

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 892**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/151** (2006.01)

**C07C 31/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2013 PCT/US2013/058469**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO2014058549**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2013 E 13770737 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2906523**

54 Título: **Producción eficaz y autosuficiente de metanol a partir de una fuente de metano a través de bi-reformado oxidativo**

30 Prioridad:

**09.10.2012 US 201261711610 P**  
**08.03.2013 US 201313791778**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.06.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA**  
**(100.0%)**  
**1150 South Olive Street, Suite 2300**  
**Los Angeles, CA 90015, US**

72 Inventor/es:

**OLAH, GEORGE A. y**  
**PRAKASH, G.K. SURYA**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 615 892 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

Producción eficaz y autosuficiente de metanol a partir de una fuente de metano a través de bi-reformado oxidativo

5 **Antecedentes**

Aunque los combustibles fósiles todavía tienen una amplia aplicación y alta demanda, tienen limitaciones debido a sus reservas finitas. Además, la combustión de combustibles fósiles produce dióxido de carbono, que contribuye al calentamiento global.

10 Con el desarrollo de diversas fuentes de gas natural (esquisto) grandes en muchas partes del mundo y con la existencia de otras fuentes de metano tales como metano de lecho de carbón, hidratos de metano, etc., la disponibilidad de grandes reservas de metano está garantizada al menos para este siglo. La conversión de gas natural (esquisto) en líquidos, preferentemente a metanol usado para combustibles de transporte y material de origen para productos químicos esenciales variados, es de gran importancia práctica (Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, G. A. Olah, A. Goepfert y G. K. S. Prakash, 2ª edición, Wiley-VCH, Weinheim, 2009). Actualmente, los procedimientos de reformado de metano con vapor de agua puestos en práctica ampliamente generan gas de síntesis (syngas), CO:H<sub>2</sub> con una razón de 1:3. Además, el reformado en seco con dióxido de carbono proporciona CO:H<sub>2</sub> en una razón de 1:1. Para gestionar la demanda de energía necesaria (endotermicidad) del reformado con vapor de agua, se han desarrollado y usado ampliamente varios procedimientos incluyendo reformado tubular así como autotérmico (ATR) usando combustión parcial (Concepts in Syngas Manufacture, J. Rostrup-Nielsen y L. J. Christiansen, Imperial College Press, Londres, 2011) para producir composiciones de gas de síntesis variables. En ATR, la oxidación parcial de metano con oxígeno se combina con el reformado con vapor de agua en el mismo reactor. Sin embargo, estos procedimientos suponen múltiples etapas para ajustar la razón de gas de síntesis necesaria y también producen cantidades significativas de dióxido de carbono u otros subproductos de oxidación, que es necesario separar o eliminar. Una razón CO:H<sub>2</sub> de 1:2 no produce una etapa única ni en procedimientos ATR ni en cualquiera de los otros procedimientos de reformado.

30 La presente invención da a conocer una nueva forma de utilizar fuentes de gas natural (esquisto) o metano para producir metanol y productos derivados que van a usarse en el contexto de la "economía del metanol". Las fuentes de combustible fósil tales como petróleo, gas natural y carbón pueden convertirse mediante procedimientos conocidos, incluyendo los dados a conocer en las solicitudes de patente de los presentes inventores, en metanol y dimetil éter mediante bi-reformado, que supone la recirculación química de dióxido de carbono, el producto final de su uso de combustión. El metanol y el dimetil éter se usan como combustibles de transporte, como sustitutos para gasolina y gasóleo en vehículos de motor de combustión interna con algunas modificaciones necesarias en los motores y sistemas de combustible existentes, así como en pilas de combustible. El almacenamiento y el uso de metanol, a diferencia del hidrógeno, no requiere de nuevas infraestructuras tal como presurización y licuefacción costosas. Debido a que el metanol es un líquido, se puede manejar, almacenar, distribuir y usar fácilmente en vehículos. También es un portador de hidrógeno ideal para pilas de combustible que usan un reformador y puede usarse en pilas de combustible de metanol de oxidación directa (DMFC). El dimetil éter, aunque es un gas a temperatura ambiente, puede almacenarse fácilmente bajo presión moderada y usarse eficazmente como sustituto de gasóleos, gas natural licuado (GNL), gas licuado de petróleo (GLP) y gas doméstico.

45 Además del uso como combustibles, el metanol, el dimetil éter y sus productos derivados tienen aplicaciones y usos significativos. Son materiales de partida para productos químicos variados. Pueden convertirse catalíticamente en olefinas, principalmente etileno y propileno y sus polímeros. Son, por tanto, materiales de partida convenientes para hidrocarburos sintéticos y sus productos sustituyen adicionalmente al petróleo.

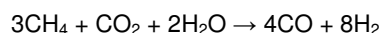
50 El metanol también puede usarse como fuente de proteínas unicelulares (SCP). SCP se refiere a una proteína producida por un microorganismo, que degrada los sustratos de hidrocarburos mientras que obtiene energía. El contenido en proteínas depende del tipo de microorganismo, por ejemplo, bacterias, levaduras, mohos, etc. Las SCP tienen usos variados, incluyendo alimento y pienso.

55 Teniendo en cuenta los amplios usos del metanol y el dimetil éter, es claramente deseable tener nuevos métodos mejorados y eficaces para producirlos.

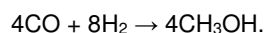
**Sumario de la invención**

60 La presente invención da a conocer una nueva conversión económica y neutra en carbono y energía, eficaz, autosuficiente y respetuosa con el medio ambiente de la gran cantidad de metano de rápido desarrollo, gas natural (esquisto) y otras fuentes de metano a través de oxidación y bi-reformado para producir exclusivamente metgas (es decir, un gas de síntesis específico que tiene una razón molar de aproximadamente 2:1 de CO y H<sub>2</sub>), que se convierte entonces exclusivamente en metanol y productos derivados del mismo para usarse como combustibles, almacenamiento de energía y materiales de partida para hidrocarburos sintéticos variados y productos químicos producidos a partir de los mismos.

En particular, la invención se refiere a un método de producción de metanol a partir de una fuente de metano, haciendo reaccionar un equivalente de metano de una fuente de metano con oxígeno de la atmósfera en condiciones suficientes para dar como resultado combustión completa para producir una mezcla de dióxido de carbono y agua en una razón molar de aproximadamente 1:2 y para generar calor para su uso posterior en el método; combinando el dióxido de carbono y el agua producidos a partir de la combustión con una cantidad de tres equivalentes de metano de la fuente de metano para producir una mezcla de metano:dióxido de carbono:agua que tiene una razón molar de 3:1:2; llevando a cabo una reacción de bi-reformado de etapa única con la mezcla de metano:dióxido de carbono:agua y con el calor generado a partir de la combustión completa para formar solamente monóxido de carbono e hidrógeno tal como sigue:



para producir exclusivamente metgas que tiene una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a una razón molar de entre 2:1 y 2,1:1; y convertir el metgas en condiciones suficientes para formar exclusivamente metanol, tal como sigue:



Los únicos reactivos para el método son el metano de la fuente de metano y el oxígeno de la atmósfera. El calor de combustión del metano proporciona la mayor parte o la totalidad de la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de bi-reformado posterior.

En este método, la fuente de metano necesaria para proporcionar el metano para combinarse con el dióxido de carbono y el agua se obtiene preferentemente a partir de un gas natural (esquisto) utilizando por tanto solamente el gas natural (esquisto) y el oxígeno de la atmósfera como los únicos reactivos para la combustión y para llevar a cabo el método. La fuente de metano puede incluir metano de lecho de carbón, hidratos de metano, metano derivado de biogás, o cualquier otra fuente industrial o natural que contenga metano, usado solo o en cualquier combinación incluyendo combinaciones con gas natural (esquisto).

Alternativamente, el método comprende además separar el metano de otros componentes del gas natural (esquisto) u otra fuente de metano para proporcionar el metano para la combustión y separar el oxígeno de la atmósfera para su uso en el método. Cuando se usa gas natural o de esquisto, la alimentación puede ajustarse fácilmente a las razones requeridas y, si es necesario, puede añadirse agua adicional de cualquier fuente. La alimentación, si es necesario, también se purifica de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  en exceso y/o otras impurezas.

La reacción de bi-reformado es altamente endotérmica. Preferiblemente, el calor de combustión de un equivalente de metano con oxígeno proporciona toda la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de bi-reformado. Si es necesario, la energía proporcionada puede acoplarse con energía de la etapa de síntesis de metanol exotérmica haciendo que el procedimiento global sea exotérmico o próximo a termoneutro. Si se desea, puede proporcionarse energía adicional para la reacción de bi-reformado a partir de una o más fuentes de energía alternativas o verdes.

Las reacciones de bi-reformado se llevan a cabo normalmente sobre un catalizador a una temperatura de entre aproximadamente 800°C y 1100°C y una presión de 5 a 40 bar, en las que el catalizador comprende V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, La o Sn, u óxidos de los mismos en forma de un catalizador de metal único, un catalizador de óxido metálico único, un catalizador mixto de un metal y un óxido metálico depositado sobre un soporte adecuado de alta área superficial, comprendiendo el soporte sílice, alúmina o su combinación y activándose térmicamente el catalizador bajo hidrógeno.

La combustión de gas natural (esquisto) también puede tener lugar en centrales eléctricas u otras centrales en las que la mezcla de gases de escape calientes de mezcla de dióxido de carbono y agua (vapor de agua) se utiliza posteriormente en la producción de metgas. Si se desea, el metano obtenido a partir de la fuente de metano puede añadirse simplemente al gas de escape de la central eléctrica para proporcionar la mezcla de metgas para la reacción de bi-reformado.

En otra realización, el método comprende además deshidratar todo o una parte del metanol para dar dimetil éter y recircular, si es necesario, el agua desde la deshidratación a la reacción de bi-reformado.

La presente invención se refiere más generalmente a un método de producción exclusivamente de metanol a partir de metano y oxígeno de la atmósfera (aire) como los únicos reactivos, que comprende hacer reaccionar metano con oxígeno en condiciones suficientes para dar como resultado la combustión completa de metano para producir una mezcla de dióxido de carbono y vapor de agua en una razón molar de aproximadamente 1:2 y generar calor; combinar el dióxido de carbono y el agua producidos a partir de la combustión con una cantidad adicional suficiente del metano para producir una mezcla de metano:dióxido de carbono:agua (vapor de agua) que tiene una razón molar de 3:1:2; llevar a cabo reacciones de bi-reformado con la mezcla de metano:dióxido de carbono:agua y el calor generado a partir de la combustión para formar solamente monóxido de carbono e hidrógeno; combinar el monóxido de carbono y el hidrógeno producidos a partir de la reacción de bi-reformado para producir una mezcla de

hidrógeno y monóxido de carbono que tiene una razón molar de 2:1 a 2,1:1; y convertir la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en condiciones suficientes para formar exclusivamente metanol. Los únicos reactivos para el método son el metano de cualquier fuente y el oxígeno de la atmósfera (aire) y en el que el calor de combustión del metano proporciona la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones de bi-reformado.

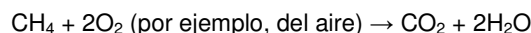
5 De manera significativa, la invención se refiere a la reacción global exclusiva de metano y oxígeno de la atmósfera (aire) como los únicos reactivos para producir metanol sin residuos ni subproductos.

#### 10 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

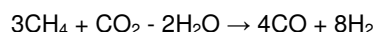
15 La invención se refiere preferiblemente a la conversión de gas natural (esquisto) o metano en metanol y/o dimetil éter. El metanol y el dimetil éter así producidos encuentran utilidad en numerosas aplicaciones en lo que ahora se llama la "economía del metanol", tal como combustibles, almacenamiento de energía y materiales de partida para hidrocarburos sintéticos variados y productos producidos a partir de los mismos. Específicamente, la presente invención proporciona un método novedoso autosuficiente y económico para convertir selectivamente gas natural (esquisto) o metano u otras fuentes de metano en metanol a través de la producción de metgas (razón molar de aproximadamente 2:1 de CO y H<sub>2</sub>) para producir metanol.

20 El gas natural tiene composiciones variadas dependiendo de las ubicaciones predominando el metano frecuentemente acompañado por dióxido de carbono y gas H<sub>2</sub>S perjudicial. El gas natural atrapado en formaciones de esquisto junto con homólogos se llama gas de esquisto. El gas de esquisto puede dividirse en gas de esquisto seco y húmedo. El primero es metano prácticamente puro (>98%), que puede usarse directamente en los métodos de la invención. El segundo contiene aproximadamente el 70% de metano y el 30% homólogos de hidrocarburo superior tales como etano y propano. El etano y el propano, tras separarse del metano, pueden deshidrogenarse para dar etileno y propileno. Los líquidos de gas de esquisto también pueden utilizarse para otros propósitos tales como producción de hidrocarburos del rango de la gasolina y otros productos.

25 En una realización típica, el método de la invención implica la combustión completa de una alimentación de un equivalente de metano con oxígeno para producir dióxido de carbono y agua. El oxígeno puede obtenerse del propio aire que contiene gases no reactivos tales como nitrógeno. Esta combustión es una reacción altamente exotérmica, con una generación de calor sustancial. Tal combustión se pone en práctica comúnmente en centrales eléctricas que queman gas natural, en otras industrias y en hogares:



El gas de escape de CO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O caliente de la combustión completa de 1 equivalente molar de gas natural (esquisto) o metano se combina entonces con 3 equivalentes molares de gas natural (esquisto) o metano necesarios para su uso posterior en la etapa de bi-reformado para producir exclusivamente metgas (CO:H<sub>2</sub> en una razón de 1:2) tal como se dan a conocer en las patentes estadounidenses n.º 7.906.559 y 8.138.380 de los presentes inventores. Por tanto, la reacción es:



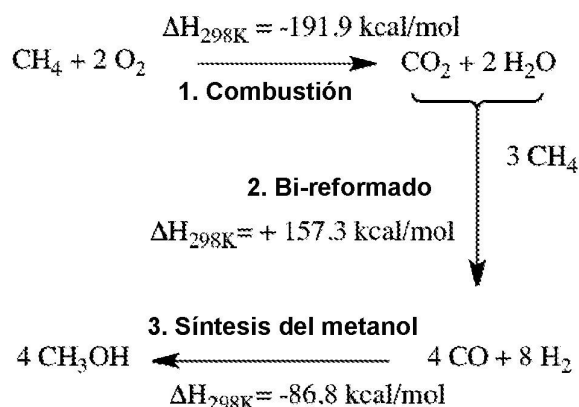
45 Un experto en la técnica es consciente de cómo configurar el equipo y las corrientes del procedimiento para proporcionar las cantidades necesarias de gas natural (esquisto) o metano para satisfacer la estequiometría necesaria para llevar a cabo las reacciones del procedimiento de la presente invención. La alimentación también se purifica, cuando es necesario, de exceso de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S y otras impurezas.

50 El procedimiento de bi-reformado utiliza una combinación específica de vapor de agua (H<sub>2</sub>O) y reformado seco (CO<sub>2</sub>) en una etapa única. El procedimiento de bi-reformado puede llevarse a cabo haciendo reaccionar gas natural (esquisto) o metano, vapor de agua y dióxido de carbono en la razón molar específica de 3:2:1 sobre un catalizador tal como catalizador mixto de metal/óxido metálico a una temperatura de entre aproximadamente 800°C y 1100°C, preferiblemente desde aproximadamente 800°C hasta aproximadamente 850°C, y una presión de 5 a 40 bar suficiente para producir metgas, concretamente una mezcla de gas de síntesis de monóxido de carbono/hidrógeno (CO/H<sub>2</sub>) en una razón molar de aproximadamente 2:1, preferiblemente de entre 2:1 y 2,1:1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 2,05:1; y posteriormente además suficiente para convertir tal mezcla de H<sub>2</sub> y CO exclusivamente en metanol. Ventajosamente, la mezcla de reactivos se trata sin separación de sus componentes para convertir sustancialmente todos los reactivos en alcohol metílico sin ningún subproducto. Preferiblemente, los productos de partida o intermedios sin reaccionar se recuperan y se recirculan en una etapa de reacción posterior. Este procedimiento global logra una alta selectividad en metanol con altos rendimientos aplicables de manera práctica.

65 Para llevar a cabo la etapa de bi-reformado, puede usarse un catalizador o combinación de catalizadores. Estos catalizadores incluyen cualquier metal u óxido metálico adecuado, incluyendo sin limitación un metal tal como V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, La o Sn, y los óxidos correspondientes de tales metales. Estos catalizadores pueden usarse como un metal único, o una combinación de un metal y un óxido metálico, o una

combinación de óxidos metálicos, soportados sobre un soporte adecuado tal como un soporte de óxido nanoestructurado de alta área superficial tal como sílice pirogénica o alúmina pirogénica. El catalizador se activa térmicamente para su uso bajo hidrógeno. A modo de ejemplo, puede usarse NiO, metal-óxidos metálicos 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 Ni<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Un experto en la técnica apreciará que también pueden usarse varios de otros catalizadores de metal y de óxido metálico relacionados, y sus combinaciones. Pueden usarse reactores adecuados para el bi-reformado oxidativo separando la combustión completa inicial de la reacción de bi-reformado posterior en reactores individuales o separados, tales como reactores de flujo continuo a alta presión en las condiciones de reacción apropiadas a temperaturas y presiones adecuadas. Tales reactores les resultan familiares a los que participan en las tecnologías de reformado.

El calor generado a partir de la combustión completa de metano procedente del gas natural (esquisto) proporciona la energía de procedimiento para la reacción de bi-reformado altamente endotérmica, haciendo que el procedimiento global sea exotérmico (Esquema-1).



**Esquema-1**

Los métodos del procedimiento de bi-reformado oxidativo se llevan a cabo preferentemente en un reactor de flujo tubular de pared doble o intercambiador de calor, en el que la combustión se lleva a cabo en el tubo exterior para generar calor, llevándose a cabo el bi-reformado en un tubo interior en el que se proporcionan las cantidades de metano adicionales (la configuración de los tubos exterior e interior puede invertirse para las reacciones). Tal como se indica, los únicos reactivos necesarios para llevar a cabo el procedimiento completo son metano a partir de una fuente adecuada, normalmente gas natural (esquisto), metano de lecho de carbón, hidratos de metano, metano derivado de biogás, etc. y oxígeno que se obtiene preferiblemente del aire (atmósfera) por separación del mismo. Tales etapas de separación se conocen generalmente por un experto en la técnica (véase, por ejemplo, la patente estadounidense 7.459.590) y no necesitan descripción adicional en el presente documento.

Por consiguiente, la etapa de combustión inicial debe proporcionar energía suficiente para la etapa de bi-reformado mientras que la síntesis del metanol proporciona energía adicional. Sin embargo, si es necesario, cualquier energía adicional necesaria para la etapa de bi-reformado de la invención puede provenir también de cualquier otra fuente de energía adecuada, incluyendo, pero sin limitarse a, cualquier fuente de energía alternativa incluyendo energía solar, eólica o atómica.

El procedimiento de bi-reformado produce exclusivamente metgas, concretamente, una razón molar de H<sub>2</sub> y CO de aproximadamente 2 moles de hidrógeno con respecto a 1 mol de monóxido de carbono, para la síntesis de metanol en una etapa posterior sobre Cu-ZnO habitual o catalizadores relacionados en un alto rendimiento total.

La ventaja significativa del procedimiento de la invención para convertir gas natural (esquisto) o metano en metanol es que sustancialmente toda la alimentación se convierte para dar metgas, una relación molar cercana a 2:1 de hidrógeno y monóxido de carbono, que es ideal para la producción de metanol posterior. Si se desea, el metanol producido mediante el procedimiento de la invención se convierte en dimetil éter a través de su deshidratación. La deshidratación puede lograrse sobre catalizadores variados tales como catalizador de sílice seca o un catalizador de ácido perfluoroalcanosulfónico polimérico a un intervalo de temperatura de aproximadamente 100°C a 200°C. Un ejemplo de un catalizador de este tipo es Nafion-H.

Esta realización de la invención puede representarse como:



En una realización adicional, la producción de dimetil éter también puede llevarse a cabo mediante la recirculación de agua formada en la etapa de deshidratación a la reacción de bi-reformado. En esta realización, el agua formada

durante la deshidratación del metanol, si es necesario, puede reutilizarse por completo.

Una ventaja significativa del procedimiento de la invención es que es un método autosostenido sencillo para sintetizar metanol a partir de metano de cualquier fuente a través de oxidación y bi-reformado usando solamente el oxígeno del aire (atmósfera) en la reacción exotérmica global. El procedimiento de la invención logra el objetivo buscado durante mucho tiempo pero nunca logrado de convertir metano en metanol introduciendo un único átomo de oxígeno en el metano o sus fuentes tales como esquisto o gas natural sin subproductos ni residuos en un procedimiento exotérmico altamente económico, eficaz y autosuficiente.



Una característica significativa del procedimiento de la invención es que es esencialmente neutro en cuanto a carbono y energía y tiene muy poca o ninguna huella de carbono. Por tanto, una ventaja adicional de la invención es que el dióxido de carbono no se libera a la atmósfera ni se secuestra, sino que se recircula mediante su conversión en metanol. Por ejemplo, en una central eléctrica, una vez que se quema por completo el metano en el gas natural (esquisto), se recuperan el dióxido de carbono y el vapor de agua resultantes y se usan en la reacción de bi-reformado para la producción de metanol. Además, el procedimiento es esencialmente neutro en cuanto a energía, pudiendo adoptarse para la mayor parte de las ubicaciones, incluso en las remotas.

En la actualidad, la producción comercial de metanol usa procedimientos basados en gas de síntesis incluyendo ATR, que usa oxidación parcial interna para proporcionar el calor de reacción pero requiere ajustar la composición del gas de síntesis a CO-2H<sub>2</sub> y producir subproductos no deseados incluyendo CO<sub>2</sub>, requiriendo por tanto condiciones cuidadosamente controladas así como etapas caras adicionales. En consecuencia, las centrales modernas de metanol son económicas y factibles solamente con una capacidad >1 millón toneladas/año y representan una inversión multimillonaria. Dado que el procedimiento sencillo y eficaz de la invención logra ahorros de costes extremadamente significativos, es posible hacer funcionar centrales más pequeñas (de ~50.000 t/a de capacidad), que pueden ser aumentarse fácilmente hasta >1 Mt/a en mega centrales. Dado que el procedimiento de la invención no necesita mucho aporte de energía externa ni purificación de CO<sub>2</sub> o agua, es autosuficiente internamente y puede usarse con gran flexibilidad en cuanto a su ubicación. Además, el procedimiento de la invención, que genera metgas para producir metanol a partir de gas natural (esquisto), también puede adaptarse para producir metanol a partir de los gases de escape de centrales eléctricas que queman gas natural (esquisto) o incluso carbón o petróleo que contienen dióxido de carbono y vapor de agua.

Las reacciones individuales del procedimiento de la invención, concretamente la combustión completa de gas natural (esquisto) o metano con oxígeno del aire, la reacción de bi-reformado de metano usando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y la síntesis de metanol a partir de metgas (CO-2H<sub>2</sub>), se conocen por separado y están suficientemente probadas. También se conoce la aplicación del calor generado a partir de la oxidación parcial de metano para el procedimiento de reformado. Por ejemplo, el documento WO 2007/014487 da a conocer la combinación de la oxidación parcial de metano (POM) con la reacción de reformado en húmedo y/o la de reformado en seco en una etapa única. Aunque tal reacción de "tri-reformado termoneutra" permite que el calor producido en la oxidación parcial exotérmica de metano se use en las reacciones de reformado con vapor de agua y en seco endotérmicas, la oxidación parcial produce una mezcla de productos, requiriéndose por tanto un procedimiento de separación costoso adicional y ajustes para obtener un gas de síntesis que contiene CO y H<sub>2</sub> en una razón molar de 1:2 para la producción de metanol. El procedimiento de la presente invención proporciona una solución sencilla, económica y favorable para el medio ambiente para convertir gas natural (esquisto) o metano exclusivamente en metanol llevando a cabo primero la combustión completa de parte del metano y usando los productos de la combustión completa, es decir, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, en una razón molar de 1:2 para la reacción de bi-reformado posterior con gas natural (esquisto) o metano para producir metgas, que se usa posteriormente para producir exclusivamente metanol sin que sea necesaria la separación de productos o la adición de energía de fuentes externas.

El procedimiento de la invención en su totalidad proporciona un nuevo método económico, neutro de carbono desde el punto de vista medioambiental y factible para la producción selectiva y exclusiva de metanol sin residuos ni subproductos, que también tiene la flexibilidad de ajustarse a cualquier condición local y alimentaciones disponibles. El procedimiento de la invención por tanto permite el procesamiento eficaz y respetuoso con el medio ambiente y económico de gas natural (esquisto) o metano en metanol y/o dimetil éter, así como sus productos derivados.

### Ejemplos

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

#### Ejemplo 1

Se somete un equivalente de metano a oxidación completa, seguido por el procedimiento de bi-reformado de los efluentes con tres equivalentes añadidos de metano en un reactor de flujo de doble pared adecuado sobre catalizadores de metal/óxido metálico tales como NiO a una temperatura de aproximadamente 800°C a 1100°C, preferentemente entre 800-850°C. Los catalizadores adecuados también incluyen metales y óxidos metálicos

5 variados tales como V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, o Sn usados como metal único, óxidos metálicos o su combinación. Pueden soportarse sobre un soporte adecuado, preferentemente una superficie nanoestructurada grande adecuada tal como sílice o alúmina pirogénica y se activan térmicamente bajo hidrógeno. Un catalizador preferido es NiO sobre soporte de alúmina fundida. Este procedimiento proporciona metgas, la mezcla deseada de CO y H<sub>2</sub>.

Ejemplo 2

10 Se ajusta la mezcla de alimentación a gas natural (esquisto) u otras fuentes de metano en el ejemplo 1 para dar una composición de CO y H<sub>2</sub> de una razón molar de 2:1 (metgas) adecuada para la producción de metanol. Se purifica la alimentación, cuando es necesario, también de CO<sub>2</sub> en exceso, H<sub>2</sub>S y otras impurezas.

Ejemplo 3

15 Se convierte una mezcla de metgas de hidrógeno y monóxido de carbono producida en una razón de aproximadamente 2:1 para producir metanol en condiciones de reacción catalítica usando óxido de cobre y zinc habituales o catalizadores relacionados.

Ejemplo 4

20 Se deshidrata el metanol producido en el ejemplo 3 para dar dimetil éter usando un catalizador de ácido sólido tal como Nafion H entre 100°C y 200°C.

Ejemplo 5

25 Se recircula el agua formada durante la deshidratación de metanol para dar dimetil éter, si es necesario, para usarse en la reacción de bi-reformado en el ejemplo 1.

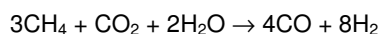
## REIVINDICACIONES

1. Método de producción de metanol a partir de una fuente de metano, que comprende:

5 hacer reaccionar un equivalente de metano de una fuente de metano con oxígeno de la atmósfera (aire) en condiciones suficientes para dar como resultado combustión completa para producir una mezcla de dióxido de carbono y agua en una razón molar de aproximadamente 1:2 y para generar calor para su uso posterior en el método;

10 combinar el dióxido de carbono y el agua producidos a partir de la combustión con una cantidad de tres equivalentes de metano de la fuente de metano para producir una mezcla de metano:dióxido de carbono:agua que tiene una razón molar de 3:1:2;

15 llevar a cabo una reacción de bi-reformado de etapa única con la mezcla de metano:dióxido de carbono:agua y con el calor generado a partir de la combustión completa para formar solamente monóxido de carbono e hidrógeno tal como sigue:



20 para producir exclusivamente metgas que tiene una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a una razón molar de entre 2:1 y 2,1:1; y

convertir el metgas en condiciones suficientes para formar exclusivamente metanol, tal como sigue:

25  $4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightarrow 4\text{CH}_3\text{OH}$ ;

en el que los únicos reactivos para el método son el metano de la fuente de metano y el oxígeno de la atmósfera (aire).

30 2. Método según la reivindicación 1, en el que la fuente de metano necesaria para proporcionar el metano para combinarse con el dióxido de carbono y el agua se obtiene a partir de un gas natural (esquisto) utilizando por tanto solamente el gas natural (esquisto) y el oxígeno de la atmósfera como los únicos reactivos para la combustión y para llevar a cabo el método.

35 3. Método según la reivindicación 2, que comprende además separar el metano de otros componentes asociados del gas natural (esquisto) tales como  $\text{CO}_2$  en exceso,  $\text{H}_2\text{S}$  y otras impurezas para proporcionar el metano para la combustión y separar el oxígeno de la atmósfera (aire) para su uso en el método.

40 4. Método según la reivindicación 1, en el que la fuente de metano incluye metano de lecho de carbón, hidratos de metano, metano derivado de biogás o cualquier otra fuente de metano.

5. Método según la reivindicación 1, en el que el calor de combustión de un equivalente de metano con el oxígeno de la atmósfera (aire) proporciona toda la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones de bi-reformado.

45 6. Método según la reivindicación 1, que comprende además proporcionar energía adicional al procedimiento si es necesario para la reacción de bi-reformado a partir de una o más fuentes de energía alternativas o verdes.

50 7. Método según la reivindicación 1, en el que la combustión se realiza en centrales eléctricas que queman carbón o petróleo en el que se recoge calor y la mezcla de dióxido de carbono y agua y se usan en el método.

8. Método según la reivindicación 7, que comprende además la adición del metano al gas de escape de la central eléctrica para combinarse con el dióxido de carbono y el agua.

55 9. Método según la reivindicación 1, en el que las reacciones de bi-reformado se llevan a cabo sobre un catalizador a una temperatura de entre aproximadamente  $800^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$  y a una presión de 5 a 40 bar, en el que el catalizador comprende V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, La o Sn, u óxidos de los mismos en forma de un catalizador de metal único, un catalizador de óxido metálico único, un catalizador mixto de un metal y un óxido metálico depositado sobre un soporte adecuado de alta área superficial, comprendiendo el soporte sílice, alúmina o su combinación y activándose térmicamente el catalizador bajo hidrógeno.

60 10. Método según la reivindicación 1, que comprende además deshidratar todo o una parte del metanol para dar dimetil éter y recircular el agua desde la deshidratación a la reacción de bi-reformado.

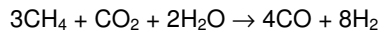
65 11. Método de producción exclusivamente de metanol a partir de una fuente de metano y oxígeno de la atmósfera como los únicos reactivos que comprende:



hacer reaccionar un equivalente de metano de una fuente de metano con oxígeno de la atmósfera en condiciones suficientes para dar como resultado combustión completa para producir una mezcla de dióxido de carbono y agua en una razón molar de aproximadamente 1:2 y para generar calor para su uso posterior en el método;

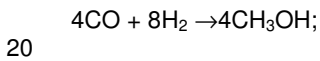
- 5 combinar el dióxido de carbono y el agua producidos a partir de la combustión con tres equivalentes de metano de la fuente de metano para producir una mezcla de metano:dióxido de carbono:agua que tiene una razón molar de 3:1:2;

10 llevar a cabo una reacción de bi-reformado de etapa única con la mezcla de metano:dióxido de carbono:agua y con el calor generado a partir de la combustión completa para formar solamente monóxido de carbono y hidrógeno tal como sigue:



- 15 para producir exclusivamente metgas que tiene una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a una razón molar de entre 2:1 y 2,1:1; y

convertir el metgas en condiciones suficientes para formar exclusivamente metanol, tal como sigue:



en el que los únicos reactivos para el método son el metano de la fuente de metano y el oxígeno de la atmósfera y en el que el calor de combustión del metano proporciona la mayor parte o la totalidad de la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de bi-reformado.

- 25 12. Método según la reivindicación 11, en el que la fuente de metano necesaria para proporcionar el metano para combinarse con el dióxido de carbono y el agua se obtiene a partir de un gas natural (esquisto) utilizando por tanto solamente el gas natural (esquisto) y el oxígeno de la atmósfera como los únicos reactivos para la combustión y para llevar a cabo el método.

- 30 13. Método según la reivindicación 12, que comprende además separar y purificar el metano de otros componentes del gas natural (esquisto) para proporcionar el metano para la combustión y separar el oxígeno de la atmósfera para su uso en el método.

- 35 14. Método según la reivindicación 11, en el que la fuente de metano incluye metano de lecho de carbón, hidratos de metano, metano derivado de biogás o cualquier otra fuente industrial o natural que contenga metano.