



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 185**

51 Int. Cl.:
C01B 3/38 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08748858 .1**
96 Fecha de presentación : **02.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2142467**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

54 Título: **Proceso combinado de reformación para producción de metanol.**

30 Prioridad: **04.04.2007 EP 07007039**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.04.2011

73 Titular/es:
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA
SABIC PETROCHEMICALS B.V.

72 Inventor/es: **Ahmed, Ijaz;**
Bashir, Mubarak y
Al-Otaibi, Metab

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 357 185 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso combinado de reformación para producción de metanol.

5 La invención se refiere a un proceso combinado de reformación para fabricación de una mezcla de gas de síntesis, especialmente una mezcla de gas de síntesis adecuada para la producción de metanol, a partir de un material de alimentación gaseoso desulfurado rico en metano, en el cual se utiliza una combinación de diferentes reactores de reformación. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para fabricación de metanol a partir de un material de alimentación gaseoso rico en metano que comprende este proceso de reformación combinado.
10

Un proceso de reformación combinado de esta clase se conoce por la publicación de patente US 6.100.303. En este documento se describe un proceso para fabricación de gas de síntesis para uso subsiguiente en la producción de metanol, en el cual un material de alimentación gaseoso desulfurado constituido por un gas hidrocarbonado que
15 tiene una relación atómica de 3-4, por ejemplo gas natural compuesto principalmente de metano, se reforma utilizando una combinación de 3 reactores de reformación diferentes. El material de alimentación se mezcla primeramente con vapor de agua y se alimenta luego a un reactor de reformación de metano con vapor de tipo combustión (denominado también encendido) (reformador de metano con vapor, abreviado más adelante en esta memoria como SMR) y un reactor de reformación con vapor de tipo cambiador de calor que es calentado con gases calientes producidos en otro
20 lugar del proceso (denominado también reformador calentado por gas, abreviado más adelante en esta memoria como GHR), operando dichos dos reactores en configuración paralela. Los gases efluentes de SMR y GHR se mezclan y se alimentan a una unidad de reformación secundaria junto con oxígeno, en donde los gases sufren una reacción catalítica de oxidación parcial en condiciones esencialmente adiabáticas además de una reacción ulterior con vapor. A este reactor de reformación se hace referencia también como un reformador autotérmico (abreviado como ATR),
25 dado que el exceso de calor generado por la reacción exotérmica se utiliza para suministrar calor para la reacción endotérmica de reformación con vapor. La unidad SMR se calienta por la combustión de parte del gas de alimentación hidrocarbonado y una purga de gas de síntesis. La reacción de alimentación de gas de alimentación a las unidades SMR y GHR puede variar de 1-3 a 3-1.

30 En las últimas décadas, se han desarrollado numerosos procesos para producir gas de síntesis (al que se hace referencia también abreviadamente como "syngas" como uno de los materiales de alimentación más importantes en la industria química. El syngas es una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO), que puede contener adicionalmente otros componentes gaseosos como dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), metano (CH₄), y nitrógeno (N₂). El gas natural y los hidrocarburos (ligeros) son el material de partida predominante para
35 la fabricación de gas de síntesis. El syngas se utiliza con éxito como combustible sintético y también en numerosos procesos químicos, tales como síntesis de metanol o amoníaco. El tipo Fischer-Tropsch y otras síntesis de olefinas, reacciones de hidroformilación o carbonilación (procesos oxo), reducción de óxidos de hierro en la producción de acero, etc.

40 La composición del gas de síntesis, y por consiguiente su idoneidad para uso subsiguiente para v.g. producción de metanol, se caracteriza principalmente por su contenido de hidrógeno y monóxido de carbono, representado generalmente por el denominado número estequiométrico (SN), que se define como

$$SN = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$$

45
50 en donde las concentraciones de los componentes se expresan en vol % o mol %.

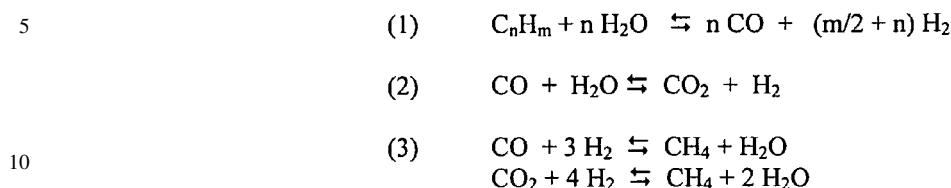
El valor de SN depende acusadamente de la tecnología del proceso de reformación utilizada para fabricar el syngas. Una revisión de las diferentes tecnologías y sus ventajas y limitaciones ha sido hecha por ejemplo por P.F. van den Oosterkamp en el capítulo "Synthesis Gas Generation: Industrial" de la "Encyclopedia of Catalysis" (John Wiley & Sons; publicado en línea en 2002/12/13, disponible via D01: 10.1002/0471227617.eoc196).
55

La tecnología convencional para producción de syngas a partir de una alimentación de metano es la reacción con agua (vapor) a temperaturas elevadas, denominada generalmente reformación de hidrocarburos con vapor.
60

Si se utiliza en un proceso de reformación un material de alimentación que es rico en hidrocarburos superiores, como nafta, el material de alimentación precisa ser tratado primeramente en un denominado paso de pre-reformación, a fin de convertir los hidrocarburos pesados de la alimentación en metano, hidrógeno y óxidos de carbono. Tales hidrocarburos superiores son más reactivos que el metano en la reformación con vapor, y podrían - en caso de estar
65 presentes en la alimentación - conducir a formación de carbono y con ello a la desactivación del catalizador empleado en la reformación con vapor. En dicho pre-reformador tienen lugar simultáneamente varias reacciones; siendo las

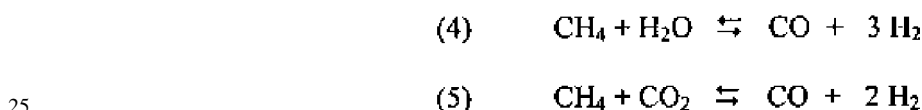
ES 2 357 185 T3

más importantes las reacciones de reformación de hidrocarburos con vapor (1), desplazamiento del gas de agua (2), y metanación (3), que pueden representarse, respectivamente, como:



15 Un pre-reformador de esta clase opera típicamente en condiciones adiabáticas a temperaturas comprendidas entre 320 y 550°C, y se hace referencia al mismo generalmente como un pre-reformador adiabático (abreviado en lo sucesivo como APR).

20 En un reformador de metano con vapor (SMR), el gas rico en metano se convierte en una mezcla que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano y agua sin reaccionar en las denominadas reacciones de reformación con vapor (4) y reformación con dióxido de carbono (5), representadas como



30 Estas reacciones de reformación son fuertemente endotérmicas, mientras que la reacción concomitante de desplazamiento del agua es moderadamente exotérmica. Dicho proceso requiere por tanto un reactor en el cual la gestión del calor es extremadamente importante. Para el proceso de reformación con vapor, son posibles varios tipos de reactores, tales como los reformadores convencionales con encendido superior o encendido lateral, utilizados de modo generalizado. En la práctica, una unidad SMR puede contener desde 40 hasta 1000 tubos, cada uno de los cuales tiene típicamente una longitud de 6-12 m, 70-160 mm de diámetro, y 10-20 mm de espesor de pared. Estos tubos están dispuestos verticalmente en un hogar o cámara de combustión rectangular, la denominada sección radiante. Los tubos del reactor contienen catalizador basado en níquel, usualmente en la forma de pequeños cilindros o anillos. Los tubos del reactor están encendidos por quemadores, que pueden estar localizados en el fondo, en la pared lateral o en la parte superior del hogar. La combustión del combustible tiene lugar en la sección radiante del hogar. Después que el gas de chimenea ha suministrado su calor a todos los tubos del reactor, el mismo pasa a la sección de convección en la que se enfría adicionalmente por calentamiento de otras corrientes tales como la alimentación al proceso, el aire de combustión, y el agua de alimentación de calderas, así como para la producción de vapor. El gas producido, que sale típicamente del reformador a una temperatura de 850-950°C, se enfría en una caldera de recuperación de calor del gas de proceso para producir vapor de proceso para el reformador. El syngas producido con la reformación convencional con vapor tiene típicamente un SN comprendido entre 2,6 y 2,9. Para la producción de metanol, se prefiere una composición que tenga un SN que esté próximo al valor teórico de 2. El valor SN de la composición de syngas puede reducirse por ejemplo por adición de dióxido de carbono; o por reformación combinada (véase más adelante).

35

40

45

La reformación con vapor puede realizarse también en reactores en los cuales el calor necesario es suministrado por intercambio de calor en lugar de por encendido directo, por ejemplo por transmisión de calor convectiva por los gases de chimenea calientes y/o por syngas caliente producido en otra etapa de un proceso. Varios conceptos de reactor se han desarrollado para este propósito, utilizándose generalmente el nombre de reformador calentado por gas (GHR) para un reactor que hace uso del calor presente en el syngas que está siendo producido en una unidad de reformación autotérmica (ATR; véase más adelante).

50

55 En un ATR, la conversión de una alimentación de metano con oxígeno (como oxígeno puro, aire, o aire enriquecido) tiene lugar en combinación con la conversión con vapor; un ATR es básicamente una combinación de tecnología SMR y oxidación parcial (POx). Además de las reacciones arriba mencionadas, tienen lugar asimismo las reacciones de oxidación parcial fuertemente exotérmicas (6) siguientes:



65 Material de alimentación desulfurado mezclado con vapor se introduce en el reactor ATR, así como oxígeno en una cantidad apropiada. La parte superior del reactor está constituida básicamente por un quemador montado en la envoltura del reactor. La reacción exotérmica con oxígeno suministra el calor de reacción endotérmico de la reacción de reformación con vapor, de tal modo que la reacción global es autotérmica, y tiene lugar en la parte superior, mientras que la reacción de reformación catalizada tiene lugar en un lecho fijo en la parte inferior. Las temperaturas de operación

ES 2 357 185 T3

son relativamente altas, del orden de 1000°C, haciendo posibles cantidades muy bajas de metano sin convertir en el gas producido. El syngas producido en un ATR tiene una concentración de hidrógeno relativamente baja; para la producción subsiguiente de metanol será necesaria la mezcla con hidrógeno procedente de otra fuente.

5 EP 0989094 A2 indica que también para la reformación de un material de alimentación que comprende hidrocarburos superiores por una unidad ATR es ventajoso pre-reformar primeramente el material de alimentación en un APR.

10 Se han propuesto varios esquemas de proceso que combinan un reformador con vapor y una unidad ATR (o un reactor POx en el cual tiene lugar solamente oxidación parcial), en disposiciones diferentes. Ventajas de tales procesos de reformación combinados incluyen el control de SN del syngas producido en un valor fijado como objetivo.

15 Como ya se ha indicado arriba, una combinación de tecnologías ATR y GHR hace un uso más eficiente de la energía; siendo una ventaja adicional que es posible el ajuste del SN del syngas; v.g. más próximo al valor de 2 como se desea para la producción de metanol.

20 WO 93/15999 describe un proceso de fabricación de syngas por división de una corriente de gas de alimentación en un reformador con vapor y un reactor de oxidación parcial, y la alimentación de las corrientes efluentes combinadas a un segundo reformador con vapor.

25 En US 4999133 se describe un proceso para fabricación de syngas adecuado para producción de metanol, en el cual una parte de la alimentación se hace pasar sobre un reformador con vapor, y el efluente resultante y la otra parte de la alimentación se alimentan a una unidad ATR.

30 US 5512599 se refiere a un proceso para fabricación de metanol a partir de syngas en gran escala y con alta eficiencia energética, que comprende un primer paso de reformación con vapor de una alimentación hidrocarbonada en un reactor GHR, seguido por una oxidación parcial y un segundo paso de reformación con vapor en una unidad ATR, en el cual el gas efluente del ATR se utiliza como fuente de calor para el GHR.

35 US 5496859 describe un proceso para fabricación de metanol a partir de syngas, en el cual una alimentación desulfurada rica en metano se suministra a un ATR y un reformador con vapor que operan en paralelo, y las corrientes efluentes se combinan y se alimentan a un segundo ATR dando como resultado un syngas de composición y presión apropiadas para la síntesis subsiguiente de metanol.

40 EP 0522744 A2 describe un proceso para la fabricación entre otras cosas de metanol a partir de syngas, en el cual una alimentación hidrocarbonada desulfurada se divide en dos corrientes, en las cuales una primera corriente se alimenta a una unidad SMR, y una segunda corriente se alimenta a un APR y un reactor de oxidación parcial que operan en serie, seguido por refrigeración y mezcla de ambas corrientes reformadas.

45 US 2004/0063797 A1 describe un proceso para fabricación de syngas especialmente adecuado para uso subsiguiente en la síntesis Fischer-Tropsch, en el cual una alimentación hidrocarbonada desulfurada se reforma en un APR, uno o más reformadores con vapor y un ATR, todos los cuales operan en serie.

50 EP 1403216 A1 describe un proceso para fabricar syngas especialmente adecuado para uso subsiguiente en síntesis Fischer-Tropsch, en el cual una alimentación hidrocarbonada desulfurada se reforma en uno o más reformadores con vapor y un ATR, que opera en paralelo con los otros reformadores.

55 GB 2407819 A describe un proceso de fabricación de syngas a partir de un hidrocarburo, v.g. gas natural, proceso que emplea una combinación de 3 unidades de reformación, en las cuales la alimentación pasa primeramente a un APR y se divide y alimenta luego a unidades SMR y ATR que operan en paralelo, que hacen posible una alta capacidad de producción de syngas.

60 EP 1241130 A1 describe un proceso de fabricación de syngas a partir de gas natural ligero, tratando primeramente la alimentación en una unidad APR a 500-750°C con un catalizador especial, seguido por reformación convencional con vapor, a fin de reducir el suministro de calor requerido en la reformación con vapor.

65 En EP 0440258 A2 se propone un proceso de reformación con vapor con reutilización mejorada del calor, en el cual una alimentación hidrocarbonada desulfurada se hace reaccionar inicialmente en un primer GHR, y la corriente de gas se divide luego en dos corrientes paralelas, de las cuales la primera corriente se alimenta a un SMR y la segunda corriente a un GHR adicional, después de lo cual las corrientes efluentes se combinan y se alimentan a una unidad ATR.

EP 0959120 A1 describe procesos combinados de reformación con vapor orientados a la optimización de la eficiencia energética por utilización del calor procedente de los gases de combustión, incluyendo un esquema en el cual las unidades GHR, SMR y ATR operan en serie, y un esquema en el cual la alimentación se conduce a unidades GHR y SMR que operan en paralelo seguidas por reacción de las corrientes efluentes combinadas en un ATR.

El metanol es una de las materias primas más importantes; en el año 2000, aproximadamente el 85% del metanol producido podría haberse utilizado como materia prima o disolvente para síntesis, en tanto que su uso en el sector

ES 2 357 185 T3

de los combustibles y la energía ha aumentado rápidamente. Desde los años 1960, la síntesis de metanol a partir de syngas exento de azufre con catalizadores basados en Cu se ha convertido en la ruta principal, dado que puede operar en condiciones de reacción aceptablemente moderadas. Una revisión de tales procesos de metanol puede encontrarse por ejemplo en el capítulo "Metanol en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (Wiley-VCH Verlag; registrado en línea en 2000/06/15, disponible via DOI; 10.1002114356007.a16_465).

Por lo que respecta a la demanda creciente para combustible y energía, existe necesidad en la industria de plantas de producción de metanol aún mayores y más eficientes. Los procesos de producción integrada aplicados actualmente para fabricación de metanol a partir de alimentaciones hidrocarbonadas tienen típicamente una capacidad máxima en una sola línea del orden de 5.000-7.000 mtpd (toneladas métricas por día). Las limitaciones prácticas se encuentran especialmente en la producción de syngas, es decir en el tamaño máximo de los reactores de reformación disponibles y de las unidades de fraccionamiento de aire productoras de oxígeno.

Por ejemplo, las limitaciones en la capacidad máxima de una unidad SMR se imponen en el número de tubos, la distribución uniforme del gas, y la transmisión del calor. Se considera que aproximadamente 1000 tubos es el máximo para la operación de una sola unidad, dado que en caso contrario no será posible controlar la distribución uniforme de los gases y por consiguiente del calor a todos los tubos. La fiabilidad de todas las unidades es fundamental, dado que la minimización del tiempo de parada es un requisito previo para una operación económica. Limitaciones adicionales de capacidad son consecuencia de una cierta cantidad máxima de energía que puede ser transferida a los tubos. Así, se estima que un reactor SMR de capacidad máxima técnica y económicamente factible se caracteriza por una carga máxima de calor de reformación de aproximadamente 1150 GJ/h.

La capacidad de producción de una unidad GHR está limitada principalmente por un máximo práctico en el suministro de energía por intercambio térmico con los gases calientes, estimándose que éste es aproximadamente 420 GJ/h.

Las unidades ATR disponibles actualmente no presentan las limitaciones anteriores de los reformadores con vapor, pero la capacidad máxima de producción en este caso está limitada en la práctica por el volumen disponible de oxígeno. En la mayoría de los casos, el oxígeno debe ser suministrado por una unidad de fraccionamiento del aire (abreviada como ASU). Por razones técnicas y económicas, se considera que el tamaño máximo de una ASU individual de la técnica actual es aproximadamente 4000 mtpd (que es equivalente a aproximadamente 5.200 kmol/h de oxígeno). La capacidad máxima equivalente de producción de metanol basada en un ATR de esta clase sería aproximadamente 4.500-6.000 mtpd.

Aunque los procesos integrados de producción para fabricación de metanol a partir de hidrocarburos tienen en la práctica una capacidad máxima en una sola línea de aproximadamente 6.000 mtpd, se han propuesto esquemas para plantas en mayor escala.

En US 6100303 se afirma que, basándose en el esquema de proceso de reformación combinada propuesto, puede diseñarse una planta de metanol con capacidad de aproximadamente 10.000 mtpd. Una desventaja de este esquema de proceso, sin embargo, es que el mismo requiere un aporte de energía muy alto para las unidades SMR y GHR, que excede de los máximos expuestos anteriormente, a saber en el intervalo de 1330-2580 frente a 1150 GJ/h para el SMR y/o 1380-1410 frente a 420 GJ/h para la unidad GHR.

Así pues, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de reformación combinado que hace posible un proceso de una sola línea para fabricación de metanol a partir de una alimentación gaseosa rica en metano con una capacidad de al menos 10.000 mtpd, proceso de reformación que utiliza reactores de reformación y otro equipo con capacidades dentro de las limitaciones prácticas actuales.

Este objeto se consigue de acuerdo con la presente invención con un proceso combinado de reformación para fabricación de una mezcla de gas de síntesis a partir de una alimentación gaseosa desulfurada rica en metano, en el cual la alimentación gaseosa se mezcla con vapor y se hace pasar a través de un pre-reformador adiabático (APR), y en el cual el gas pre-reformado procedente del APR se divide en 3 corrientes que alimentan un reformador de metano son vapor (SMR), un reformador calentado por gas (GHR) y a un reformador autotérmico (ATR), reactores de reformación que operan en paralelo.

Con el proceso de acuerdo con la invención es posible producir syngas con una composición ajustable y con una capacidad muy alta en una sola línea. El proceso permite diseñar una planta de producción de metano a metanol con una capacidad de al menos 10.000 mtpd utilizando equipo de reformación técnica y económicamente factible. El proceso exhibe adicionalmente alta eficiencia energética. Una ventaja adicional es que el proceso tiene pérdidas de metano bajas, lo que indica que el syngas final tiene un bajo contenido de inertes, dando como resultado una alta conversión global de metano en metanol. Adicionalmente, el proceso syngas de alta capacidad en una sola línea reduce las inversiones requeridas por tonelada de capacidad de producción de metanol.

En US 6100303 se describe también un proceso de reformación combinado que aplica una combinación de diferentes reactores que incluyen una unidad de pre-reformación, pero en el cual se indica que se aplica solamente una unidad APR si la alimentación es un hidrocarburo líquido que tiene una reacción atómica H/C de 2-3, tal como nafta, y no en el caso de una alimentación gaseosa rica en metano. Adicionalmente, ni este documento ni ninguna otra publicación

ES 2 357 185 T3

contienen sugerencia alguna de la distribución de una corriente de gas pre-reformada a 3 unidades de reformación diferentes que operen en paralelo.

5 Dentro del contexto de la presente solicitud, se considera que una alimentación gaseosa rica en metano es una alimentación que contiene al menos 80% molar de metano (basado en el contenido total de hidrocarburos de la alimentación). Un ejemplo adecuado de dicha alimentación es gas natural, tal como se obtiene de los campos de gas o petróleo. El componente primario del gas natural es metano, que está presente generalmente en cantidades de 80 a 97% molar. El gas natural contiene también otros hidrocarburos gaseosos tales como etano, por regla general en proporciones de aproximadamente 3 a 15% molar, propano, butano y pequeñas cantidades de hidrocarburos superiores (generalmente inferiores a 5% molar en total), así como gases que contienen azufre, como sulfuro de hidrógeno, en cantidades variables. Pueden estar presentes también cantidades adicionalmente inferiores (o incluso trazas) de nitrógeno, helio, dióxido de carbono, agua, odorizantes, y metales tales como mercurio. La composición exacta del gas natural varía con su fuente.

15 Los compuestos orgánicos de azufre y el sulfuro de hidrógeno son contaminantes comunes, que deben eliminarse antes de la utilización del gas natural como alimentación en el presente proceso, a fin de evitar el envenenamiento de los catalizadores de reformación. La desulfuración puede hacerse con técnicas convencionales. En un proceso adecuado, el gas natural se comprime primeramente a 3-4 MPa con un compresor centrífugo o alternativo. Una corriente rica en hidrógeno (por ejemplo una corriente de purga de un bucle de síntesis de metanol) se mezcla con el gas natural, usualmente después de la compresión, y la concentración de hidrógeno en el gas se mantiene a un nivel de 2-5% en volumen. La corriente se precalienta a 350-380°C y se hace pasar sobre un reactor catalítico adiabático que contiene un catalizador de hidrodesulfuración, v.g. basado en Co-Mo o en Ni-Mo. Los compuestos orgánicos de azufre en la alimentación se convierten en H₂S, que se elimina subsiguientemente haciéndolo pasar a través de un absorbente adecuado, como ZNO, en una vasija situada aguas abajo. Preferiblemente, el contenido de azufre de la alimentación gaseosa desulfurada se encuentra en un nivel inferior a 1 ppm.

30 Preferiblemente, la alimentación desulfurada rica en metano que se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención contiene al menos 85% molar de metano, más preferiblemente al menos 90, 92, 94, o incluso al menos 96% molar de metano. En el APR, virtualmente todos los hidrocarburos superiores presentes se convierten en metano. Adicionalmente, tiene lugar también algo de reformación del metano con vapor, así como reacciones de desplazamiento del gas de agua y metanación (véase las reacciones (1)-(4) anteriores). Aunque una APR puede operar más eficientemente cuanto mayor es el contenido de hidrocarburos superiores en la alimentación, es una ventaja específica del presente proceso incluir una unidad APR en el esquema, a fin de aumentar la capacidad de producción global de syngas a partir de metano. Una ventaja adicional del paso APR es que la temperatura de la corriente de gas pre-reformada puede calentarse a temperaturas más altas, v.g. hasta aproximadamente 650°C o incluso superiores, sin el riesgo de formación de carbono. Una temperatura más alta de la corriente de gas que entra en los reformadores subsiguientes situados aguas abajo mejora ulteriormente la reacción y la eficiencia energética del proceso.

40 En el proceso de acuerdo con la invención, la alimentación desulfurada rica en metano se mezcla con vapor, típicamente a una presión de 3-4 MPa y a una temperatura de 350-370°C. En esta corriente de alimentación mixta se mantiene una relación de vapor a carbono de 0,5 a 3,5, y la corriente de alimentación mixta se precalienta a 500-550°C, por ejemplo con cambiador de calor. Para este propósito puede utilizarse ventajosamente un serpentín cambiador de calor que está instalado en el conducto de convección del reformador de metano con vapor.

45 La corriente de alimentación mixta precalentada se hace pasar luego a través de un pre-reformador adiabático convencional, que contiene típicamente un catalizador de pre-reformación basado en Ni. En el APR, se convierten todos los hidrocarburos superiores y también algo del metano se reforma con vapor para dar CO, CO₂ y H₂. La extensión de la reformación depende de diversos factores, tales como la temperatura de precalentamiento de la alimentación, la presión de operación, la composición del gas de alimentación y la relación de vapor a carbono.

50 El diseño del APR no es crítico, y pueden aplicarse diseños disponibles para construir una unidad de tamaño adecuado para el presente proceso.

55 Para una alimentación rica en metano como la que se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención, la combinación de las reacciones endotérmica y exotérmica arriba mencionadas que tienen lugar en el APR puede conducir a una caída neta de temperatura durante el paso de pre-reformación, por ejemplo desde una temperatura de entrada de aproximadamente 500-550°C a valores inferiores a 500°C, dependiendo del contenido de hidrocarburos superiores.

60 La corriente de gas pre-reformada que procede del APR se calienta luego para aumentar su temperatura hasta por encima de 550°C, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 550-700°C, de modo más preferible a aproximadamente 600-650°C en un serpentín de intercambio de calor; preferiblemente en un serpentín que se encuentra en el conducto de convección del reformador de metano utilizado aguas abajo. El calentamiento de la corriente de gas pre-reformada a dichas temperaturas más altas puede realizarse en el proceso de acuerdo con la invención con formación reducida o incluso sin formación alguna de carbono. Una ventaja adicional es que la temperatura inicial más alta del gas de entrada favorece la conversión en los reactores subsiguientes.

La corriente de gas pre-reformada calentada se divide luego en 3 corrientes que se alimentan a los reactores de reformación que operan en paralelo; es decir, una corriente se alimenta a un ATR, una segunda corriente a un SMR, y

ES 2 357 185 T3

la tercera corriente a un GHR. Los reformadores pueden operar también de modo opcional parcialmente en serie. Las tasas de distribución del gas a los diferentes reformadores dependen del esquema de proceso real aplicado.

5 Con preferencia, aproximadamente 35-65% en volumen de la corriente de gas pre-reformada calentada se alimenta a la unidad ATR a fin de utilizar plenamente la capacidad del reactor, que está limitada por una tasa de suministro máxima de oxígeno de aproximadamente 5.200 kmol/h (basada en el tamaño máximo de una sola ASU). Del gas pre-reformado restante, aproximadamente el 25-35% en volumen se alimenta al SMR, y aproximadamente 5-40% en volumen se alimenta a la unidad GHR, a fin de utilizar óptimamente sus capacidades.

10 En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, la corriente de gas pre-reformado calentada se divide en 3 corrientes que se alimentan a los reactores ATR, SMR y GHR que operan en paralelo. La corriente reformada que sale del ATR se utiliza primeramente para calentar el GHR, y se mezcla luego con las corrientes reformadas procedentes del SMR y el GHR a fin de formar una corriente syngas combinada. La corriente syngas se enfría luego, y se comprime en el caso de los pasos subsiguientes de síntesis de metanol.

15 Con preferencia, aproximadamente 55-65, de modo más preferible aproximadamente 60-65% en volumen de la corriente de gas pre-reformada se alimenta al GHR, aproximadamente 30-35% en volumen se alimenta al SMR, y aproximadamente 5-15, más preferiblemente aproximadamente 5-10% en volumen se alimenta al GHR, a fin de optimizar la eficiencia del proceso y controlar la composición del syngas (estando comprendido el SN preferiblemente entre 2,0 y 2,2 para uso subsiguiente en la síntesis de metanol).

20 En otra realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, la corriente de gas pre-reformada calentada se divide en 3 corrientes que se alimentan a los reactores ATR, SMR y GHR que operan en paralelo, encontrándose el GHR también en serie con el ATR; es decir que el efluente del GHR se envía al GHR. La corriente reformada que sale del ATR se utiliza primeramente para calentar el GHR, y se mezcla luego con la corriente reformada del SMR para formar una corriente de syngas combinada. La corriente de syngas se enfría luego, y se comprime en el caso de los pasos subsiguientes de síntesis de metanol.

25 Con preferencia, aproximadamente 25-30% en volumen de la corriente pre-reformada se alimenta al SMR, aproximadamente 20-40, de modo más preferible aproximadamente 25-30% en volumen se alimenta al GHR, y la corriente efluente del GHR y aproximadamente 35-55, más preferiblemente 45-50% en volumen de la corriente de gas pre-reformada se mezclan y se alimentan al GHR, a fin de optimizar la eficiencia del proceso y controlar la composición del syngas (encontrándose preferiblemente el SN entre 2,0 y 2,2 para uso subsiguiente en la síntesis de metanol). Una ventaja de este esquema es que por mezcla del efluente del GHR con la alimentación de gas pre-reformada para el GHR, se reduce significativamente el contenido de metano en el efluente del GHR, que contribuye a la reducción del contenido de metano en el syngas final.

30 En una realización especialmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, la corriente de gas pre-reformada calentada se divide en 3 corrientes que se alimentan a los reactores SMR, GHR y ATR que operan en paralelo, operando también los reactores SMR y GHR en serie con el ATR. La corriente de syngas que sale del ATR se utiliza primeramente para calentar el GHR, después de lo cual se enfría y se comprime en el caso de los pasos subsiguientes de síntesis de metanol.

35 Con preferencia, aproximadamente 25-30% en volumen de la corriente pre-reformada se alimenta al SMR, aproximadamente 15-30, más preferiblemente 15-20% en volumen se alimenta al GHR, y las corrientes efluentes de las unidades SMR y GHR y aproximadamente 40-55, más preferiblemente 45-55, aún más preferiblemente 50-55% en volumen de la corriente de gas pre-reformada se mezclan y se alimentan al GHR, a fin de optimizar la eficiencia del proceso y controlar la composición del syngas (estando comprendido preferiblemente el SN entre 2,0 y 2,2 para uso subsiguiente en la síntesis de metanol). Una ventaja de este esquema de proceso es la alta conversión del metano; es decir una concentración muy baja de metano en el syngas producido. Esto presenta la ventaja adicional en la producción de metanol de que están presentes menos componentes gaseosos inertes en el bucle de síntesis de metanol, dando como resultado una conversión mejorada del syngas en metanol. Una ventaja adicional de este esquema es que se necesitan caudales menores de alimentación gaseosa y syngas, con inclusión de menos vapor, a fin de obtener una cierta tasa de producción de metanol, lo que reduce el volumen de gas a comprimir y mejora por consiguiente el consumo global de energía del proceso de metanol.

40 En el proceso de acuerdo con la invención, se utiliza al menos una unidad de cada uno de los 4 reactores diferentes. Aunque puede aplicarse más de un reactor de un cierto tipo, el proceso utiliza preferiblemente una sola unidad de cada reactor, teniendo en cuenta la complejidad de la planta y los costes de inversión.

45 Los esquemas de proceso arriba expuestos se ilustran adicionalmente en las Figuras 1-3, que proporcionan diagramas de flujo de proceso simplificados de 3 realizaciones del proceso de acuerdo con la invención. En estas figuras, los mismos números de referencia tienen el mismo o similar significado; como se ilustra ulteriormente en las descripciones que siguen.

50 En cada una de las figuras, una corriente de gas desulfurado rica en metano (1) se mezcla con una corriente de vapor (2) a una presión de aproximadamente 3-4 MPa y una temperatura de aproximadamente 350-370°C, con una relación de vapor a carbono de aproximadamente 0,5-3,0. Esta corriente mixta (3) se calienta luego a aproximadamente

ES 2 357 185 T3

500-550°C en el serpentín de intercambio de calor (4), serpentín que está instalado en el conducto de convección del reformador de vapor (21) o en la corriente efluente del ATR (14). La corriente mixta precalentada (5) se hace pasar luego a través de un pre-reformador adiabático convencional (6), que contiene un catalizador basado en Ni. La corriente pre-reformada (7) sale del APR a aproximadamente 440-500°C y se calienta a aproximadamente 600-650°C en el cambiador de calor (8) (instalado también en el conducto de convección de reformador con vapor 21 o en la corriente efluente del ATR).

Haciendo ahora referencia al diagrama de flujo de la Figura 1, la corriente recalentada (9) se divide en 3 corrientes (10, 11 y 12). Estas tres corrientes se reforman en paralelo en el ATR (14), GHR (18) y SMR (21). La corriente (10) representa aproximadamente 60-65% de la corriente pre-reformada 9, y se mezcla con la corriente de oxígeno precalentada (13), después de lo cual se hace pasar a través del quemador instalado en ATR (14). Esta corriente sufre oxidación parcial en la zona de combustión, y el metano que no ha reaccionado en los gases de combustión calientes se reforma subsiguientemente con vapor en el lecho catalítico basado en Ni. La corriente efluente (15) sale del ATR a aproximadamente 885-1000°C. La segunda corriente dividida (11), que constituye aproximadamente 5-15% de la corriente (9), se mezcla con vapor adicional por la vía de la corriente (16), y la corriente mixta (17) se alimenta al GHR 18. En la corriente (17) se mantiene una relación de vapor a carbono de 2,5-2,8. La corriente (17) se hace pasar sobre los tubos llenos de catalizador en GHR (18) y el metano contenido en esta corriente se reforma con vapor. La corriente efluente (15) procedente del ATR (14) se hace pasar por el lado de la envoltura del GHR (18) para suministrar el calor requerido para esta reacción de reformación. La corriente efluente (19) sale del GHR (18) a 860-880°C. La tercera corriente dividida (12), que representa aproximadamente 30-35% de la corriente (9), se mezcla con vapor adicional por la vía de la corriente (20) a fin de mantener una relación de vapor a carbono de 2,5-2,8 en la corriente mixta (24). Esta corriente mixta (24) se reforma con vapor en el SMR convencional (21). La corriente efluente (22) sale del SMR (21) a aproximadamente 860-880°C. Las tres corrientes reformadas (22, 19 y 23) se mezclan para formar una corriente total de gas de síntesis (27). Después de recuperación de calor y refrigeración, la corriente se envía a la compresión y las unidades de síntesis de metanol.

En el diagrama de flujo presentado en la Figura 2, la corriente recalentada (9) se divide en 3 corrientes (10, 11 y 12); de las cuales la corriente (10) representa aproximadamente 45-50%, la corriente (11) representa aproximadamente 20-30% y la corriente (12) representa aproximadamente 25-30% de la corriente (9). La corriente (11) se hace pasar sobre los tubos llenos de catalizador basado en Ni en el GHR (18), en donde la alimentación gaseosa se reforma parcialmente con vapor. Puede añadirse también vapor adicional a la corriente (11) por la corriente (16) para ajuste de la relación de vapor a carbono. La corriente efluente (19) sale del GHR (18) a aproximadamente 750-775°C. La corriente (10) se mezcla con la corriente efluente (19) procedente del GHR (18), y la corriente mixta 25 se alimenta al ATR (14). Una corriente de oxígeno precalentada (13) se alimenta también al ATR (14). Las corrientes (25) y (13) se hacen pasar por un quemador instalado en el ATR (14) y la combustión parcial de metano con oxígeno tiene lugar en una zona de combustión por encima de un lecho catalítico. Los productos calientes de la combustión parcial se hacen pasar luego sobre el lecho catalítico basado en Ni, y el metano restante se reforma con vapor. La corriente efluente (15) sale del ATR (14) a aproximadamente 985-1000°C, y se hace pasar luego por el lado de la envoltura del GHR (18) para transferir el calor requerido para las reacciones de reformación en GHR (18). La corriente (12) se envía al SMR (21), opcionalmente con vapor adicional (20) para ajustar la relación de vapor a carbono en la corriente de alimentación (24) antes de ser alimentada al SMR (21). La corriente efluente (22) sale del SMR (21) a 850-880°C, y se mezcla con vapor (23) procedente del lado de la envoltura del GHR (18). La corriente mixta (27), que forma la corriente total de gas de síntesis, se envía a la compresión y a la unidad de síntesis de metanol después de recuperación de calor y refrigeración.

En el diagrama de flujo de la Figura 3, la corriente recalentada (9) se divide en 3 corrientes (10, 11 y 12); de los cuales la corriente (10) forma aproximadamente 50-55%, la corriente (11) aproximadamente 15-20% y la corriente (12) aproximadamente 25-30% de la corriente (9). Las corrientes (11 y 12) se reforman con vapor en paralelo en el GHR (18) y el SMR (21), respectivamente. Puede añadirse también vapor adicional a la corriente (11) y/o la corriente (12) por medio de la corriente (16) y la corriente (20), respectivamente, para ajustar la relación de vapor a carbono a 2,5-2,8 en las corrientes de alimentación de entrada. La corriente efluente (19) sale del GHR (18) a 800-850°C, y la corriente efluente (22) del SMR (21) sale a aproximadamente 850-870°C. Ambas corrientes se combinan y se mezclan con la corriente (10), y la corriente mixta (25) se envía al ATR (14). La corriente (25) y la corriente de oxígeno precalentada (13) se hacen pasar por el quemador instalado en el ATR (14), y sufren oxidación parcial. Los gases de combustión calientes se reforman subsiguientemente sobre un lecho de catalizador basado en Ni. La corriente efluente (15) sale del ATR (14) a 886-1000°C, y se hace pasar a través del lado de la envoltura del GHR (18) para suministrar el calor requerido para la reacción de reformación con vapor en el GHR. Parte de la corriente (15) puede dejarse pasar opcionalmente en derivación por la vía de la corriente (26). La corriente (23) que sale del lado de la envoltura del GHR (18), mezclada opcionalmente con la corriente derivada (26), forma la corriente total de syngas (27). Después de recuperación de calor y refrigeración, esta corriente se envía a la compresión y las unidades de síntesis de metanol.

La mezcla de syngas que se obtiene por el proceso de acuerdo con la invención puede utilizarse para diversos propósitos, preferiblemente como material de partida en un proceso de fabricación de un compuesto químico, opcionalmente en un proceso integrado. Ejemplos adecuados de ellos incluyen síntesis de metanol o amoníaco, procesos de síntesis de tipo Fischer-Tropsch y otros procesos de síntesis de olefinas, y reacciones de hidroformilación (sic) o carbonilación (procesos oxo).

Con preferencia, el syngas producido con el proceso de acuerdo con la invención se utiliza para fabricación de metanol, utilizándose de modo más preferible el syngas directamente para fabricar metanol en un proceso integrado.

ES 2 357 185 T3

Preferiblemente, en el proceso de acuerdo con la invención las tasas de distribución del gas, y las condiciones de operación de los reformadores se ajustan, dentro de los intervalos indicados anteriormente, de tal modo que la composición de la corriente de producto syngas es adecuada para uso subsiguiente en la síntesis de metanol; es decir, la mezcla de syngas tiene preferiblemente un SN de 2,0-2,2, siendo más preferiblemente el SN 2,0-2,1.

5 La invención se refiere adicionalmente a un proceso integrado para fabricación de metanol a partir de un material de alimentación gaseoso rico en metano que comprende el proceso de reformación combinado de acuerdo con la invención, con esquemas y condiciones de proceso preferidos como los arriba descritos. En un proceso de este tipo, pueden distinguirse los pasos de proceso siguientes: (a) producción de syngas, (b) síntesis de metanol, y (c) destilación del metanol. En el proceso de metanol de acuerdo con la invención, pueden aplicarse procesos conocidos para los pasos (b) y (c); como se describen por ejemplo en el capítulo de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry a que se ha hecho referencia anteriormente.

15 En el proceso integrado de metanol de acuerdo con la invención, pueden hacerse diversos acoplamientos entre los pasos (a), (b) y (c) para optimizar el consumo de material de alimentación y energía. Ejemplos de los mismos incluyen el uso de agua de calderas caliente procedente de los pasos del syngas en la síntesis de metanol, la recirculación de los componentes del syngas que no han reaccionado desde la síntesis de metanol al bucle de síntesis de metanol, o su utilización como combustible para el SMR.

20 La presente invención se ilustra a continuación adicionalmente con los experimentos siguientes, que incluyen varias simulaciones de proceso de los esquemas representados en las Figuras 1-3.

Ejemplos

25 En lo que sigue, se simula la producción de metanol a partir de un gas rico en metano con un proceso de acuerdo con los diversos esquemas de flujo utilizando un paquete de simulación estándar, tal como Pro-II, teniendo en cuenta las condiciones límite para los reactores de reformación como se han descrito anteriormente:

- unidad SMR: carga máxima de calor aproximada de 1150 GJ/h;
- unidad GHR: aporte máximo de energía 420 GJ/h;
- unidad ATR: limitada por una capacidad máxima de la ASU de aproximadamente 5.200 kmol/h de oxígeno.

35 La Tabla 2 muestra los resultados de la simulación para una capacidad de producción de metanol de 10.000 mtpd basada en los caudales, datos de composición, temperaturas y presiones que se proporcionan por US 6100303 en los Ejemplos 1-3, Ejemplos Comparativos 1-2, y las Tablas 1-5; re-denominados ahora como Experimentos Comparativos A-E, respectivamente. La composición del gas natural utilizado como alimentación en los experimentos se da en la Tabla 1.

TABLA 1

Componente	Composición de la alimentación de gas natural (% vol)		
	Comp. exp. A	Comp. exp. B-E	Ejemplos 1-3
CH ₄	98,5	95,60	89,54
C ₂ H ₆	1,0	3,39	3,91
C ₃ H ₈	0,5	0,09	0,48
C ₄ H ₁₀		0,18	0,24
C ₈ H ₁₂			0,08
CO			0,00
CO ₂		0,47	0,30
N ₂		0,26	5,45
H ₂ O		0,01	
total	100	100	100

ES 2 357 185 T3

Los datos resultantes que se enumeran en la Tabla 2 están en concordancia satisfactoria con las cifras presentadas en US 6100303, v.g. en la Tabla 6 de dicho documento. Debe indicarse que la carga de calor indicada es el calor requerido para realización de la reacción de reformación, no el requerimiento de combustible. La eficiencia en carbono se define como los caudales molares totales de CO y CO₂ convertidos en metanol con relación a los caudales molares totales de CO y CO₂ en el syngas.

A partir de estos datos puede llegarse a la conclusión de que en todos los experimentos de acuerdo con el proceso que se describe en US 6100303, deben utilizarse unidades SMR y/o GHR que tienen un requerimiento de energía que excede de las limitaciones prácticas para dicho equipo como se han expuesto anteriormente en esta memoria. Dichas cifras críticas se indican en cursiva.

En la Tabla 3, los resultados se dan como Ejemplos 1-3 para las simulaciones basadas en los esquemas de flujo de proceso que se han expuesto anteriormente y que se muestran esquemáticamente en las Figuras 1-3. En estas simulaciones, una corriente de syngas final con SN 2,18 está constituida por un gas natural rico en metano de la composición dada en la Tabla 1, para facilitar el metanol subsiguiente con una capacidad de producción de 10.000 mtpd, utilizando la capacidad máxima del equipo de una sola línea SMR, GHR y ASU disponible.

Puede verse que para cada uno de los esquemas de flujo de acuerdo con el proceso de la invención, las unidades SMR y GHR pueden operar por debajo de sus capacidades factibles máximas, lo que significa que son posibles caudales de producción de metanol superiores a 10.000 mtpd con algún ajuste de, por ejemplo, las tasas de distribución de flujo y las condiciones de los reactores. Alternativamente, pueden emplearse unidades de reactores más pequeñas en una planta de una sola línea de 10.000 mtpd de capacidad, reduciendo así adicionalmente los costes de inversión.

En el Ejemplo 3, la corriente de syngas final, que puede utilizarse para dar como resultado la tasa de producción de metanol fijada como objetivo, tiene menor contenido de metano, y su caudal es menor que en los otros ejemplos; mientras que la capacidad máxima de la unidad SMR no se utiliza todavía plenamente, dando como resultado una eficiencia de producción global alta.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 357 185 T3

TABLA 2

		CE A	CE B	CE C	CE D	CE E	
		<i>Basado en los datos de US 6100303 enumerados en</i>					
	<i>unidad</i>	<i>Tabla 1</i>	<i>Tabla 2</i>	<i>Tabla 3</i>	<i>Tabla 4</i>	<i>Tabla 5</i>	
5							
10	Tasa de alimentación gaseosa total	kmol/h	13493	13236	12974	12795	132236
	Presión de la alimentación gaseosa	MPa	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
	Unidad SMR:						
15	Tasa de alimentación de gas mixta	kmol/h	26046	27904	14259	1875	47538
	Relación de vapor a carbono		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Temperatura de entrada del gas	°C	560	560	560	560	560
	Temperatura de salida del gas	°C	800	800	800	800	777
20	Pérdida de metano	vol%	10,6	10,6	10,6	10,6	9,1
	Carga de calor	GJ/h	1336	1421	726	95	2583
	Unidad GHR:						
25	Tasa de alimentación de gas mixta	kmol/h	21853	19633	32339	44078	
	Relación de vapor a carbono		2,5	2,5	2,5	2,5	
	Temperatura de entrada del gas	°C	340	360	360	340	
	Temperatura de salida del gas	°C	819	846	726	660	
30	Pérdida de metano	vol%	9,5	7,0	20,8	31,4	
	Carga de calor	GJ/h	1400	1380	1392	1413	
	Unidad ATR:						
35	Tasa de alimentación de gas mixta	kmol/h	66340	66600	60450	58050	66603
	Tasa de alimentación de oxígeno	kmol/h	3233	2955	4583	6193	2955
	Relación de vapor a carbono		4,7	5,0	3,5	2,9	5,0
	Temperatura de entrada del gas	°C	809	819	749	673	777
	Temperatura de salida del gas	°C	975	975	975	975	975
40	Pérdida de metano	vol%	0,6	0,6	0,4	0,3	0,6
	Pérdida de calor	GJ/h	116	105	171	226	93
45	Caudal total de syngas (seco)	kmol/h	51383	51283	47750	44525	51285
	SN		2,50	2,50	2,25	2,00	2,50
50	Eficiencia en carbono	%	96,7	96,9	98,2	99,0	96,9
	Tasa de producción de metanol	mtpd	10000	10000	_10000	10000	10000

55

60

65

ES 2 357 185 T3

TABLA 3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	<i>Unidad</i>			
	Tasa de alimentación gaseosa total	15653	15074	13999
	Presión de la alimentación gaseosa	4,1	4,1	4,1
	Unidad APR:			
	Tasa de alimentación de gas mixta	47594	53303	42418
	Relación de vapor a carbono	2,0	2,5	2,0
	Temperatura de entrada del gas	500	500	500
	Temperatura de salida del gas	448	446	446
	Unidad SMR:			
	Tasa de alimentación de gas mixta	17311	15146	14933
	Relación de vapor a carbono	2,5	2,5	2,5
	Temperatura de entrada del gas	617	650	616
	Temperatura de salida del gas	870	870	870
	Pérdida de metano	8,85	8,70	8,31
	Carga de calor	887	741	774
	Unidad GHR:			
	Tasa de alimentación de gas mixta	4172	13804	9274
	Relación de vapor a carbono	2,5	2,5	2,5
	Temperatura de entrada del gas	616	650	616
	Temperatura de salida del gas	870	750	832
	Pérdida de metano	9,1	21,3	11,1
	Carga de calor	213	364	418
	Unidad ATR:			
	Tasa de alimentación de gas mixta	30711	43065	55701
	Tasa de alimentación de oxígeno	5208	5208	5208
	Relación de vapor a carbono	2,0	2,7	2,7
	Temperatura de entrada del gas	650	685	757
	Temperatura de salida del gas	985	985	987
	Pérdida de metano	0,98	0,73	0,84
	Pérdida de calor	0	0	0
	Caudal total de syngas (seco)	51125	50791	48949
	Pérdida de metano (global)	4,08	2,93	0,84
	SN	2,18	2,18	2,18
	Eficiencia en carbono	95	95	95
	Tasa de producción de metanol	10000	10000	10000

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso de reformación combinado para fabricación de una mezcla de gas de síntesis a partir de un material de alimentación gaseoso desulfurado rico en metano, en el cual el material de alimentación gaseoso se mezcla con vapor y se hace pasar a través de un pre-reformador adiabático (APR), y en el cual el gas pre-reformado procedente del APR se divide en 3 corrientes que se alimentan a un reformador de metano con vapor (SMR), un reformador calentado por gas (GHR) y un reformador autotérmico (ATR), reactores de reformación que operan en paralelo.

10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el material de alimentación rico en metano contiene al menos 90% molar de metano.

15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el gas pre-reformado procedente del APR se calienta a una temperatura de aproximadamente 600-650°C.

4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el cual 35-65% en volumen de la corriente de gas pre-reformada se alimenta al ATR.

20 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el cual las unidades SMR y GHR operan también en serie con el ATR.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual las corrientes efluentes del SMR y GHR y aproximadamente 45-55% en volumen de la corriente de gas pre-reformada del APR se mezclan y se alimentan al ATR.

25 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual la mezcla de gas de síntesis tiene un número estequiométrico (SN) de 2,0-2,2.

30 8. Proceso para fabricación de metanol a partir de un material de alimentación gaseoso rico en metano que comprende el proceso combinado de reformación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

35

40

45

50

55

60

65

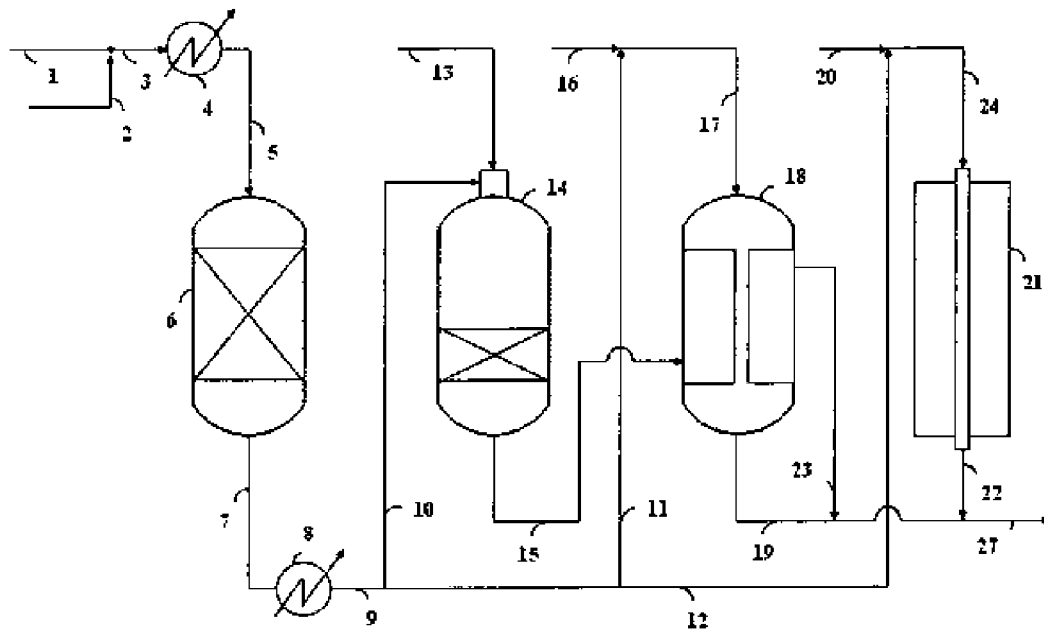


Fig. 1

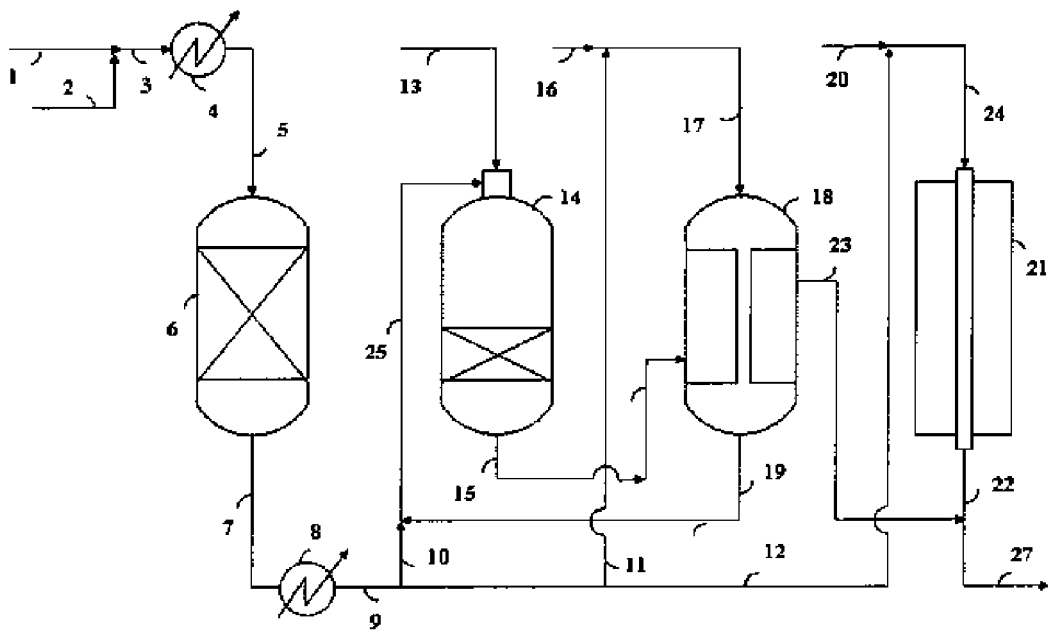


Fig. 2

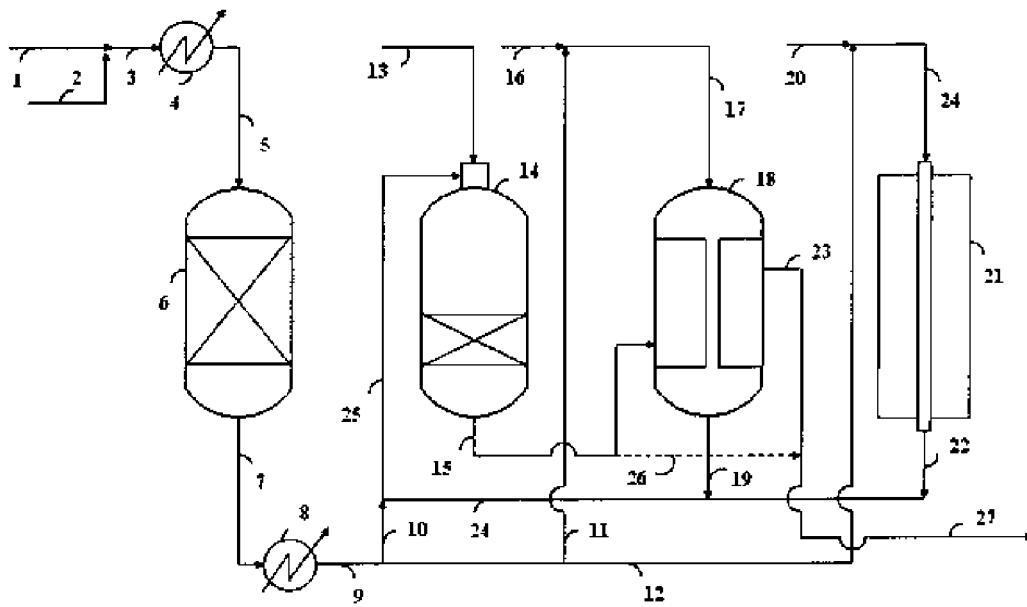


Fig. 3