de dióxido de carbono durante la reformación del gas natural. El gas de síntesis resultante de la relación $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ era de 3:1 y contenía excedentes de hidrogeno. El gas de purga, es superior en cantidad y en general contiene mayor concentración en hidrógeno en comparación con la operación estequiométrica, este puede ser cargado a una planta de separación de gas para la recuperación de hidrógeno, o utilizados para el calentamiento del horno tubular.

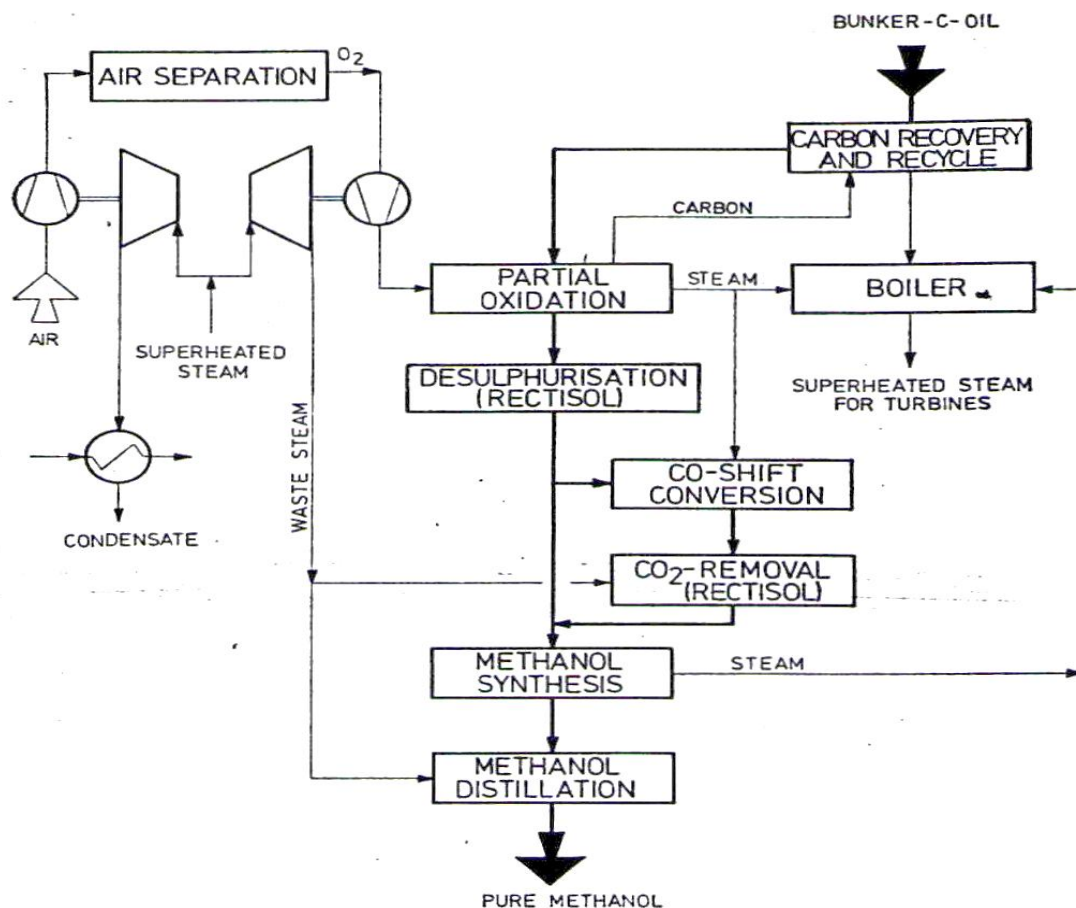


Figura 5.21 Síntesis del metanol basado en pesados del petróleo.(fuente Hydrocabon processing september 1970 pag 285)

Los pesados del petróleo como materia prima

En la figura se muestra la producción de metanol a partir de aceite pesado. La materia prima primero es gasificada por la oxidación parcial con vapor y oxígeno. El carbono que se forma durante la gasificación con vapor y oxígeno, se separa del gas de síntesis y luego se recupera para que pueda ser recirculado, en la entrada de materias primas y combustible pesado. El gas crudo es liberado de compuestos de azufre de hasta 0,1 ppm en un paso de la desulfuración mediante el proceso Rectisol*. Para ajustar la relación de CO : H₂, una corriente parcial del gas desulfurado se convierte libre de CO₂ por lavado Rectisol y luego regresa a la corriente principal. El gas de síntesis obtenido está en la presión necesaria para la Síntesis de metanol para que la compresión se omita.

5.2.3 Proceso Metanol ICI (1977)

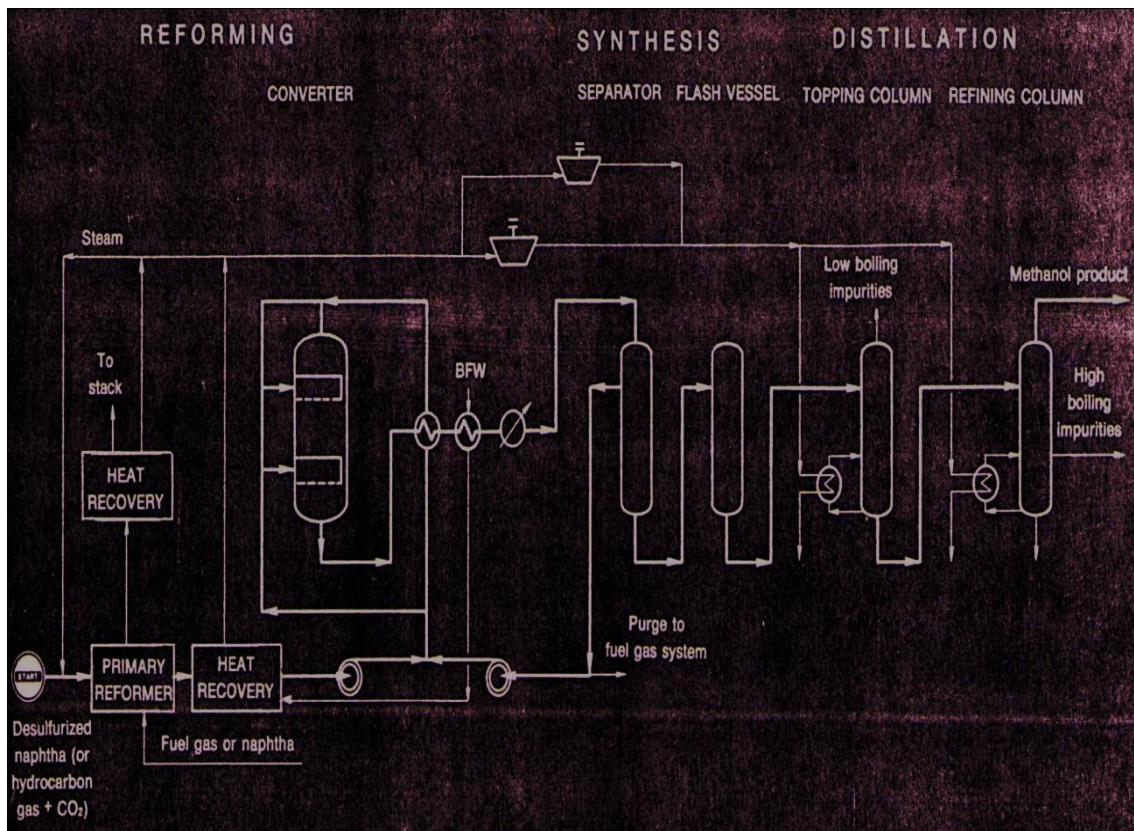


Figura 5.22 Proceso ICI de metanol (fuente Hydrocarbon processing, November 1977 pag 182)

Un proceso para la fabricación de productos químicos o de combustible de metanol grado de materias primas de hidrocarburos gaseosos, líquidos o sólidos.

Descripción del proceso

La alimentación de hidrocarburos es desulfurado por acción catalítica o por procesos de absorción mezclado con vapor del sistema y pasa hacia a un reformador tubular. El gas sale de los tubos de reformación entre 800 y 850 °C, antes de pasar a la sección de recuperación de calor. Después de enfriar a temperatura ambiente es comprimido por un compresor de turbina centrífuga a una presión entre 50 y 100 atm. El gas de síntesis se añade al loop de síntesis que comprende los siguientes equipos:

Bomba de circulación, convertidor; intercambiador de calor, intercambiador de recuperación de calor, enfriador y el separador. El producto crudo se destila en dos o tres columnas.

Las características principales del proceso son: un catalizador de síntesis basado en cobre altamente estable, un convertidor sencillo, la recuperación de calor y un sistema óptimo de destilación. El catalizador de síntesis opera en el rango de presión de 50 a 100 atm, entre 200 y 300 ° C y tiene una duración de hasta cuatro años. El convertidor es un recipiente a presión que contiene una cama individual de catalizador. La reacción se apaga severamente por gas frío inyectado a través de aspersores especialmente diseñados. El catalizador puede ser cargado por la parte superior del convertidor y se descarga en la base en cuestión de horas. El Calor de la reacción es recuperado del efluente del convertidor para precalentar la caldera de alimentación de alta presión. Los sistemas de recuperación de calor implican el reformador y el loop de síntesis, junto con el sistema de energía que se optimizó para obtener el máximo aprovechamiento del calor y los niveles de temperatura, obteniendo así la mayor economía en el Consumo de materias primas. La sección de destilación es optimizada para el consumo de energía y el costo de capital. Un sistema de dos o tres columnas puede ser diseñado para satisfacer la especificación Federal de Estados Unidos Grado AA.

El combustible pesado o el carbón son parcialmente oxidados por el oxígeno y el vapor. El gas producido que contiene gran parte de H₂, CO, CO₂, junto con algunas trazas de impurezas a las que se les remueven los compuestos de azufre y se ajusta a la relación óptima, de hidrógeno a los óxidos de carbono. Los procesos de oxidación parcial puede operar a una presión intermedia de tal manera que no admite una mayor compresión se requiere antes de que el gas de síntesis se dirige hacia delante al loop de síntesis.

5.2.4 Proceso Metanol Lurgi (1977)

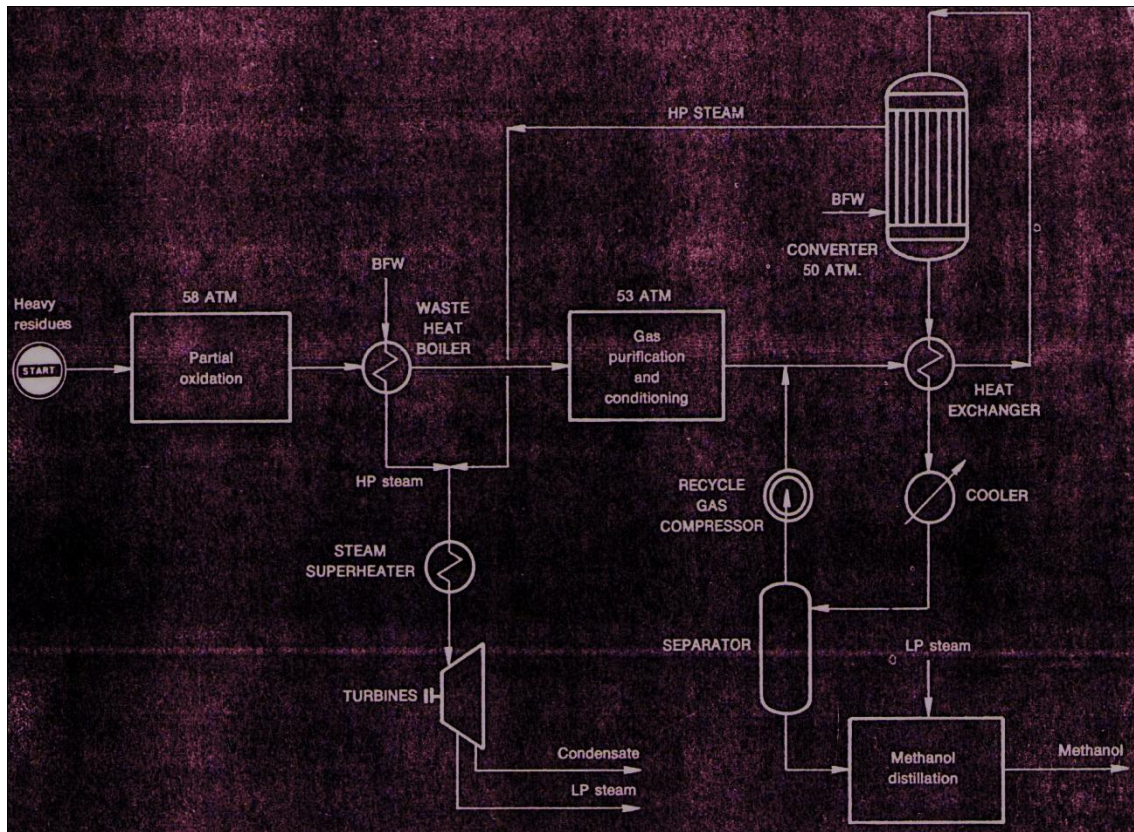


Figura 5.23 Proceso Lurgi de baja presión(fuente Hydrocarbon Processing, November de 1977)

Un proceso para la fabricación de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos y líquidos que van del metano al asfalto que ya se había delineado pero este es un proceso optimizado.

Descripción del proceso

Ruta de reformación del vapor

Los Hidrocarburos, el metano y nafta son desulfurados, mezclados con vapor y gas reformado entre 830 y 850 ° C, el gas de síntesis contiene óxidos de carbono e hidrógeno. Si las materias primas de bajo peso molecular se utilizan, es más económico añadir CO₂ para evitar acumulación en el loop de hidrogeno. El vapor de alta presión, es generado mediante el calor residual de los gases de combustión, el gas de síntesis junto con el vapor se mezclan en el reactor de síntesis, y la energía resultante se usa comprimir el gas a la

presión para la reformación intermedia y presión baja para la destilación del metanol.

El gas de síntesis se comprime en un 50-80 atm, junto con el gas de recirculación en un compresor centrífugo, precalentado, y cargado en el reactor.

El reactor es de carcasa y tubos. Los tubos están llenos de catalizador y la carcasa de agua hirviendo. La temperatura de reacción es entre 250-260 ° C es controlado por la presión de vapor de agua hirviendo.

La buena transferencia de calor de la reacción en el agua hirviendo da 1 a 1,4 kilogramo de vapor de agua por kilogramo de metanol y protege al catalizador de las condiciones de operación anormales. Los gases del reactor después de la alimentación y salida del mismo se enfrían, el metanol se condensa y se elimina en un separador mientras que el gas se recircula al compresor. Una pequeña porción de gas purgado se utiliza como gas de hidrogenación para la desulfuración o como combustible.

El metanol crudo es refinado y el producido cumple los estándares de calidad AA exigidos por los Estados Unidos.

Ruta de oxidación parcial

Los residuos pesados son parcialmente oxidados por oxígeno y vapor de agua a 1400-1450 ° C y 55-60 atm. El gas producido está compuesto por partes iguales de H₂ y CO con trazas de CO₂, CH₄, H₂S y carbono libre. Es el agua es depurada para eliminar el carbono y se enfría. El carbono es removido del agua y se recircula al reactor.

Después de la desulfuración, parte del gas se envía a enriquecer para ajustar la relación H₂/CO. Después de la eliminación de CO₂ por la depuración Rectisol*, las corrientes de gas se unen y se envía a la síntesis. Como la presión después de la eliminación de CO₂ es 50 a 55 atm, no se necesita compresión y el gas de síntesis se envía directamente al recirculador.

5.2.5 Proceso metanol. M.W. Kellogg Technology Co. (1997)

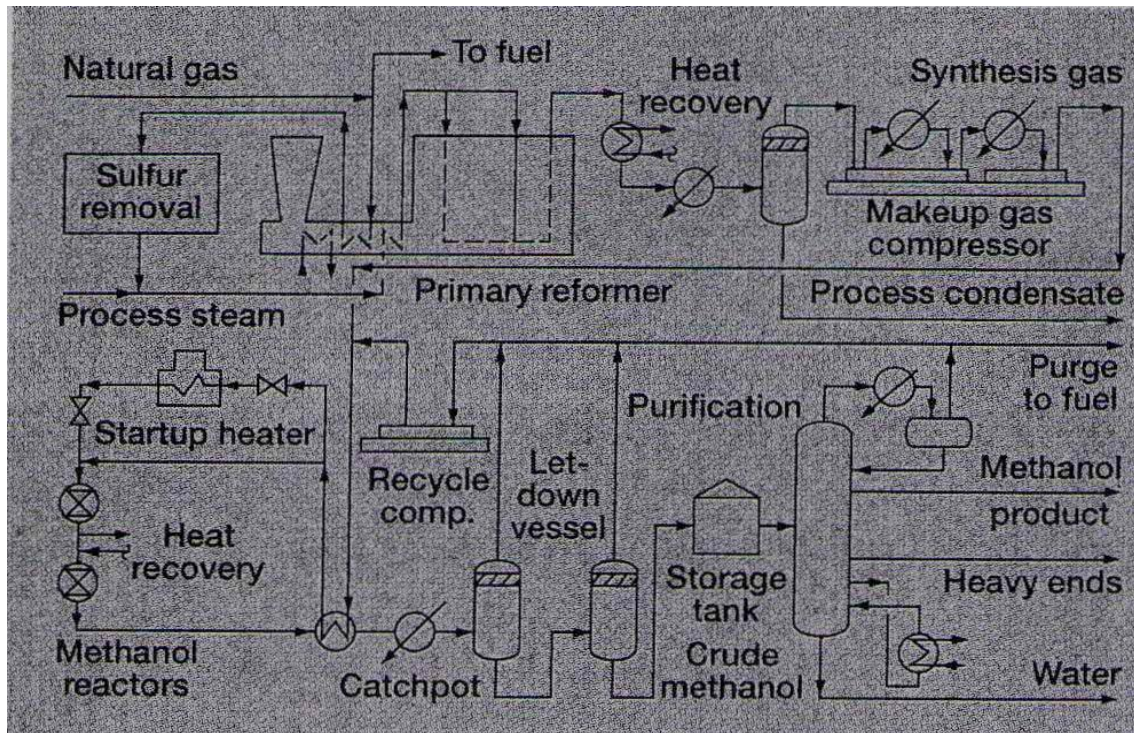


Figura 5.24 Proceso de metanol Kellogg (fuente Hydrocarbon processing, March 1997 Pag 140)

Proceso para fabricar metanol a partir de materias primas de hidrocarburos usando un proceso de vapor reformado de alta presión. El gas natural desulfurado es convertido a gas de síntesis en una etapa del proceso usando vapor reformado. El efluente del proceso de reformación es enfriado en el tren de recuperación de calor y se aumenta el vapor suministrando al proceso de alta eficiencia térmica.

Una cantidad pequeña de calor es perdido en la corriente de proceso cuando es enfriada y el condensado de proceso es eliminado. El vapor es comprimido por el compresor del gas de síntesis que es de turbina centrífuga.

El gas de síntesis comprimido es combinado con el gas de recirculación y se envía a la primera de una serie de reactores de metanol. Estos contienen catalizador de síntesis de baja presión Basf y operan adiabáticamente. El calor de la reacción exotérmica es removido en los enfriadores entre los reactores que producen el vapor.

El efluente caliente del reactor es usado para calentar el gas de recirculación en el intercambiador. La temperatura efluente de la conversión es disminuida lentamente con agua de enfriamiento con condensados del metanol crudo producido y los gases disueltos. El flujo de la corriente líquido-vapor va al receptor de metanol. El vapor sin usar de este equipo es recirculado de regreso al reactor mediante el compresor de recirculación. Antes de la compresión, una porción del gas de recirculación es purgada para controlar el metano y el nitrógeno inerte en los diferentes niveles del sistema.

El metanol crudo es purificado en dos torres de destilación en serie. El domo de la columna fraccionadora remueve las impurezas ligeras como éteres, cetonas, aldehídos y trazas de gases disueltos no condensables como el hidrogeno, metano óxidos de carbono, nitrógeno. La columna de rectificación separa el agua y los pesados orgánicos y el metanol crudo. El metanol producido es removido en el domo de la columna y los pesados organicos en los fondos son enviados para quemarlos como combustible en el proceso. El agua de los fondos es enviada al limite de baterías.

Existen aproximadamente 180 plantas con esta tecnología de síntesis de Kellogg las mas reciente en Cape Horn Methanol en Carbo Negro, Chile.

6. DISCUSION DE RESULTADOS

El enfoque alrededor de la información siguió un ordenamiento en la búsqueda de las variables planteadas en la introducción. La construcción de la estructura histórica del metanol, es la clave en la búsqueda de la separación de la fabricación artesanal a la industrial y su influencia de mercado. Esto motivó una expansión tecnológica insospechada.

La exposición de los recursos que se detallan en el capítulo uno, ubicó, de acuerdo a la historia el primer punto de inflexión. Los datos estadísticos permiten visualizar el proceso a través del incremento en la demanda y los constantes avances científicos en la materia. La industria del “alcohol de madera” fue un proceso que duró muchos años porque era la única forma de tener acceso al metanol en el siglo XIX.

El descubrimiento de un catalizador que soportó las duras condiciones de reacción y los avances en la industria química motivaron una distancia que jamás recuperaría la industria por vías naturales¹⁸ frente al proceso químico industrial de alta presión del metanol. La descripción de las variables de producción exhibe un contexto productivo norteamericano en un ochenta por ciento y en el otro veinte por ciento los lazos que establecían y establecen las compañías en otras latitudes, garantizando un mejor aprovechamiento de sus recursos.

El descubrimiento del proceso de baja presión originó una transición mundial hacia la sustentabilidad energética en las plantas, que se tradujo en dividendos económicos y la construcción de nuevas unidades de producción, y reingeniería en plantas ya instaladas.

La selección de tecnologías del capítulo dos establece que la evolución tecnológica, alivió las condiciones de operación que eran extremadamente peligrosas, debido a las grandes presiones empleadas. El cambio se llevó a cabo cuando mejoró la técnica en las etapas involucradas. Cada paso del proceso implicó una minuciosa investigación teórica con su respectiva aplicación; en este campo las compañías ICI y Lurgi eran líderes.

¹⁸ Obtención del metanol vía destilación de madera.

La información recaudada contiene un panorama amplio de la descripción de varios métodos en particular, pero se discriminaron datos que no contenían un aporte real a la explicación del sistema y otros que contenían repeticiones en las exposiciones tecnológicas. Las nuevas condiciones de operación se detallan para evidenciar el significado que este avance le originó a la industria del metanol.

El desarrollo de un catalizador que revolucionó el mercado ofreciendo condiciones sencillas de reacción: alta selectividad y 10-20% de rendimiento, aparte de una menor probabilidad al envenenamiento por azufre. Mejores condiciones en el reformado de gas buscando la proporción adecuada en la relación del hidrogeno con el dióxido o monóxido de carbono según sea la etapa, aparte de mantener baja la concentración de metano para evitar la posibilidad de un disparo en la presión y que el producto estuviese fuera de las especificaciones marcadas por el estándar federal grado A y AA del gobierno de los Estados Unidos.

La optimización de la reacción en la disminución de los flujos de recirculación es producto del aprovechamiento real del catalizador, haciendo hincapié en la disminución de volumen asociada a las nuevas condiciones de reacción. La sección de destilación se sustenta bajo las normas tradicionales de separación con una, dos o tres torres, según sea el procedimiento de purificación, esta unidad no mostró cambios sustanciales con respecto a otras secciones. El sistema de compresión general en la planta recibió un desahogo en la presión, principal variable modificada en este modelo.

El aprovechamiento energético que brindan los gases de combustión es canalizado para eficientar la producción de vapor en diversas áreas, así como la recirculación de la materia prima con estándares operativos que orienten al ahorro en todos los rubros de producción.

En general la información involucrada arroja resultados que muestran la disponibilidad que tuvo, tiene y tendrá este insumo en los procesos químicos en los que se encuentra involucrado.

7. CONCLUSIONES

El patrón secuencial versó sus esfuerzos en integrar datos que mostrasen un panorama cronológico generalizado de las variables de producción económico-tecnológicas, donde el diagnóstico realizado a la información cumplió con las expectativas iniciales de mostrar los puntos de inflexión que se plantearon, este hecho define que, la transición evolutiva de este proceso, experimentó una velocidad de desarrollo sin igual, derivado de la importancia económica que el metanol posee en el mercado mundial. Desde su descubrimiento hasta la actualidad, los campos de aplicación son extensos, no por nada estuvo entre los tres compuestos que más se produjeron durante el siglo XX. Durante algunos conflictos sociales que impactaron los mercados mundiales presentó demandas positivas incluso durante la segunda guerra mundial.

El primer punto de inflexión propuesto está definido en la exposición de estadísticas que fueron relevantes en la línea de investigación para determinar la demanda y por ende la inversión necesaria para el desplazamiento de la industria tradicional a partir del proceso de la madera, a los procesos sintéticos de mayor escala. El perfil histórico impacta la desaparición de una industria importantísima en los Estados Unidos para dar paso a las grandes presiones y temperaturas inherentes a cualquier proceso químico. Esta fue la separación que se hizo evidente en los años cincuenta cuando el “alcohol de madera” solo lo utilizaba ya, la industria de los anticongelantes.

Los años sesenta vieron llegar los procesos de baja presión, los cuadros comparativos expuestos en el capítulo uno, sirvieron para establecer el descubrimiento de ICI en Catálisis, que innovaron en el mercado por su excelente desempeño en la reacción a presiones hasta 5 veces menores comparadas con cualquier proceso de alta presión.

El proceso de alta presión del metanol era uno de los procesos más peligrosos de toda la industria química; dadas las condiciones de operación de hasta 350 atm. Al llegar los procesos de baja presión con un rango entre 50-150 atm, se eliminó este riesgo potencial.

El desarrollo de las condiciones de síntesis desplegadas por el catalizador de ICI, orillaron a modificar el balance de materia y energía, para satisfacer los requerimientos estequiométricos de la reacción, así como algunas otras secciones que tenían que adaptarse a las nuevas circunstancias exigidas por el proceso.

El desulfurado es un proceso complejo que requiere en gran medida atención para desactivar el azufre que es el principal veneno del catalizador de zinc-cromo, este proceso posee diversas variantes de acuerdo a la fuente de la materia prima. Los ajustes del reformado solo fueron en las alimentaciones dado que el volumen de producción en la plantas disminuyó en un principio, con el correr de los años los procesos de baja presión ajustaron detalles y actualmente alcanzan producciones enormes como la planta que existe en Chile¹⁹. Otra variable fundamental está en la relación del metano existente en el interior del reformador, su exceso puede derivar en gastos infructuosos de energía e inversión. La reacción de síntesis implica una serie de operaciones que enlazan la viabilidad económica del proceso, además de toda la tecnología en equipos de conversión dada la fuente de extracción.

El sistema general de recuperación de calor juega el rol más importante del proceso. Esta operación sustenta la exigencia energética del proceso que para ser eficiente cubre la demanda de las condiciones de reacción y recircula los excesos para apuntalar el ciclo en la sección de reacción. La sección de compresión, reacción y reformación fueron las unidades con mayores cambios tecnológicos.

La estructura de los capítulos uno y dos, relaciona coherentemente los objetivos perseguidos, se discriminó la década de 2000 al 2010 derivado a que los puntos de inflexión se encuentran en el espectro de tiempo que contiene el libro, también permite establecer este trabajo como un precedente para un desarrollo posterior, que pretendería abarcar mayor información histórica en todos los rubros ya sean directos o indirectos de la producción del metanol.

¹⁹ Planta instalada en punta arenas chile, empresa Cape Horn Methanol

El trabajo se desvía un poco de la estructura formal de trabajo monográfico de actualización derivado de un refuerzo con información de enciclopedias formales y manuales de operación.

8. GLOSARIO

Convertidor: Reactor.

Loop de síntesis: Circuito donde se lleva a cabo la reacción.

Metanol crudo: se le llamó así al producto de la reacción de gasificación de la madera II se le denomina al metanol que todavía no se le remueve el agua

Metanol Refinado o sintético: se le llamó así cuando en la década de los años veintes y treintas comparaban al metanol extraído vía madera y el proceso de alta presión.

PSI.- Libras por pulgada al cuadrado.

PSIG.- Libras fuerza por pulgada al cuadrado.

Ton/día .- Toneladas día.

GJ/t .- Giga joule por tonelada.

g/cm³ gramo sobre centímetro al cubo.

M Pa .-mega pascal.

Cm³/mol .- centímetro cubico por mol.

KJ/mol .- kilo joule por mole

Kwh .- kilo watt por hora

Ton/d .- tonelada día.

9. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de libros

1. The German chemical industry in the twentieth century

John E. Lesch pag. 173-175

Ed. Kluwer Academic Plublisher

Germany 2001 first edition

2. Encyclopedia of Chemical Processing and Design

John Mc ketta pag 300-318 Tomo 29

Ed. Dekken

Estados Unidos, 1985 pag

3. Encyclopedia of Chemical Processing and Design

John Mc ketta pag 1-30. Tomo 30

Ed. Dekken

Estados Unidos, 1985.

4. Ullmannn`s Enciclopedia of iIndustrial Chemistry.

Barbara Elvers, Stephen Hawkin, Gail Schutz, pag. 465-484 Vol. A-16

Ed. VCH.

Estados Unidos, 1987.

5. Applied process Desing for Chemical and Petrochemical Plants.

Ernest E. Ludwig pag 419-435 Third Edition Vol. 1

Ed. GPP

Estados Unidos, 1993.

Referencias de revistas

1. London correspondent.(1924).Germany will double synthetic methanol production. Chemical and metallurgical engineering.vol32 num.15
2. Paul Wooton.(1925).Methanol imports continue. Chemical and metallurgical engineering. Vol 33 pag 656.
3. Paul Wooton.(1926).Methanol placed on more favorable basis. Chemical and metallurgical engineering. Vol 34 pag 56-57
4. (1927).Synthetic methanol produced on commercial scale. Chemical and metallurgical engineering.
5. Paris correspondent.(1927).One plant is about ready to operate and others are discussion. Chemical and metallurgical engineering.
6. Editorial staff.(1935).By growth of synthetic products.Chemical and metallurgical engineering.vol43 num 2 pag.92.
7. M.H.Haertel.(1935).Methanol.Chemical and metallurgical engineering.
8. Anthony A. Williams.(1948).Methanol industry makes plans for the future.Chemical engineering.January pag. 110-113.
9. J.V. Hightower.(1949).Organics from natural gas.Chemical engineering.January.pag.132-135.
10. Richard F. Warren.(1951).Methanol today. Chemical engineering .June pag.285-287.
11. (1955)Better methanol synthesis. Chemical engineering.June pag.370-373.
12. C.S. Cronan.(1958).First U.S. Inventa plant fills open slot at integrated complex. Chemical engineering February 24 pag.62-64.

13. Petrochemical handbook. Methanol Foster-Wheeler Co. Hydrocarbon processing and petroleum refiner. November 1963 pag 196
14. Petrochemical handbook. Methanol Uhde Arthur Mckee and company. Hydrocarbon processing and petroleum refiner. November 1963 pag 197
15. Petrochemical Handbook. Methanol (inventiva-vulcan). Hydrocarbon processing and petroleum refiner. November 1963 pag. 198
16. Petrochemical handbook. Methanol Gidler corp. Hydrocarbon processing, November 1965 pag 239
17. J.M.N.(1966).Methanol plant innovations reflect brisk market. Chemical engineering.May9 pag. 92-94
18. Industry & Economic News (1966) Methanol-plant innovations Reflect Brisk Market (Chemical Engineering, May pag 92-94)
19. Ruta al metanol en una planta en Billingham, Inglaterra (Chem. Eng,12 de febrero 1968, pag 104-106).
20. Dinshaw D. Mehta (1968) Optimize Methanol Synthesis Gas (Hydrocarbon Processing, December pag 127-130).
21. Neil Mckenzie Nimmo and M.J: Royal(1969).Why LP pressure metanol costs lees.(Chemical engineering March pag 147-153)
22. CE Cost File (1969) Economics of low Pressures in methanol plants (Chemical Engineering, September pag.154-156).
23. Petrochemical Guide-15:Markets (1970) Methanol: How, Where, Who-Future (Hydrocarbon Processing July pag. 131-135)
24. Barry Hedley, Walter Powers and Robert B. Stobaugh (1970) Methanol: How, Where; Who—Future (Hydrocarbon Processing, August pag 117-119).
25. H. Hiller and F. Marschner(1970). Lurgi makes low-pressure Methanol(Hydrocarbon processing September pag 281-285)

26. Dinshaw D. Metha and Donald E. Roos(1970). Optimize ICI metanol process(Hydrocarbon processing, November pag183-186)
27. Dinshaw D. Metha and Wilson W. Pan (1971) Purify Methanol This Way (Hydrocarbon Processing, February pag. 115-120)
28. James H. Prescott (1971) More options to methanol (Chemical Engineering, April, pag 60-62).
29. Petrochemical Handbook(1977). Methanol ICI low process.(Hydrocarbon processing November 1977 pag 182)
30. Petrochemical Handbook (1977) Methanol Lurgi low process.(Hydrocarbon processing, November 1977 pag183)
31. Chementator (1983) Study finds that methanol will not be cost-effective until the late 1990`s (Chemical Engineering, June pag. 12)
32. Petrochemical Process (1987) Methanol via Lurgi GmbH (Hydrocarbon Processing, November pag.79)
32. Peter Savage, Shota Ushio, Eric Johnson, Herb Short, David Hunter (1988) The World`s Purest Methanol (Chemical Engineering/December pag 164)
33. Petrochemical Handbook`91 (1991) Methanol via ICI Katalco (Hydrocarbon Processing, march pag.164)
34. Chementator (1992) How to make gasoline from methane. (Chemical Engineer, June pag. 17)
35. Joe Goldman (1992) South American methanol plant is being considered (Chemical Engineer, november, pag.48)
35. Chementator (1993) Making methanol A new route boots yield. (Chemical Engineering, February pag. 25).
36. Jürgen Ladebeck (1993) Improve metanol synthesis.(Hydrocarbon processing March pág 89)

37. Chementator (1993) An energy-efficient methanol converter is easy to operate, too (Chemical Engineering, July pag. 23).
38. Chemitator (1995) A floating plant: Part of an offshore natural-gas ric (Chemical Engineer, March pag. 21).
39. Chementator (1995) A catalytic route to methanol boasts greater than 90% conversion (Chemical Engineering, June pag.15).
40. Chementator (1995) Aliquid-phase methanol process may offer power-generation flexibility (Chemical Engineering, July pag.19).
41. Chementator (1996) New catalyst improves methanol synthesis (Chemical Engineering, October pag. 21-23).
42. Chemitator (1996) Anew methanol-to-olefins route is ready for commercial use (Chemical Engineering, January pag. 17).
43. (1997) Methanol to Coal Gas Process Goes Commercial (Chemical Engineering Progress, August pag. 15).
44. Chementator (1997) Liquid-phase methanol plant goes onstream (Chemical Engineering, June pag. 27).
45. Chementator (1997) Achemical way to make methanol (Chemical Engineering, August pag. 19).
46. Chementator (1998) Methane-to- methanol technology moves closer to reality, (Chemical Engineering,June pag. 27-29)
47. Petrochemical Handbook (1997) metanol Kellog technology.(Hydrocarbon Processing, March pag 140)
48. Petrochemical Process`97 (1997) Methanol via ICI Katalco (Hydrocarbon Processing, March pag 139)
49. Jürgen Ladebeck (1993) Improve metanol synthesis.(Hydrocarbon processing March pág 89)

50. Petrochemical Processes`99 (1999) Methanol proceso Haldor Topsoe A/S (Hydrocarbon Processing, March pag. 118).
51. Petrochemical Processes`99 (1999) Methanol proceso Kellogg Brown &Root, Inc. (Hydrocarbon Processing, March pag. 120)
51. Petrochemical Processes`99 (1999) Methanol proceso Krupp Uhde GmbH. (Hydrocarbon Processing, March pag. 120)

Referencias de paginas electronicas

1. <http://www.cristalencantado.com.ar/Destilacion-de-madera>
2. http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/patents/US/us1681751.pdf
3. <http://redalyc.uaemex.mx/pdf/629/62912351009.pdf>