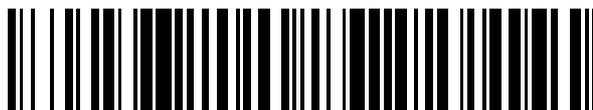


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 065**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/09** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**C01B 3/40** (2006.01)

**C07C 29/151** (2006.01)

**C07C 29/154** (2006.01)

**C07C 31/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2008 E 08771447 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2167420**

54 Título: **Conversión de dióxido de carbono en metanol usando birreformado de metano o gas natural**

30 Prioridad:

**21.06.2007 US 945501 P**

**05.09.2007 US 850501**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.02.2016**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA**

**(100.0%)**

**1150 South Olive Street, Suite 2300**

**Los Angeles, CA 90015-2477, US**

72 Inventor/es:

**OLAH, GEORGE A. y**

**PRAKASH, G.K. SURYA**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 559 065 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

Conversión de dióxido de carbono en metanol usando birreformado de metano o gas natural

5 **Antecedentes**

Los hidrocarburos son esenciales en la vida moderna. Los hidrocarburos se usan como combustible y materia prima en diversos campos, incluyendo las industrias química, petroquímica, de plásticos y de caucho. Los combustibles fósiles, tales como el carbón, el petróleo y el gas natural, se componen de hidrocarburos con razones variables de carbono con respecto a hidrógeno. Pese a su amplia aplicación y gran demanda, los combustibles fósiles también tienen limitaciones y desventajas, particularmente debido a su reserva finita, combustión irreversible y contribución a la contaminación del aire (y por tanto, al calentamiento global). Independientemente de estos problemas, es altamente deseable el uso más eficaz de las fuentes de gas natural todavía existentes. Son necesarias nuevas fuentes y modos adicionales para combustibles de carbono reciclables y favorables desde el punto de vista medioambiental.

Un combustible no carbonoso alternativo mencionado frecuentemente es el hidrógeno, y su uso en la denominada "economía del hidrógeno". Se cree que el hidrógeno es beneficioso como combustible limpio, produciendo sólo agua cuando se somete a combustión. Sin embargo, el hidrógeno libre no es una fuente de energía primaria natural en la Tierra, debido a su incompatibilidad con el oxígeno atmosférico. Debe generarse a partir de hidrocarburos o agua, lo que supone un procedimiento que consume mucha energía. Además, dado que el hidrógeno se produce a partir de hidrocarburos o carbón, cualquier beneficio reivindicado del hidrógeno como combustible limpio se contrarresta por el hecho de que su generación, principalmente mediante reformado de gas natural, petróleo o carbón para dar gas de síntesis ("syngas", una mezcla de CO y H<sub>2</sub>), o la generación de electricidad para la electrolisis del agua está lejos de ser limpia, además de que el hidrógeno es difícil y costoso de manejar, transportar y distribuir. Puesto que es extremadamente ligero, volátil y potencialmente explosivo, requiere equipos de alta presión. La infraestructura no existente necesaria también requiere de materiales especiales para minimizar la difusión y la fuga, y exhaustivas precauciones de seguridad para evitar explosiones.

La importación continuada de gas natural de ubicaciones lejanas y frecuentemente de difícil acceso también requiere su almacenamiento y transporte seguros particularmente cuando implica gas natural licuado (GNL). Esto requiere el transporte de GNL a bajas temperaturas en su forma líquida, exponiéndolo a graves riesgos ambientales y de seguridad. Se sugiere que una alternativa más práctica y segura para el GNL es el metanol, o dimetil éter (DME), que se producen fácilmente a partir de gas natural. El metanol es el hidrocarburo oxigenado líquido más sencillo, que difiere del metano (CH<sub>4</sub>) en un único átomo de oxígeno adicional. El metano, también denominado alcohol metílico o alcohol de madera, es un líquido incoloro, soluble en agua con un leve olor alcohólico. Es fácil de almacenar y transportar. Se congela a - 97,6°C, hierve a 64,6°C y tiene una densidad de 0,791 a 20°C.

El metanol es un líquido seguro conveniente que se obtiene fácilmente a partir de fuentes de carbón o gas natural existentes a través de métodos desarrollados y puestos en práctica desde los años 1920. Sin embargo, estos métodos que usan la conversión (reformado) de carbón y posteriormente de gas natural en gas de síntesis (una mezcla de H<sub>2</sub> y CO) consumen mucha energía y producen una gran cantidad de CO<sub>2</sub> como subproducto. Esto constituye de manera notable una desventaja económica pero también representa un grave problema ambiental al aumentar uno de los principales gases de efecto invernadero que producen calentamiento global.

El metanol no sólo representa un modo conveniente y seguro para almacenar y transportar energía, sino que junto con su producto derivado dimetil éter (DME), es un combustible excelente. El dimetil éter se obtiene fácilmente a partir de metanol mediante deshidratación o a partir de metano (gas natural) con CO<sub>2</sub> a través de un procedimiento BI-REFORMING™. Es un combustible particularmente eficaz para motores diésel debido a su alto índice de cetano y propiedades de combustión favorables. El metanol y el dimetil éter se combinan extraordinariamente bien con gasolina o gasóleo para usarse como combustibles en motores de combustión interna o generadores eléctricos. Uno de los usos más eficaces del metanol es en pilas de combustible, particularmente en pilas de combustible de metanol directo (DMFC), en las que el metanol se oxida directamente con aire para dar dióxido de carbono y agua al tiempo que se produce electricidad.

A diferencia de la gasolina, que es una mezcla compleja de muchos hidrocarburos y aditivos diferentes, el metanol es un único compuesto químico sencillo. Contiene aproximadamente la mitad de la densidad de energía de la gasolina, lo que significa que dos litros de metanol proporcionan la misma energía que un litro de gasolina. Aunque el contenido energético del metanol es menor, tiene un mayor índice de octano de 100 (promedio del número de octano de investigación (RON) de 107 y un número de octano del motor (MON) de 92), lo que significa que la mezcla de combustible/aire puede comprimirse hasta un volumen más pequeño antes de someterse a ignición. Esto permite que el motor se ponga en marcha a una mayor razón de compresión de 10-11 a 1 de manera más eficaz que la razón de 8-9 a 1 de un motor de gasolina. La eficacia también aumenta por la mayor "velocidad de llama" (se oxigena) del metanol, lo que permite la combustión de combustible más rápida, más completa, en los motores. Estos factores explican la alta eficacia del metanol pese a su menor densidad de energía que la de la gasolina. Además, para hacer que el metanol sea más inflamable incluso en las condiciones más gélidas, el metanol se mezcla con

gasolina, y otros componentes volátiles o con un dispositivo para vaporizar o atomizar el metanol. Por ejemplo, un combustible de automoción eficaz que se compone añadiendo metanol a gasolina, teniendo el combustible un contenido en gasolina mínimo de al menos el 15% en volumen (combustible M85) de modo que el motor pudiera arrancar fácilmente incluso en entornos de baja temperatura, se usó comercialmente en los EE.UU. en los años 1980. También está introduciéndose el combustible M20 (con el 20% en volumen de metanol). De manera similar, el dimetil éter (DME) mezclado con gasóleo o en uso doméstico como sustituto del gas natural o GPL es de interés comercial. Estas mezclas no sólo son combustibles eficaces sino que conservan o sustituyen a las fuentes de petróleo en disminución. La cantidad de metanol o dimetil éter añadida puede determinarse dependiendo del estado y las necesidades específicos.

El metanol tiene un calor latente de vaporización de aproximadamente 3,7 veces mayor que la gasolina, y puede absorber una cantidad significativamente mayor de calor cuando pasa del estado líquido al gaseoso. Esto ayuda a eliminar el calor del motor y permite el uso de un radiador enfriado por aire en lugar de un sistema enfriado por agua más pesado. Por tanto, en comparación con un coche de gasolina, un motor de metanol proporciona un bloque de motor más pequeño y más ligero, necesidades de enfriamiento reducidas y mejores capacidades de aceleración y kilometraje. El metanol y DME también son más respetuosos con el medio ambiente que la gasolina o el gasóleo, y producen bajas emisiones globales de contaminantes del aire tales como determinados hidrocarburos, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y materiales particulados.

El metanol es también uno de los combustibles más seguros disponible. En comparación con la gasolina, sus propiedades físicas y químicas reducen significativamente el riesgo de incendio. El metanol tiene menor volatilidad y el vapor de metanol debe estar cuatro veces más concentrado que la gasolina para que se produzca la ignición. Incluso cuando se somete a ignición, el metanol se quema aproximadamente cuatro veces más lento que la gasolina, libera calor sólo en una octava parte de la tasa de incendio por gasolina, y es mucho menos probable que se propague a materiales inflamables circundantes debido a la baja potencia calorífica radiante producida. La EPA ha estimado que el cambio de gasolina a metanol reduciría la incidencia de incendio relacionado con combustible en el 90%. El metanol se quema con una llama incolora, pero los aditivos pueden resolver este problema. Dado que el metanol es completamente miscible con agua, no sólo se descompone fácilmente desde un punto de vista ambiental en la naturaleza, sino que a diferencia del etanol no hay requisitos estrictos necesarios de mantenerlo seco para evitar la separación de fases de la gasolina.

El metanol también proporciona una alternativa más atractiva y respetuosa con el medio ambiente al combustible diésel. No produce humo, hollín ni materiales particulados cuando se somete a combustión, a diferencia del combustible diésel, que produce generalmente partículas contaminantes durante la combustión. También produce emisiones muy bajas de NO<sub>x</sub> porque se quema a una temperatura más baja que el diésel. Además, tiene una presión de vapor significativamente mayor en comparación con el combustible diésel, y la mayor volatilidad permite el arranque fácil incluso en clima frío, sin producir el humo típico del arranque en frío con un motor diésel convencional. Si se desea, pueden añadirse aditivos o mejoradores de la ignición, tales como nitrato de octilo, nitrato de tetrahidrofurfurilo, peróxidos o ésteres de alquilo superior, para llevar el índice de cetano del metanol a un nivel más próximo al del diésel. El metanol también se usa en la fabricación de combustibles de biodiésel mediante esterificación de ácidos grasos.

Tal como se mencionó, el derivado de metanol estrechamente relacionado, que es un combustible alternativo altamente deseable, es el dimetil éter. El dimetil éter (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>), el más sencillo de todos los éteres, es un compuesto químico incoloro, no tóxico, no corrosivo, no carcinógeno y respetuoso con el medio ambiente que se usa principalmente en la actualidad como propelente de aerosoles en botes pulverizadores, en lugar de los gases de CFC prohibidos. El dimetil éter tiene un punto de ebullición de -25°C y es gas en condiciones ambientales. Sin embargo, el dimetil éter se manipula fácilmente como líquido y se almacena en tanques presurizados, al igual que el gas de petróleo licuado (GPL). El interés en el dimetil éter como combustible alternativo subyace en su alto índice de cetano de 55 a 60, que es mucho mayor que el del metanol y también es mayor que el índice de cetano de 40 a 55 de los combustibles diésel convencionales. El índice de cetano indica que el dimetil se usa eficazmente en motores diésel. Ventajosamente, el dimetil éter, al igual que el metanol, se quema de manera limpia y no produce materiales particulados de hollín, humo negro o SO<sub>2</sub>, y sólo cantidades muy bajas de NO<sub>x</sub> y otras emisiones incluso sin tratamiento posterior de su gas de escape. En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas del DME, en comparación con el combustible diésel.

Tabla 1: Comparación de las propiedades físicas del DME y el combustible diésel

|                                   | Dimetil éter | Combustible diésel |
|-----------------------------------|--------------|--------------------|
| Punto de ebullición, °C           | -24,9        | 180-360            |
| Presión de vapor a 20°C (bar)     | 5,1          | ---                |
| Densidad de líquido a 20°C (kg/m) | 668          | 840-890            |
| Poder calorífico (kcal/kg)        | 6.880        | 10.150             |

## ES 2 559 065 T3

|                                                  |       |         |
|--------------------------------------------------|-------|---------|
| Número de cetano                                 | 55-60 | 40-55   |
| Temperatura de autoignición (°C)                 | 235   | 200-300 |
| Limites de inflamabilidad en aire (% en volumen) | 3-17  | 0,6-6,5 |

En la actualidad, el dimetil éter se produce mediante la deshidratación directa del metanol según la siguiente reacción:



Otro derivado de metanol es el carbonato de dimetilo (DMC), que puede obtenerse mediante la conversión de metanol con fosgeno o mediante carbonilación oxidativa de metanol. El DMC tiene un alto índice de cetano y puede ser mezclado en combustible diésel en una concentración de hasta el 10%, reduciendo la viscosidad del combustible y mejorando las emisiones.

15 El metanol y sus derivados, por ejemplo, el dimetil éter, el DMC y el combustible biodiésel (ésteres de ácidos insaturados que se producen de manera natural) ya tienen usos significativos y en expansión. Pueden usarse, por ejemplo, como sustituto para gasolina y combustible diésel en vehículos ICE (de motor de combustión interna) son sólo pequeñas modificaciones de los motores y sistemas de combustible existentes. El metanol también puede usarse en pilas de combustible, para vehículos de pila de combustible (FCV), que se considera que son las mejores alternativas a los ICE en el campo del transporte. El DME también está comenzando a usarse en mezcla con GNL y GPL en usos de combustibles domésticos e industriales.

20 El metanol también puede usarse en el reformado para producir hidrógeno. En un esfuerzo por abordar los problemas asociados con el almacenamiento y la distribución de hidrógeno, se han realizado sugerencias de usar líquidos ricos en hidrógeno tales como gasolina o metanol como fuente de hidrógeno en vehículos a través de un reformador a bordo. Se ha hecho hincapié en que el metanol es el más seguro de todos los materiales disponibles para tal producción de hidrógeno. Además, debido al alto contenido en hidrógeno del metanol líquido, incluso en comparación con el hidrógeno criogénico puro (98,8 g de hidrógeno en un litro de metanol a temperatura ambiente en comparación con 70,8 g en hidrógeno líquido a aproximadamente -253°C), el metanol es un excelente portador de combustible de hidrógeno. La ausencia de enlaces C-C en el metanol, que son más difíciles de romper, facilita su transformación en hidrógeno puro con una eficacia del 80 al 90%.

30 A diferencia del sistema de almacenamiento basado en hidrógeno puro, un sistema de reformador es compacto, conteniendo en una base en volumen más hidrógeno que incluso el hidrógeno líquido, y es fácil de almacenar y manipular sin presurización. Un reformador con vapor de agua de metanol también es ventajoso porque permite el funcionamiento a una temperatura mucho menor (de 250°C a 350°C) y porque está mejor adaptado a aplicaciones a bordo. Además, el metanol no contiene azufre, un contaminante para las pilas de combustible y no se forman óxidos de nitrógeno a partir de un reformador de metanol debido a la menor temperatura de funcionamiento. Las emisiones de NO<sub>x</sub> y materia particulada se eliminan prácticamente y otras emisiones son mínimas. Además, el metanol permite que el repostaje sea tan rápido y fácil como con gasolina o combustible diésel. Por tanto, un reformador de metanol a bordo permite el suministro rápido y eficaz de hidrógeno a partir de combustible líquido que puede distribuirse y almacenarse fácilmente en el vehículo. Hasta la fecha, el metanol es el único combustible líquido que se ha demostrado a escala práctica que es un combustible líquido adecuado para que un reformador produzca hidrógeno para su uso en pilas de combustible para aplicaciones de transporte.

45 Además del reformado a bordo, el metanol también permite la producción conveniente de hidrógeno en estaciones de repostaje para repostar vehículos de pila de combustible de hidrógeno. Una pila de combustible, un dispositivo electroquímico que convierte la energía química libre del combustible directamente en energía eléctrica, proporciona un modo altamente eficaz de producir electricidad a través de oxidación electroquímica catalítica. Por ejemplo, el hidrógeno y el oxígeno (aire) se combinan en un dispositivo de tipo célula electroquímica para producir agua y electricidad. El procedimiento es limpio, siendo el agua el único subproducto. Sin embargo, puesto que el propio hidrógeno debe producirse en primer lugar en un procedimiento que consume energía, mediante electrólisis o a partir de una fuente de hidrocarburos (combustible fósil) con un reformador, las pilas de combustible de hidrógeno todavía tienen una utilidad necesariamente limitada.

50 Se ha desarrollado un sistema para producir hidrógeno de alta pureza mediante un reformado con vapor de agua de metanol con un catalizador altamente activo, que permite el funcionamiento a una temperatura relativamente baja (de 240°C a 290°C) y permite flexibilidad en funcionamiento así como arranque y detención rápidos. Estas unidades de metanol a hidrógeno (MTH), que oscilan en cuanto a la capacidad de producción entre 50 y 4000 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> por hora, ya se usan en diversas industrias, incluyendo las industrias de la electrónica, el vidrio, la cerámica y el procesamiento de alimentos y proporcionan excelente fiabilidad, vida útil prolongada y mantenimiento mínimo. Tal como se describió anteriormente, al funcionar a una temperatura relativamente baja, el procedimiento MTH tiene una clara ventaja con respecto al reformado de gas natural y otros hidrocarburos que debe realizarse a más de 600°C, porque se necesita menos energía para calentar el metanol hasta la temperatura de reacción apropiada.

La utilidad del metanol ha conducido al desarrollo de otros procedimientos de reformado, por ejemplo, un procedimiento conocido como reformado con vapor de agua oxidativo, que combina reformado con vapor de agua, oxidación parcial de metanol, usando sistemas de catalizador novedosos. El reformado con vapor de agua oxidativo produce hidrógeno de alta pureza con cantidades cero o traza de CO, a una alta conversión de metanol y temperaturas de tan sólo 230°C. Tiene la ventaja de ser, a diferencia del reformado con vapor de agua, una reacción exotérmica, minimizando por tanto el consumo de energía. Existe también el reformado autotérmico de metanol, que combina reformado con vapor de agua y oxidación parcial de metanol en una razón específica y aborda cualquier inconveniente de reacción exotérmica produciendo sólo la energía suficiente para autosostenerse. El reformado autotérmico no es ni exotérmico ni endotérmico y no requiere ningún calentamiento externo una vez que se alcanza la temperatura de reacción. Pese a las posibilidades mencionadas anteriormente, las pilas de combustible de hidrógeno deben usar sistemas de reformador o hidrógeno altamente volátiles e inflamables.

La patente estadounidense n.º 5.599.638 da a conocer una pila de combustible de metanol directo (DMFC) sencilla para abordar las desventajas de las pilas de combustible de hidrógeno. A diferencia de una pila de combustible de hidrógeno, la DMFC no depende de la generación de hidrógeno mediante procedimientos tales como la electrólisis del agua o el reformado de gas natural o hidrocarburos. La DMFC también es más rentable porque el metanol, como combustible líquido, no requiere enfriamiento a las temperaturas ambientales ni infraestructura de alta presión costosa y puede usarse con unidades de almacenamiento y dispensación existentes, a diferencia del combustible de hidrógeno, cuyo almacenamiento y distribución requieren una nueva infraestructura. Además, el metanol tiene una densidad de energía volumétrica teórica relativamente alta en comparación con otros sistemas tales como baterías convencionales y la pila de combustible de H<sub>2</sub>-PEM (PEM: membrana de intercambio de protones). Esto es de gran importancia para aplicaciones portátiles pequeñas (teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc.), para las que se desea una unidad de energía de tamaño y peso pequeños.

La DMFC ofrece numerosos beneficios en diversas áreas, incluyendo el sector del transporte. Mediante la eliminación de la necesidad de un reformador con vapor de agua de metanol, la DMFC reduce significativamente el coste, la complejidad y el peso del vehículo, y mejora la economía de combustible. Un sistema de DMFC también es comparable en su simplicidad con una pila de combustible de hidrógeno directo, sin los problemas engorrosos de los reformadores que producen hidrógeno o del almacenamiento de hidrógeno a bordo. Puesto que sólo se emiten agua y CO<sub>2</sub>, se eliminan las emisiones de otros contaminantes (por ejemplo, NO<sub>x</sub>, materia particulada, SO<sub>2</sub>, etc.). Se espera que los vehículos de pila de combustible de metanol directo sean de bajas emisiones (VCE, vehículo de cero emisiones), y el uso de vehículos de pila de combustible de metanol eliminará en gran medida los contaminantes del aire de los vehículos a largo plazo. Además, a diferencia de los vehículos de motor de combustión interna, se espera que el perfil de emisiones permanezca casi sin cambios a lo largo del tiempo. Se han desarrollado nuevas membranas de pila de combustible basadas en materiales hidrocarbonados o hidrofluorocarbonados con características de transición y coste reducidas que permiten una eficacia a temperatura ambiente de aproximadamente el 34%.

El metanol y el dimetil éter proporcionan un cierto número de ventajas como combustibles de transporte. En contraposición con el hidrógeno, el almacenamiento de metanol no requiere ningún procedimiento que consuma mucha energía para la presurización o el licuado. Puesto que es líquido a temperatura ambiente, puede manipularse, almacenarse, distribuirse y transportarse fácilmente en vehículos. Puede actuar como portador de hidrógeno ideal para vehículos de pila de combustible a través de reformadores de metanol a bordo o puede usarse directamente en vehículos de DMFC. El dimetil éter, aunque es gaseoso a temperatura ambiente, puede almacenarse fácilmente a presión moderada y usarse eficazmente en mezcla con combustibles diésel y gas natural licuado (GNL), o usarse en mezclas de gases residenciales.

El metanol también es un combustible líquido atractivo para aplicaciones estáticas. Por ejemplo, el metanol puede usarse directamente como combustible en turbinas de gas para generar energía eléctrica. Las turbinas de gas usan normalmente fracciones de destilado de petróleo ligeras o gas natural como combustible. En comparación con tales combustibles, el metanol puede lograr una mayor potencia de salida y menores emisiones de NO<sub>x</sub> debido a su menor temperatura de llama. Puesto que el metanol no contiene azufre, también se eliminan las emisiones de SO<sub>2</sub>. El funcionamiento con metanol ofrece la misma flexibilidad que con combustibles de destilado y gas natural, y puede realizarse con turbinas existentes, diseñadas originariamente para gas natural u otros combustibles fósiles, tras una modificación relativamente fácil. El metanol también es un combustible atractivo puesto que el metanol de grado de combustible, con menor coste de producción que el metanol de grado químico de mayor pureza, puede usarse en turbinas. Puesto que el tamaño y el peso de una pila de combustible son de menor importancia en aplicaciones estáticas que en aplicaciones móviles, también pueden usarse diversas pilas de combustible distintas a las pilas de combustible de PEM y DMFC, tales como pilas de combustible de ácido fosfórico, carbonato fundido y óxido sólido (PAFC, MCFC y SOFC, respectivamente).

Además de usarse como combustibles, el metanol, el dimetil éter y los productos químicos derivados tienen aplicaciones significativas en la industria química. En la actualidad, el metanol es una de las materias primas más importantes en la industria química. La mayoría de los cerca de 35 millones de toneladas de metanol producidos anualmente se usan para fabricar una gran variedad de materiales y productos químicos, incluyendo productos

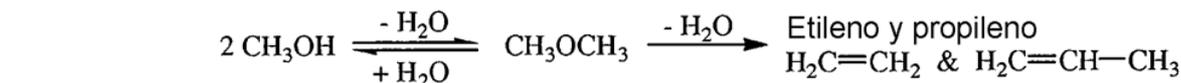
químicos básicos tales como formaldehído, ácido acético, MTBE (aunque está retirándose progresivamente por motivos ambientales), así como diversos polímeros, pinturas, adhesivos, materiales de construcción y otros. En todo el mundo, el metanol se usa para producir formaldehído (38%), metil terc-butil éter (MTBE, 20%) y ácido acético (11%). El metanol también es una materia prima para clorometanos, metilaminas, metacrilato de metilo y tereftalato de dimetilo, entre otros. Estos productos químicos intermedios se procesan entonces para fabricar productos tales como pinturas, resinas, adhesivos, anticongelantes y plásticos. El formaldehído, producido en grandes cantidades a partir de metanol, se usa principalmente para preparar resinas de fenol, urea y melamina-formaldehído y de poliactal, así como butanodiol y bis(4-fenilisocianato) de metileno. La espuma de MDI, que se usa como aislamiento en frigoríficos, puertas y salpicaderos y parachoques de vehículos. Las resinas de formaldehído se usan predominantemente como adhesivos en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, en la fabricación de tableros de aglomerado, contrachapado y otros paneles de madera. En la figura 1, se enumeran ejemplos de los materiales y productos químicos derivados del metanol mayoritarios producidos.

En la producción de productos químicos básicos, la materia prima como material de partida constituye normalmente hasta el 60-70% de los costes de fabricación. Por tanto, el coste de la materia prima desempeña un papel económico significativo y su disponibilidad continuada es esencial. Debido a sus ventajas económicas y de disponibilidad de gran alcance, el metanol se considera una materia prima potencial para procedimientos que utilizan actualmente materia prima más cara tal como etileno y propileno, para producir productos químicos incluyendo ácido acético, acetaldehído, etanol, etilenglicol, estireno y etilbenceno, y diversos productos hidrocarbonados sintéticos. Por ejemplo, puede lograrse la conversión directa de metanol en etanol usando un catalizador a base de rodio, que se ha encontrado que fomenta la carbonilación reductora del metanol en acetaldehído con una selectividad próxima al 90%, y un catalizador de rutenio, que reduce además el acetaldehído a etanol. Otra forma factible para producir etanol a partir de metanol implica la conversión de etileno seguido por hidratación según la reacción global:



También se persigue la producción de etilenglicol a través de acoplamiento oxidativo de metanol en lugar de usar etileno como materia prima, y también se han realizado avances significativos para sintetizar etilenglicol a partir de dimetil éter, obtenido mediante la deshidratación del metanol.

La conversión de metanol en olefinas tales como etileno y propileno, también conocida como tecnología de metanol a olefina (MTO), es particularmente prometedora considerando la gran demanda de olefinas, especialmente en la producción de productos hidrocarbonados sintéticos y poliolefinas. La tecnología MTO es actualmente un procedimiento de dos etapas, en el que se convierte gas natural en metanol a través de gas de síntesis y entonces se transforma el metanol en olefina. Se considera que en el procedimiento, en primer lugar se deshidrata el metanol para dar dimetil éter (DME), que entonces reacciona para formar etileno y/o propileno. También se forman pequeñas cantidades de butenos, olefinas superiores, alcanos y compuestos aromáticos.



Se ha encontrado que diversos catalizadores, incluyendo sin limitación, catalizadores de zeolita de aluminosilicato sintéticos, tales como ZSM-5 (una zeolita desarrollada por Mobil), tamices moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO) tales como SAPO-34 y SAPO-17 (UOP), así como catalizadores ácido-base soportados bifuncionales tales como óxido de tungsteno sobre alúmina  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , son activos en la conversión de metanol en etileno y propileno a una temperatura de entre 250°C y 400°C. La naturaleza y la cantidad de producto final dependen del tipo del catalizador, el tiempo de contacto y otros factores del procedimiento usado. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento, la razón en peso de propileno con respecto a etileno puede modificarse entre aproximadamente 0,77 y 1,33, permitiendo una flexibilidad considerable. Por ejemplo, cuando se usa catalizador SAPO-34 según un procedimiento MTO desarrollado por UOP y Norsk Hydro, se convierte metanol en etileno y propileno con una selectividad de más del 80%, y también en buteno, un material de partida valioso para varios productos, a aproximadamente el 10%. Cuando se usa un procedimiento MTO desarrollado por Lurgi con catalizadores ZSM-5, se produce principalmente propileno con rendimientos por encima del 70%. Un procedimiento desarrollado por ExxonMobil, con catalizador ZSM-5, produce hidrocarburos en la gama de destilados y/o gasolina con selectividad mayor del 95%.

También hay un procedimiento de metanol a gasolina (MTG), en el que se usan zeolitas de poro medio con acidez considerable, por ejemplo, ZSM-5, como catalizadores. En este procedimiento, en primer lugar se deshidrata el metanol hasta obtener una mezcla en equilibrio de dimetil éter, metanol y agua sobre un catalizador, y esta mezcla se convierte entonces en olefinas ligeras, principalmente etileno y propileno. Las olefinas ligeras pueden someterse a transformaciones adicionales para obtener olefinas superiores, alcanos  $\text{C}_3\text{-C}_6$  y compuestos aromáticos  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  tales como tolueno, xilenos y trimetilbenceno.

Al disminuir las reservas de petróleo y gas natural, es inevitable que los hidrocarburos sintéticos desempeñen un papel importante. Por tanto, los productos químicos e hidrocarburos sintéticos a base de metanol disponibles a

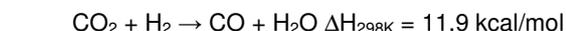
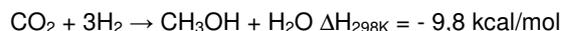
través de procedimientos MTG y MTO, están adoptando una importancia creciente en la sustitución de materiales a base de petróleo y gas. Los usos enumerados del metanol en la figura 1 son únicamente ilustrativos y no limitativos.

5 El metanol también puede usarse como fuente de proteínas unicelulares. Una proteína unicelular (SCP) se refiere a una proteína producida por un microorganismo que degrada sustratos hidrocarbonados al tiempo que obtiene energía. El contenido en proteínas depende del tipo de microorganismo, por ejemplo, bacterias, levadura, moho, etc. La SCP tiene muchos usos, incluyendo usos como alimento y pienso.

10 Considerando los numerosos usos del metanol y el dimetil éter, es deseable claramente disponer de métodos mejorados y eficaces para su producción. En la actualidad, el metanol se produce casi exclusivamente a partir de gas de síntesis obtenido a partir de la combustión incompleta (o el reformado catalítico) de combustibles fósiles, principalmente gas natural (metano) y carbón.

15 El metanol también puede producirse a partir de biomasa renovable, pero tal producción de metanol también implica gas de síntesis y puede no ser energéticamente favorable y limitada en cuanto a escala. Tal como se usa en el presente documento, el término "biomasa" incluye cualquier tipo de material vegetal o animal, es decir, materiales producidos por una forma viva, incluyendo madera y desechos de madera, cultivos agrícolas y sus subproductos de desecho, residuos sólidos municipales, residuos animales, plantas acuáticas y algas. El método de transformación de biomasa en metanol es similar al método de producción de metanol a partir de carbón, y requiere la gasificación de la biomasa en gas de síntesis, seguido por la síntesis de metanol mediante los mismos procedimientos usados con combustibles fósiles. El uso de biomasa también presenta otras desventajas, tales como baja densidad de energía y alto coste de recogida y transporte de biomasa a granel. Aunque las mejoras recientes que implican el uso de "biocrudo", el líquido negro obtenido de la pirólisis rápida de la biomasa, es algo prometedor, es necesario más desarrollo para la aplicación comercial del biocrudo.

25 Los métodos existentes en la actualidad para producir metanol implican gas de síntesis. El gas de síntesis es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y produce metanol sobre un catalizador heterogéneo según las siguientes reacciones:



Las dos primeras reacciones son exotérmicas con un calor de reacción igual a aproximadamente 21,7 kcal.mol/l y aproximadamente 9,8 kcal.mol/l, respectivamente, y dan como resultado una disminución de volumen. La conversión en metanol se favorece aumentando la presión y disminuyendo la temperatura según el principio de Le Chatelier. La tercera ecuación describe la reacción inversa endotérmica de desplazamiento del gas de agua (RWGSR). El monóxido de carbono producido en la tercera reacción puede reaccionar adicionalmente con hidrógeno para producir metanol. La segunda reacción es simplemente la suma de las reacciones primera y tercera. Cada una de estas reacciones es reversible, y por tanto está limitada por el equilibrio termodinámico en las condiciones de reacción, por ejemplo, temperatura, presión y composición del gas de síntesis.

45 El gas de síntesis para la producción de metanol puede obtenerse mediante reformado u oxidación parcial de cualquier material carbonoso tal como carbón, coque, gas natural, petróleo, aceite pesado y asfalto. La composición del gas de síntesis se caracteriza generalmente por el número estequiométrico S, correspondiente a la reacción mostrada a continuación.

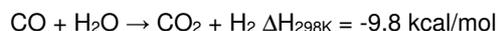
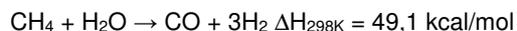
50 
$$S = \frac{(\text{moles de H}_2 - \text{moles de CO}_2)}{(\text{moles de CO} + \text{moles de CO}_2)}$$

De manera ideal, S debe ser igual a o ligeramente superior a 2. Un valor superior a 2 indica hidrógeno en exceso, mientras que un valor inferior a 2 indica una deficiencia relativa de hidrógeno. El reformado de materia prima que tiene una mayor razón H/C, tal como propano, butano o naftas, conduce a valores de S en las proximidades de 2, ideal para la conversión en metanol. Sin embargo, cuando se usa carbón, se requiere tratamiento adicional para obtener un valor de S óptimo. El gas de síntesis procedente de carbón requiere tratamiento para evitar la formación de subproductos no deseados.

60 La tecnología más ampliamente usada para producir gas de síntesis para la síntesis de metanol es el reformado con vapor de agua. En este procedimiento, se hace reaccionar gas natural (del que el metano es el componente mayoritario) en una reacción altamente endotérmica con vapor de agua sobre un catalizador, normalmente a base de níquel, a una temperatura de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1.000°C, y una presión de aproximadamente 20,27 bar [20 atm] a 30,40 bar [30 atm] para formar CO y H<sub>2</sub>. Una parte del CO formado reacciona

por consiguiente con vapor de agua en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, *water gas shift*) para producir más H<sub>2</sub> y también CO<sub>2</sub>. El gas obtenido es por tanto una mezcla de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> en diversas concentraciones dependiendo de las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión y razón de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> según las siguientes reacciones:

5



10 Puesto que el procedimiento de reformado con vapor de agua de metano global es altamente endotérmico, debe suministrarse calor al sistema mediante el quemado de una parte del gas natural usado como materia prima. El número S estequiométrico obtenido mediante reformado con vapor de agua de metano es próximo a 3, mucho mayor que el valor deseado de 2. Esto puede corregirse generalmente mediante la adición de CO<sub>2</sub> al gas de salida del reformador con vapor de agua o el uso de hidrógeno en exceso en algún otro procedimiento tal como síntesis de

15 amoniaco. Sin embargo, el gas natural es todavía la materia prima preferida para la producción de metanol porque ofrece un alto contenido en hidrógeno y, adicionalmente, los menores consumo de energía, inversión de capital y costes de funcionamiento. El gas natural también contiene menores impurezas tales como azufre, compuestos halogenados y metales que pueden envenenar los catalizadores usados en el procedimiento.

20 Los procedimientos existentes emplean invariablemente catalizadores a base de cobre extremadamente activos y selectivos, que difieren sólo en el diseño del reactor y la disposición del catalizador. Dado que sólo parte del gas de síntesis se convierte en metanol tras pasar sobre el catalizador, el gas de síntesis restante se recircula tras la separación de metanol y agua. También existe un procedimiento en fase líquida desarrollado más recientemente para la producción de metanol, durante el cual se burbujea el gas de síntesis en la mezcla de reacción. Aunque los

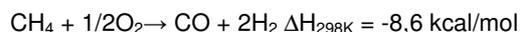
25 procedimientos existentes tienen una selectividad para el metanol mayor del 99% y una eficiencia energética superior al 70%, el metanol en bruto que abandona el reactor todavía contiene agua y otras impurezas, tales como gases disueltos (por ejemplo, metano, CO y CO<sub>2</sub>), dimetil éter, formiato de metilo, acetona, alcoholes superiores (etanol, propanol, butanol) e hidrocarburos de cadena larga. Comercialmente, el metanol está disponible en tres grados de pureza: grado de combustible, grado "A", usado generalmente como disolvente, y grado "AA" o químico.

30 El grado químico tiene la mayor pureza con un contenido en metanol que supera el 99,85% y es el criterio observado generalmente en la industria para la producción de metanol. Las etapas de generación y purificación de gas de síntesis son críticas para los procedimientos existentes, y el resultado final dependería en gran medida de la naturaleza y pureza de la materia prima. Para lograr el nivel de pureza deseado, el metanol producido por los procedimientos existentes se purifica habitualmente mediante destilación suficiente. Otra desventaja importante del

35 procedimiento existente para producir metanol a través de gas de síntesis son las necesidades energéticas de la primera etapa altamente endotérmica de reformado con vapor de agua. El procedimiento es también ineficaz porque implica la transformación de metano en una reacción oxidativa en CO (y parte de CO<sub>2</sub>), que debe reducirse a su vez en metanol.

40 Otro modo de producir gas de síntesis a partir de metano es a través de la reacción de oxidación parcial con oxígeno insuficiente, que puede realizarse con o sin un catalizador. Esta reacción es exotérmica y se realiza a una alta temperatura de aproximadamente 1.200°C a aproximadamente 1.500°C. El problema de la oxidación parcial es que los productos, CO y H<sub>2</sub> se oxidan fácilmente de manera adicional para formar CO<sub>2</sub> y agua no deseados en reacciones altamente exotérmicas que conducen a valores de S normalmente muy por debajo de 2 y que

45 contribuyen al calentamiento global inducido por CO<sub>2</sub>. Las siguientes reacciones son ilustrativas del procedimiento.



50

Para producir gas de síntesis sin consumir ni producir mucho calor, las plantas modernas están combinando habitualmente oxidación parcial exotérmica con reformado con vapor de agua endotérmico con el fin de tener una reacción global termodinámicamente neutra a la vez que se obtiene un gas de síntesis con una composición adecuada para la síntesis de metanol (S próximo a 2). En este procedimiento, denominado reformado autotérmico,

55 se consume el calor producido por la oxidación parcial exotérmica mediante la reacción de reformado con vapor de agua endotérmica. Pueden realizarse la oxidación parcial y el reformado con vapor de agua por separado o simultáneamente en el mismo reactor haciendo reaccionar metano con una mezcla de vapor de agua y oxígeno. Sin embargo, el procedimiento tal como se mencionó produce grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que necesitan su secuestro costoso o su ventilación a la atmósfera. Cualquier combustible que contiene carbono o producto hidrocarbonado sintético derivado cuando se usa de manera oxidativa da como resultado la formación de dióxido de carbono y por tanto no es renovable en la escala temporal humana. Existe una necesidad esencial de producir combustibles de carbono renovables y por tanto también neutros desde el punto de vista ambiental para minimizar su efecto perjudicial sobre el calentamiento global.

65 El documento de patente europea n.º EP0159759 se refiere a la preparación de hidrocarburos que tienen al menos cinco átomos de carbono por molécula a partir de hidrocarburos que tienen como máximo cuatro átomos de carbono

5 por molécula mediante un procedimiento de dos etapas. Los hidrocarburos C4 y superiores se convierten en la primera etapa mediante reformado con vapor de agua en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en una razón molar de entre 0,25 y 2,25, mezcla que se convierte posteriormente en una síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch en una mezcla de hidrocarburos que consiste sustancialmente en hidrocarburos C5 y superiores mediante la puesta en contacto de la mezcla a temperatura elevada y presión superior a 10 bar con un catalizador que contiene cobalto.

10 El documento de patente GB 1545329 se refiere a un procedimiento para la utilización de gas natural que contiene metano y al menos el cincuenta por ciento en volumen de carbono. El gas natural se mezcla con agua y esta mezcla reacciona en contacto con un catalizador para producir monóxido de carbono e hidrógeno en condiciones de temperatura y presión propicias para dicha reacción de reformado. En una reacción de desplazamiento del gas de agua de monóxido de carbono y agua se produce hidrógeno y dióxido de carbono. El producto obtenido se pone en contacto con un catalizador de reducción de monóxido de carbono para fomentar la reacción de síntesis entre monóxido de carbono e hidrógeno para producir metanol o hidrocarburos que son líquidos a una temperatura normal de aproximadamente 370°C y presión atmosférica.

15 El método dado a conocer en la patente estadounidense n.º 4.093.029 también comprende someter un gas natural que tiene un contenido en metano sustancial en mezcla con al menos el 50 por ciento en volumen de dióxido de carbono basado en el volumen total de dicho gas para una serie de etapas de reacción. En primer lugar, se retira una parte sustancial de los gases ácidos del gas natural para dejar un gas de alimentación de reformador que contiene el 20-40 por ciento molar de dióxido de carbono. Entonces, el gas de alimentación de reformador se mezcla con agua y la mezcla se hace reaccionar en contacto con un catalizador para fomentar la reacción de reformado de metano y agua para producir monóxido de carbono e hidrógeno en condiciones de temperatura y presión propicias para dicha reacción de reformado. Finalmente, la mezcla obtenida reacciona sobre un catalizador de reducción de monóxido de carbono para fomentar la reacción de síntesis entre dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno para producir metanol o hidrocarburos, que son líquidos a una temperatura normal de 21°C y presión atmosférica.

20 La patente estadounidense n.º 4395495 da a conocer otro método de producción de metanol a partir de un gas que contiene metano. Las etapas incluyen el reformado con vapor de agua del gas a temperatura elevada y presión superatmosférica en un recipiente de reacción y en presencia de un catalizador para formar un material reformado que contiene hidrógeno, óxidos de carbono y metano sin reaccionar. Una corriente de reacción que comprende dicho material reformado y dióxido de carbono proporcionada a partir del gas de chimenea formado mediante la combustión de combustible de base fósil, sólido, se somete a condiciones de temperatura elevada y presión superatmosférica para la formación de metanol mediante reacción parcial de los óxidos de carbono con el hidrógeno. Este producto se separa en una corriente que contiene metanol y una corriente de recirculación que comprende hidrógeno sin reaccionar, óxidos de carbono sin reaccionar y metano.

30 La conversión selectiva y la recirculación de dióxido de carbono al metanol sin generar subproductos no deseados es por tanto un reto principal y un objetivo práctico muy deseado. Existe una gran necesidad de producir de manera eficaz y económica metanol a partir de dióxido de carbono con selectividad y rendimiento de conversión altos.

### Sumario de la invención

35 La invención proporciona ahora métodos novedosos para convertir metano y dióxido de carbono en metanol sin ninguna liberación de dióxido de carbono a la atmósfera o sin la formación de subproductos o el uso de hidrógeno para formar agua.

40 En una realización, la invención prevé un método de formación de metanol, combinando metano, agua y dióxido de carbono, preferiblemente en una mezcla, en una única etapa en condiciones de reacción suficientes para formar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, y haciendo reaccionar la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en condiciones suficientes para formar metanol. La razón molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono es de al menos dos moles de hidrógeno con respecto a un mol de monóxido de carbono y preferiblemente es de entre 2:1 y 2,1:1. La razón molar entre metano, agua y dióxido de carbono es de 3:2:1.

45 En esta realización, la reacción de metano y agua en condiciones de reacción de reformado con vapor de agua junto con la reacción de metano y dióxido de carbono en condiciones de reacción de reformado en seco forma la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, que se hacen reaccionar para formar metanol.

50 Se forma metanol sobre un catalizador sobre un soporte a una temperatura de desde 800°C hasta 1100°C. Un catalizador preferido incluye un único catalizador de metal, un único catalizador de óxido de metal, un catalizador mixto de un metal y un óxido de metal o un catalizador mixto de al menos dos óxidos de metal. El catalizador incluye V, Ni, o un óxido de los mismos. El catalizador puede estar presente sobre un soporte de gran superficie o un óxido nanoestructurado, tal como alúmina pirogénica o sílice pirogénica. En una realización específica, el catalizador es NiO soportado sobre alúmina pirogénica o NiO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una superficie de sílice pirogénica.

**Breve descripción de los dibujos**

Las características y los beneficios de la invención resultarán más evidentes a partir de la revisión de la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas y los dibujos adjuntos, en los que:

5 la figura 1 muestra ejemplos conocidos de materiales y productos químicos derivados de metanol.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

10 La invención se refiere a procedimientos para la conversión de dióxido de carbono de cualquier fuente de dióxido de carbono, metano de cualquier fuente de metano tal como gas natural, metano en lecho de carbón, hidrato de metano o cualquier otra fuente para metanol o dimetil éter. Estos procedimientos de conversión se denominan procedimientos BI-REFORMING™ y utilizan una combinación específica de reformado con vapor de agua (H<sub>2</sub>O) y en seco (con CO<sub>2</sub>) de metano, que se practica en una única etapa. El método comprende hacer reaccionar metano o gas natural en una combinación de condiciones de reformado con vapor de agua (en húmedo) y en seco (con CO<sub>2</sub>) en una razón molar específica de reactantes suficiente para formar una mezcla de hidrógeno/dióxido de carbono (H<sub>2</sub>/CO) en una razón molar de entre 2:1 y 2,1:1, y lo más preferiblemente de 2,05:1; las razones que son suficientes para convertir tal mezcla de H<sub>2</sub> y CO exclusivamente en metanol o dimetil éter. Ventajosamente, se tratan los reactantes o mezcla de reactantes sin separación de sus componentes para convertir sustancialmente todos los reactantes en alcohol metílico o, si se desea, en dimetil éter sin la producción de ningún subproducto. Cualquier cantidad de producto de partida o intermedio sin reaccionar puede recuperarse y recircularse fácilmente.

El metanol y el dimetil éter formados mediante los procedimientos descritos en el presente documento pueden encontrar utilidad en numerosas aplicaciones, o bien solos, o bien tras la conversión posterior en otros productos. Sin ser limitativo, pueden usarse metanol, dimetil éter y sus productos derivados como combustibles sintéticos para ICE, combustibles diésel eficaces (incluyendo el mezclado de cantidades variadas de DME, dimetil éter con combustible diésel convencional), combustibles mixtos de gasolina-metanol (preparados añadiendo metanol a gasolina, teniendo el combustible un contenido mínimo de gasolina de al menos el 15% en volumen). Sin estar limitado en cuanto a otros usos, el metanol y/o dimetil éter son materiales de transporte y almacenamiento de energía convenientes con el fin de minimizar o eliminar las desventajas o los peligros inherentes en el uso y transporte de GNL o GPL. El dimetil éter también es un gas doméstico conveniente para sustituir al gas natural. También son materias primas convenientes para producir olefinas (etileno, propileno etc.), hidrocarburos sintéticos, sus productos y materiales, incluso para preparar proteínas unicelulares para consumo por seres humanos o animales.

35 Las etapas del procedimiento de la invención para la formación de metanol se ilustran mediante las siguientes reacciones:

|                             |                                                    |               |                            |          |
|-----------------------------|----------------------------------------------------|---------------|----------------------------|----------|
| Reformado con vapor de agua | $2\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$               | $\rightarrow$ | $2\text{CO} + 6\text{H}_2$ | Etapas A |
| Reformado en seco           | $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$                        | $\rightarrow$ | $2\text{CO} + 2\text{H}_2$ | Etapas B |
| Birreformado                | $3\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ | $\rightarrow$ | $4\text{CO} + 8\text{H}_2$ | Etapas C |
|                             | $4\text{CO} + 8\text{H}_2$                         | $\rightarrow$ | $4\text{CH}_3\text{OH}$    | Etapas D |

40 En una realización que no forma parte de la invención, el procedimiento BI-REFORMING™ de producción de metanol puede ponerse en práctica llevando a cabo las etapas A y B por separado. Los productos de reformado de las etapas A y B se mezclan conjuntamente antes de introducirse en la etapa D de producción de metanol. La etapa de reformado con vapor de agua se lleva a cabo haciendo reaccionar metano y agua en una razón molar igual sobre un catalizador a entre 800°C y 1000°C. La etapa de reformado en seco se lleva a cabo haciendo reaccionar metano y dióxido de carbono en una razón molar igual sobre un catalizador a entre 800°C y 850°C.

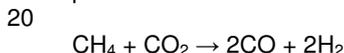
El procedimiento BI-REFORMING™ de producción de metanol según la invención se pone en práctica combinando las dos etapas de reformado A y B en una única etapa de reformado haciendo reaccionar metano, agua y dióxido de carbono en una razón molar de 3:2:1 sobre un catalizador a entre 800°C y 1100°C. En muchos lugares, las fuentes de gas natural también contienen una cantidad sustancial de CO<sub>2</sub>.

Se trata metano con agua y dióxido de carbono en una razón molar de 3:2:1 con un intervalo de temperatura de desde 800°C hasta 1100°C, preferiblemente desde aproximadamente 800°C hasta aproximadamente 850°C. Para permitir la conversión, puede usarse un catalizador o una combinación de catalizadores. Estos incluyen cualquier metal u óxido de metal adecuado, incluyendo un metal tal como V, Ni, y los óxidos correspondientes de tales metales. Los catalizadores pueden usarse como un único metal, o una combinación de un metal y óxido de metal, o una combinación de óxidos de metal, soportados sobre un soporte adecuado tal como un soporte de óxido nanoestructurado de gran área superficial tal como sílice pirogénica o alúmina pirogénica. A modo de ejemplo, pueden usarse NiO, metal-óxidos de metal tales como Ni-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), y NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, así como óxidos mixtos

tales como  $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . También pueden usarse reactores adecuados para las reacciones de conversión. Por ejemplo, puede usarse un reactor de flujo continuo en las condiciones de reacción apropiadas para que las reacciones avancen hasta completarse o bien a la presión ambiental o bien a alta presión.

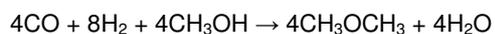
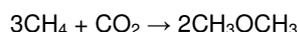
5 El dióxido de carbono no se secuestra ni libera a la atmósfera y el metano se convierte completamente en metanol sin producir ningún subproducto. Esto proporciona significativas ventajas económicas y ambientales. En contraposición con los procedimientos descritos en el presente documento, el procedimiento de trirreformado de metano en el que una combinación sinérgica de reformado en seco, reformado con vapor de agua y oxidación parcial de metano se lleva a cabo en una única etapa, pero produce subproductos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) en la etapa de oxidación. En contraposición con el procedimiento de trirreformado, el procedimiento de la invención prevé el control, alta selectividad y rendimiento de la conversión de dióxido de carbono en metanol sin ningún subproducto y sin encontrarse con las dificultades y sin tener las desventajas asociadas con oxidación parcial simultánea que da como resultado dióxido de carbono y agua en exceso de manera no deseada.

15 Los procedimientos BI-REFORMING™ de la invención pueden usarse para la preparación de dimetil éter sin formación de agua como subproducto, como es el caso en la deshidratación de metanol usada actualmente. Esto proporciona una ventaja adicional en comparación con el procedimiento de reformado en seco de producción de metano ya que sólo proporciona una mezcla molar 1:1 de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  y no es adecuado sin modificaciones para la producción de dimetil éter tal como se ilustra mediante la siguiente reacción.



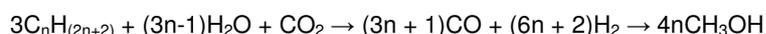
Para la producción de dimetil éter, el agua obtenida a partir de la deshidratación de metanol puede recircularse y hacerse reaccionar con dióxido de carbono y metano sin la formación de subproductos ( $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$ ) en el procedimiento global. Se logra la eliminación de agua sobre un catalizador de sílice seco o un catalizador de ácido perfluoroalcanosulfónico polimérico adecuado a una temperatura de desde aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  hasta  $200^\circ\text{C}$ . Un ejemplo de tal catalizador es Nafion-H.

Las etapas del procedimiento de la invención para la producción de dimetil éter se ilustran mediante las siguientes reacciones:



El agua formada durante la deshidratación de metanol se hace reaccionar con  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  de una razón molar global de aproximadamente 2:3:1 para formar dimetil éter. Con recirculación de agua, se forma dimetil éter usando metano y  $\text{CO}_2$  en una razón global de aproximadamente 3:1.

El procedimiento de reformado en seco de la invención también puede aplicarse directamente al propio gas natural (mezcla de hidrocarburos) para formar metanol o dimetil éter en una etapa independiente o en una única etapa con la selección apropiada de mezclado para obtener la mezcla molar de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  necesaria de al menos 2 moles de hidrógeno con respecto a un mol de monóxido de carbono requerido para la producción de metanol. Se ilustra la aplicación a gas natural mediante la siguiente reacción:



50 Los procedimientos de la invención tienen ventajas significativas con respecto al uso de gas de síntesis tal como se aplicaría a la producción de metanol. Puede producirse gas de síntesis de composiciones variables mediante una variedad de reacciones. Se produce generalmente mediante la reacción de carbón, metano, gas natural con vapor de agua (reformado con vapor de agua). Tal como se mencionó en la etapa B, también puede producirse gas de síntesis mediante la reacción de  $\text{CO}_2$  con metano o gas natural en un procedimiento denominado reformado con "CO<sub>2</sub>" o "en seco", dado que no implica vapor de agua. La mezcla gaseosa producida a partir de metano y  $\text{CO}_2$  tiene una razón de  $\text{H}_2/\text{CO}$  próxima a 1. Por tanto, para la producción de metanol, debe añadirse hidrógeno generado a partir de otras fuentes para obtener la razón molar de aproximadamente 2:1. No existe un límite superior para esta razón siempre que haya un exceso de hidrógeno. Por tanto, la presente invención supera esta dificultad y produce una mezcla de  $\text{H}_2/\text{CO}$  con una razón molar de al menos 2 a 1, que es un requisito para la formación de metanol, que se logra usando una combinación específica de reformado con vapor de agua y en seco de metano y sustancialmente todo el hidrógeno convertido en metanol. Tal como se describe en la solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2006/0235088, esta etapa posterior puede realizarse, sin limitación, mediante conversión catalítica directa, o mediante una reacción, que implica formiato de metilo como producto intermedio.

65 Los procedimientos de la presente invención permiten la utilización sustancialmente completa de monóxido de carbono para formar metanol o dimetil éter. Esto representa un nuevo modo eficaz y económico de producción de

metanol o dimetil éter, así como un nuevo procedimiento eficaz para la recirculación de dióxido de carbono en metanol o dimetil éter, haciendo por tanto que los combustibles de carbono sean renovables y neutros en carbono desde el punto de vista ambiental. El procedimiento no está acompañado por ninguna formación de coque significativa, ya que la presencia de vapor de agua en el procedimiento BI-REFORMING™ retrasa la formación de coque y cualquier depósito de carbono todavía formado se convierte *in situ* haciéndolo reaccionar con CO<sub>2</sub> para formar CO.

La producción de dimetil éter también permite la recirculación del agua producida a partir de la deshidratación posterior del metanol formado y no requiere el uso de agua externa.

Tal como puede apreciar un experto en la técnica, la energía requerida para los procedimientos BI-REFORMING™ puede proceder de cualquier fuente de energía adecuada, incluyendo, pero sin limitarse a, energía en exceso de centrales eléctricas que queman combustibles fósiles producida en periodos de uso valle, cualquier fuente de energía alternativa, energía atómica, etc.

Puede usarse cualquier fuente de gas natural o metano adecuada, incluyendo fuentes de gas natural convencionales, que pueden producirse, por ejemplo, a partir de "biogás", el resultado de la descomposición de material orgánico por bacterias anaerobias en ausencia de oxígeno. Se produce biogás en los tractos digestivos de la mayor parte de mamíferos, organismos tales como termitas, y microorganismos durante la digestión, así como en pantanos, ciénagas y marismas, en los que se acumulan grandes cantidades de vegetación en podredumbre. El biogás se compone principalmente de metano y dióxido de carbono en proporciones variables, y contiene niveles traza de otros elementos tales como sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), hidrógeno y/o monóxido de carbono.

Puede usarse cualquier fuente de dióxido de carbono adecuada obtenida de cualquier fuente disponible, tal como, dióxido de carbono obtenido de emisiones de centrales eléctricas que queman combustibles fósiles, procesos de fermentación, calcinación de caliza, otras fuentes industriales, o incluso se utiliza la atmósfera a través de su reciclado químico que proporciona combustibles de carbono renovables en la mitigación del efecto perjudicial para el medio ambiente del CO<sub>2</sub> en exceso. Puede usarse una fuente de dióxido de carbono fuente obtenida de una corriente de escape de una planta industrial o central eléctrica que quema combustibles fósiles, o una fuente que acompaña al gas natural. Según el procedimiento de la invención, se recircula el dióxido de carbono en lugar de secuestrarse, lo que proporciona un modo de desecho del dióxido de carbono producido por centrales eléctricas que queman carbón y otros combustibles fósiles e industrias que producen grandes cantidades de dióxido de carbono.

Los procedimientos de la invención también pueden utilizar una fuente de dióxido de carbono de la atmósfera. El contenido en dióxido de carbono puede separarse y absorberse usando diversos procedimientos tal como se describe en la solicitud PCT publicada n.º WO 2008/021700 y la patente estadounidense n.º 7.378.561 o puede reciclarse químicamente tal como se describe en las solicitudes de patente estadounidenses publicadas n.ºs 2006/0235091 y 2007/0254969.

Los procedimientos de la invención también pueden utilizar hidrógeno derivado de una variedad de fuentes, incluyendo la electrólisis o escisión de agua. Una fuente de hidrógeno puede proceder del procedimiento de reformado con vapor de agua de gas natural, incluyendo, sin limitación, en combinación con la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Los procedimientos de la invención pueden encontrar múltiples aplicaciones. Sin ser limitativo, la combinación de reformado con vapor de agua y en seco puede usarse para la recirculación de emisiones de CO<sub>2</sub> de centrales eléctricas que queman carbón y otros combustibles fósiles. También resulta ventajoso el uso y la recirculación de CO<sub>2</sub> de fuentes de gas natural, que contienen normalmente concentraciones sustanciales de CO<sub>2</sub>. Esto resulta práctico adicionalmente, ya que si no habría que eliminar el CO<sub>2</sub> para permitir el procesamiento adicional del gas natural. Algunas fuentes de gas natural contienen una concentración de CO<sub>2</sub> de desde el 5 hasta el 20%. Por ejemplo, el gas natural en la plataforma Sleipner en Noruega contiene, por ejemplo, el 9% de CO<sub>2</sub>. Ahí, el CO<sub>2</sub> ya se separa y secuestra actualmente bajo el mar del Norte en un acuífero salino profundo. Ya están poniéndose en práctica otros procedimientos de separación y secuestro de CO<sub>2</sub> en Argelia y otras ubicaciones, pero el secuestro es sólo un procedimiento de almacenamiento costoso y temporal con la liberación de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> cuando se producen eventos geológicos (tales como terremotos).

Otra aplicación de los procedimientos de la invención es para el uso de hidratos de metano. Los hidratos de metano se componen de metano atrapado por agua en estructuras de tipo jaula denominadas clatratos. Los hidratos de metano podrían procesarse usando una combinación con un procedimiento BI-REFORMING™ en el que se añade agua en forma de vapor de agua para que reaccione con metano. La transformación en gas de síntesis y adicionalmente en metanol o dimetil éter podría hacer que el aprovechamiento de los hidratos de metano fuese más económico.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran las realizaciones más preferidas de la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

5 Se somete a reformado una mezcla molar adecuada de CO<sub>2</sub>, metano (o gas natural) y vapor de agua (agua) para permitir una conversión de metano y CO<sub>2</sub> superior al 90%, en una única etapa en un reactor de flujo sobre un catalizador tal como NiO a una temperatura de aproximadamente 800°C a 850°C para producir una mezcla gaseosa con una razón molar de aproximadamente 2,05 moles de hidrógeno con respecto a un mol de monóxido de carbono. En este ejemplo, el soporte de catalizador es alúmina fundida que tiene una superficie nanoestructurada adecuadamente grande. El NiO sobre soporte de alúmina fundida es bastante estable para el procedimiento de reformado.

EJEMPLO 2

15 Se hace reaccionar una mezcla de metano, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (razón molar de 3:1:2) sobre un catalizador que se compone de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NiO soportado sobre sílice fundida de gran área superficial nanoestructural para dar una mezcla gaseosa de hidrógeno/monóxido de carbono próxima a 2:1 adecuada para la producción de metanol.

EJEMPLO 3

20 Se convierten el hidrógeno y el monóxido de carbono producidos próximos a una razón de 2:1, como en los ejemplos 1 y 2, para producir metanol en condiciones de reacción catalítica usando catalizadores a base de cobre.

EJEMPLO 4

25 El metanol producido en el ejemplo 3 puede deshidratarse para dar dimetil éter usando un catalizador ácido sólido tal como Nafion H a entre 100°C y 200°C.

EJEMPLO 5

30 Se hace reaccionar el agua formada durante la deshidratación de metanol para dar dimetil éter con CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en una razón molar global de 2:3:1 en el procedimiento de una única etapa. Con tal recirculación de agua, se produce dimetil éter usando metano y CO<sub>2</sub> en una razón global de 3:1.

EJEMPLO 6

35 Se someten a reformado en seco metano y dióxido de carbono en una razón molar de 1:1 sobre NiO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre sílice pirogénica a 850°C en un sistema de flujo para obtener una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una razón molar aproximada de 1:1.

## REIVINDICACIONES

1. Método de producción de metanol, que comprende:

- 5 realizar reformado en húmedo de metano a partir de la fuente de metano con agua para formar monóxido de carbono e hidrógeno,
- realizar reformado en seco de metano a partir de la fuente de metano con dióxido de carbono para formar monóxido de carbono e hidrógeno,
- 10 combinar el monóxido de carbono y el hidrógeno procedentes del reformado en húmedo y en seco sin separación de componentes para producir una mezcla molar de hidrógeno y monóxido de carbono en la que la razón molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono es de entre 2:1 y 2,1:1, y
- 15 hacer reaccionar la mezcla molar de hidrógeno y monóxido de carbono en condiciones suficientes para formar exclusivamente metanol;
- en el que el reformado en húmedo y el reformado en seco se realizan en una etapa de birreformado única combinada estando presentes el metano, el dióxido de carbono y el agua a una razón molar de 3:1:2 para producir dicha razón molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de entre 2:1 y 2,1:1.
- 20
2. Método según la reivindicación 1, en el que la razón molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono es de 2,05:1 y sustancialmente todos los reactantes de monóxido de carbono e hidrógeno se convierten exclusivamente en metanol.
- 25
3. Método según la reivindicación 1, en el que el metano, el agua y el dióxido de carbono se someten a birreformado en la etapa única sobre un catalizador a una temperatura de desde 800°C hasta 1100°C.
4. Método según la reivindicación 3, en el que el catalizador incluye un único catalizador de metal, un único catalizador de óxido de metal, un catalizador mixto de un metal y un óxido de metal o un catalizador mixto de al menos un óxido de metal y otro óxido de metal, con el catalizador proporcionado opcionalmente sobre un soporte de óxido.
- 30
5. Método según las reivindicaciones 3 ó 4, en el que el catalizador se proporciona sobre un soporte de sílice pirogénica o alúmina pirogénica de gran superficie o nanoestructurada.
- 35
6. Método según las reivindicaciones 3, 4 ó 5, en el que el catalizador incluye V, Ni o un óxido de los mismos.
7. Método según la reivindicación 4, en el que el catalizador mixto de un metal y un óxido de metal es Ni y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- 40
8. Método según la reivindicación 4, en el que el catalizador mixto de al menos un óxido de metal y otro óxido de metal es Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; o Ni<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
9. Método según la reivindicación 1, en el que se tratan los reactantes o mezcla de reactantes sin separación de sus componentes para convertir sustancialmente todos los reactantes en metanol sin la producción de subproductos, y adicionalmente en el que se recupera y recircula cualquier producto de partida o intermedio sin reaccionar.
- 45
10. Método según la reivindicación 1, en el que el birreformado se realiza sin ninguna formación significativa de coque.
- 50
11. Método según la reivindicación 1, en el que el dióxido de carbono usado en la etapa de combinación se recircula a partir de (a) centrales eléctricas que queman carbón u otros combustibles fósiles; (b) industrias que producen grandes cantidades de dióxido de carbono; o (c) la atmósfera.
- 55
12. Método según la reivindicación 1, en el que la fuente de metano es una fuente de gas natural convencional.

FIG. 1: Materiales y productos químicos derivados del metanol

