

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 273**

51 Int. Cl.:

**C25B 3/04** (2006.01)

**C25B 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2010 PCT/IB2010/055001**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11055322**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2010 E 10785218 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2496735**

54 Título: **La producción de hidrocarburos**

30 Prioridad:

**04.11.2009 ZA 200907752**  
**03.09.2010 ZA 201006338**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.07.2017**

73 Titular/es:

**VG (100.0%)**  
**Sea Meadow House Road Town**  
**Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**WOLFOWITZ, STEVEN, ALAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 625 273 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**

La producción de hidrocarburos.

Antecedentes de la invención

5 El planeta Tierra está actualmente asediado por dos importantes problemas que tienen efectos graves sobre ella y sus habitantes, a saber:  
 el calentamiento global resultante de la excesiva producción de dióxido de carbono; y  
 precios excesivamente elevados del petróleo crudo y, por consiguiente, de la gasolina y del gasóleo.

Un objeto de esta invención es reducir estos problemas y mejorar así el futuro del mundo.

10 El aumento de la producción de motores que utilizan combustibles fósiles ha dado como resultado una excesiva demanda de petróleo crudo, lo que a su vez da como resultado precios excesivamente elevados. El consumo de estos combustibles ha aumentado la cantidad de dióxido de carbono producido lo cual ha llevado al calentamiento global. La absorción del dióxido de carbono por los árboles y la resultante liberación del oxígeno han sido debilitadas por la eliminación de extensos bosques. Este desequilibrio ha perturbado y sigue perturbando de forma acumulativa la ecología del mundo.

15 Los esfuerzos por mejorar la eficiencia de los motores y reducir el despilfarro de productos combustibles fósiles tienen pocas posibilidades de mejorar la situación debido al crecimiento exponencial de la población y sus aspiraciones. Se buscan activamente otras tecnologías.

Las formas de abordar los problemas mencionados anteriormente incluyen:

20 reducción del dióxido de carbono en la atmósfera;  
 reducción de la "huella de carbono" (el uso de productos de carbono); y  
 reducción de la demanda de petróleo crudo y otros combustibles fósiles (lo que da como resultado una disminución de sus precios, al encontrar sustituyentes).

25 A partir del documento DE 41 26 349 A1 se conoce una planta de electrólisis y un proceso para la producción electrolítica de metanol a partir de dióxido de carbono. La planta está diseñada para comprender un solo recipiente de reacción que contiene un medio electrolítico a presión y con dióxido de carbono disuelto en el mismo. Las reacciones anódicas y catódicas del proceso electrolítico tienen lugar en el único recipiente de reacción.

Un objeto de esta invención es proporcionar un proceso y aparato que contribuya a las reducciones anteriores y proporcione adicionalmente un insumo de materia prima química para la producción de hidrocarburos, incluyendo combustibles.

30 Compendio de la invención

Un procedimiento para la producción de hidrocarburos a partir de dióxido de carbono y agua incluye las etapas de:

- (a) proporcionar un primer recipiente de reacción que contiene un electrodo positivo y un medio electrolítico líquido que comprende agua y material ionizante;
- 35 (b) proporcionar un segundo recipiente de reacción que contiene un electrodo negativo y un medio electrolítico líquido que comprende una mezcla de agua y dióxido de carbono;
- (c) conectar los recipientes de reacción primero y segundo con medios de conexión definidos por uno o más tubos que contienen un medio electrolítico líquido;
- (d) aplicar una corriente eléctrica directa al electrodo positivo y al electrodo negativo para:
- 40
  - formar hidrocarburos, tal como metano, en el electrodo negativo en el recipiente de reacción;
  - formar oxígeno en el electrodo positivo en el recipiente de reacción;

en donde los recipientes de reacción se hacen funcionar a una presión superior a 5,1 atm y a diferentes temperaturas, haciéndose funcionar el primer recipiente de reacción a una temperatura de 20 °C a 30 °C y haciéndose funcionar el segundo recipiente de reacción a una temperatura de 50 °C a 200 °C.

45 Los hidrocarburos (normalmente metano) se recuperan del segundo recipiente de reacción. El oxígeno se recupera del primer recipiente de reacción.

Los recipientes de reacción se hacen funcionar a la misma presión interna y a diferentes temperaturas.

El medio de conexión comprende un medio electrolítico líquido. También puede proporcionarse una membrana que permita el paso de electrones a su través, y posiblemente algunos iones, pero no átomos.

El medio de conexión puede estar definido por uno o más tubos, tal como tubo o tubos capilares.

Preferiblemente, el medio de conexión está provisto de medios de tope tales como una válvula o válvulas.

La relación entre el diámetro interno y la longitud del tubo o de cada tubo puede ser de 0,00001:1 a 0,1:1, preferiblemente de 0,00001:1 a 0,001:1.

5 El electrodo positivo en el primer recipiente de reacción puede estar en forma de un cilindro microporoso hueco que está cerrado en un extremo y que está fabricado de Pt.

El electrodo negativo en el segundo recipiente de reacción puede estar en forma de un cilindro microporoso hueco que está cerrado en un extremo y que está fabricado de una aleación de CuPt, o Pt.

El estado líquido del medio electrolítico en los recipientes de reacción primero y segundo puede lograrse haciendo funcionar los recipientes a una presión adecuadamente alta y a una temperatura adecuada.

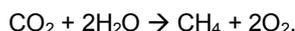
10 Por ejemplo, los recipientes de reacción primero y segundo deben hacerse funcionar a una presión de 5,1 atm a 1.000 atm, normalmente de 10 atm a 400 atm, preferiblemente de 10 atm a 200 atm.

El primer recipiente de reacción se hace funcionar a temperatura ambiente (20 °C a 30 °C) y la temperatura del segundo recipiente de reacción se calienta a entre 50 °C y 200 °C.

15 El voltaje aplicado a través del electrodo positivo y del electrodo negativo puede ser de -0,5 V a -20 V, -0,5 V a -10 V, -0,5 V a -6 V, o -0,5 V a -3 V.

La corriente continua aplicada a través del electrodo positivo y del electrodo negativo puede ser de 50 a 500 mA, normalmente de 100 a 200 mA.

20 La corriente continua aplicada a través del electrodo positivo y del electrodo negativo si una malla de múltiples electrodos está conectada en paralelo puede ser de 0,1 a 10 amperios o superior. El dióxido de carbono y el agua en el segundo recipiente de reacción pueden mezclarse en una relación volumétrica de 1:1 a 1:2 o en proporciones estequiométricas (o mayores) según la fórmula:



El dióxido de carbono, el agua y el monóxido de carbono separados del medio electrolítico del segundo recipiente de reacción se pueden reciclar al segundo recipiente de reacción.

25 El agua separada del medio electrolítico del primer recipiente de reacción se puede reciclar al segundo recipiente de reacción.

El procedimiento puede llevarse a cabo en condiciones en donde la mezcla de agua y dióxido de carbono en la cámara de reacción son fluidos supercríticos.

30 Esta invención se refiere también a un aparato para la producción de hidrocarburos a partir de dióxido de carbono y agua, comprendiendo el aparato:

un primer recipiente de reacción, adaptado para funcionar a alta presión superior a 5,1 atm, para contener agua en la fase líquida;

un segundo recipiente de reacción, adaptado para funcionar a alta presión superior a 5,1 atm, para contener una mezcla de dióxido de carbono y agua en la fase líquida;

35 un electrodo positivo situado dentro del primer recipiente de reacción;

un electrodo negativo situado dentro del segundo recipiente de reacción;

y

medio de conexión, definido por uno o más tubos para contener medio electrolítico líquido, conectando los medios electrolíticos de los recipientes de reacción primero y segundo,

40 en donde a los recipientes de reacción se les puede hacer funcionar a una presión superior a 5,1 atm y a diferentes temperaturas, haciéndose funcionar el primer recipiente de reacción a una temperatura de 20 °C a 30 °C, y haciéndose funcionar el segundo recipiente de reacción a una temperatura de 50 °C a 200 °C.

El medio de conexión comprende un medio electrolítico líquido. En este caso, también se puede proporcionar una membrana que permita el paso de electrones a su través, y posiblemente algunos iones, pero no átomos.

45 El medio de conexión puede ser uno o más tubos, tal como tubo o tubos capilares.

Preferiblemente, el medio de conexión está provisto de medios de tope tal como válvula o válvulas.

Preferiblemente, el aparato incluye un intensificador de alta presión para igualar las presiones en ambos recipientes de reacción.

El intensificador de alta presión se presuriza, preferiblemente, con CO<sub>2</sub>, y presuriza el segundo recipiente de

reacción directamente con CO<sub>2</sub>, y el acumulador de alta presión se proporciona para presurizar el primer recipiente de reacción con H<sub>2</sub>O.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 es un plano de un reactor según una realización de la presente invención;

5 Figura 2 es un diagrama de fases para dióxido de carbono;

Figura 3 es un perfil de densidad-presión para dióxido de carbono; y

Figura 4 es un cromatógrafo de gases.

Descripción detallada de la invención

10 La Solicitud de Patente Internacional N° WO2010/007602 A1, que describe un proceso para la producción de hidrógeno, oxígeno e hidrocarburos a partir de dióxido de carbono y agua, incluye las etapas de:

(a) mezclar dióxido de carbono en fase líquida con agua en fase líquida para proporcionar un medio electrolítico líquido en un recipiente que puede soportar altas presiones y temperaturas conteniendo un electrodo positivo y un electrodo negativo;

15 (b) aplicar una corriente eléctrica continua al electrodo positivo y al electrodo negativo para efectuar la ionización de hidrógeno, carbono y oxígeno y producir iones de hidrógeno y de carbono cargados positivamente e iones de oxígeno cargados negativamente;

(c) separación de los iones de hidrógeno y carbono de los iones oxígeno que se puede lograr, de forma conveniente, por migración de iones oxígeno al electrodo positivo y migración de iones hidrógeno y carbono al electrodo negativo;

20 (d) la formación de hidrógeno, posiblemente de carbono e hidrocarburos (normalmente metano) a partir de los iones carbono e hidrógeno, y la formación de oxígeno a partir de los iones oxígeno; y

(e) recoger hidrógeno, hidrocarburos y productos de oxígeno en recipientes separados (también se puede recoger carbono).

La reacción directa:

25  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

se produce, preferentemente, a la inversa debido a consideraciones termodinámicas.

De forma similar, la reacción:

$2H_2O + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2O_2$

tiene requisitos termodinámicos globales que son más onerosos que la reacción inversa.

30 Una de las dificultades para obtener metano (y otros hidrocarburos) durante el último proceso es la separación de los productos una vez formados de manera que no se pueden volver a combinar para invertir la reacción.

Un objeto de esta invención es proporcionar un medio mejorado para conseguir los segundos (últimos) productos de reacción separando los componentes del producto durante el proceso de manera que no puedan recombinarse porque se producen en diferentes recipientes de reacción.

35 Con referencia a la Figura 1, se proporciona un sistema de reactor (indicado, de manera general, por el número 10) con dos recipientes de reacción separados, 12 y 14, que están unidos por un tubo capilar estrecho 16 (diámetro interno de 1,2 a 1,5 mm y una longitud de aproximadamente 2 m, así la relación entre el diámetro interno y la longitud del tubo puede ser de 0,00001:1 a 0,1:1), que puede contener membranas selectivas en los puntos de unión 18 y/o 20 que permitan el paso de electrones, pero que sean impermeables a la transferencia de CO<sub>2</sub> y oxígeno. El tubo capilar 16 tiene dimensiones limitadas que restringen la conducción de la temperatura a través de los materiales dentro del mismo, de manera que puedan mantenerse diferentes condiciones de temperatura dentro de los recipientes de reacción separados, 12 y 14. El tubo capilar 16 está provisto de una válvula 22. El flujo o la transferencia de los electrones, la corriente eléctrica, se puede producir dentro del tubo capilar 16 con la transferencia física de iones. Puede haber múltiples tubos capilares dispuestos en paralelo.

45 El recipiente de reacción 12 se suministra con CO<sub>2</sub> líquido 24, H<sub>2</sub>O líquida 26 y posiblemente una pequeña cantidad de dióxido de azufre o cloruro de sodio para reducir la temperatura de congelación del agua y como material ionizante adicional para proporcionar un medio electrolítico líquido 28 que contiene una mezcla de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

El recipiente de reacción 14 se suministra con H<sub>2</sub>O líquida 26, una pequeña cantidad de material ionizante tal como un ácido y una pequeña cantidad de dióxido de azufre, como catalizador puede añadirse cloruro de sodio o electrolito tal como NaKHCO<sub>3</sub> o KHCO<sub>3</sub> (0,1 - 0,5M), para proporcionar un medio electrolítico líquido 30 que contiene H<sub>2</sub>O.

5 El tubo capilar 16 puede contener medio electrolítico líquido 28 o 30, o una mezcla de ambos, o un gel conductor.

10 El recipiente de reacción 12 está adaptado para funcionar a una alta presión superior a 5,1 atm, normalmente desde más de 5,1 hasta 1.000 atm, y a una temperatura baja de -50 °C, hasta una temperatura alta de hasta 200 °C. Se alcanza una temperatura baja colocando el recipiente de reacción 12 en un frigorífico, mientras que se alcanza una alta temperatura utilizando elementos de calentamiento situados dentro del recipiente de reacción 12. Ubicado dentro del recipiente de reacción 12 hay un electrodo negativo 32. El electrodo negativo 32 está en forma de un cilindro microporoso hueco que está cerrado en un extremo y puede estar fabricado de una aleación de CuPt al 66 %/34 %, o Pt.

15 El recipiente de reacción 14 está adaptado para funcionar a una alta presión desde más de 5,1 atm hasta 1.000 atm y a una temperatura ambiente (20 °C a 30 °C, normalmente 25 °C). Situado dentro del recipiente de reacción 14 hay un electrodo positivo 34 fabricado de Pt. El electrodo positivo 34 está en forma de un cilindro microporoso hueco que está cerrado en un extremo.

Se proporciona un medio para controlar la presión dentro del recipiente de reacción 14 y/o para igualar su presión interna con la presión dentro del recipiente de reacción 12:

20 un intensificador 36 de presión se suministra con CO<sub>2</sub> 38 y se conecta directamente al recipiente de reacción 12 y presuriza el recipiente de reacción 12 con CO<sub>2</sub> 24. El intensificador 36 de alta presión está conectado al recipiente de reacción 14 a través de un acumulador de alta presión 42 que evita que el CO<sub>2</sub> reaccione con el contenido del recipiente de reacción 14. El acumulador de alta presión 42 se presuriza con dióxido de carbono 44 del intensificador 36 de presión, y presuriza el recipiente de reacción 14 con agua 46. Este sistema presuriza los recipientes de reacción 12 y 14 igualmente para evitar la transgresión de electrolito entre los recipientes de reacción 12 y 14 a través del conector capilar. La presurización puede estabilizarse inicialmente, antes de que se inicie una reacción de electrólisis, por medio del cierre de la válvula 22 entre los dos recipientes de reacción 12 y 14. El acumulador de alta presión 42 actúa como un separador del medio para asegurar que el dióxido de carbono no entre en la cámara del segundo reactor 12, y al mismo tiempo asegure que las presiones en ambos reactores 12 y 14 se igualen.

30 En uso, la válvula 22 se cierra y el CO<sub>2</sub> 24 en la fase líquida (del intensificador de CO<sub>2</sub> de alta presión 36) y el H<sub>2</sub>O 26 en la fase líquida se transfieren al recipiente de reacción 12; y el H<sub>2</sub>O 26 se transfiere al recipiente de reacción 14 para proporcionar los fluidos electrolíticos 28 y 30 en los recipientes de reacción 12 y 14, respectivamente. El intensificador de alta presión 36 se utiliza para aplicar y mantener una presión alta e igual dentro de los reactores 12 y 14, y condiciones de fase líquida dentro de los recipientes de reacción. Una vez que las presiones dentro de los recipientes 12 y 14 son iguales, se puede abrir la válvula 22, y habrá un mínimo flujo de fluido entre los reactores 12 y 14. El estado líquido de los fluidos electrolíticos 28 y 30 se conserva manteniendo condiciones adecuadas de presión y temperatura dentro de los recipientes de reacción 12 y 14. Preferiblemente, las presiones dentro de los recipientes de reacción 12 y 14 se mantienen de 5,1 atm a 1.000 atm, de 10 atm a 400 atm, preferiblemente de 10 a 200 atm.

El recipiente de reacción 14 se mantiene a temperatura ambiente (20 °C a 30 °C, normalmente 25 °C).

40 Se inicia una reacción de electrólisis aplicando un voltaje directo de -0,5 a -10 V y una corriente eléctrica de 50 a 500 mA a través del electrodo positivo 34 y del electrodo negativo 32, en el circuito eléctrico 35. La carga aplicada ioniza los átomos en los medios electrolíticos 28 y 30. Los electrones (e<sup>-</sup>) fluyen desde un ion al ion adyacente entre los electrodos 34 y 32 y así a través del tubo capilar 16. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que: los iones H<sup>+</sup>, (OH)<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> se forman en el recipiente de reacción 14, y los iones H<sup>+</sup>, C<sup>4+</sup>, (CO)<sup>2-</sup> se forman en el recipiente de reacción 12. En el recipiente de reacción 12, los iones carbono e hidrógeno se combinan para formar hidrocarburos, en particular metano, y otros hidrocarburos. La iniciación del proceso de electrólisis provoca la formación de iones de hidrógeno naciente (ionizado) a partir del H<sub>2</sub>O presente en el electrolito 30 y los iones de carbono se separan del CO<sub>2</sub> en el electrolito 28. El CO<sub>2</sub> se reduce así en el recipiente de reacción 12. En el recipiente de reacción 14, el flujo de electrones hace que los iones oxígeno que están cargados negativamente sean atraídos hacia el electrodo 34 cargado positivamente allí dentro, liberando así las moléculas de oxígeno en el electrodo. También se puede formar H<sub>2</sub> en el recipiente de reacción 14.

55 El tubo capilar 16 que puede tener propiedades de flujo unidireccional es necesario que permita la transferencia de electrones y mantenga el oxígeno liberado en el recipiente de reacción 14 lejos del recipiente de reacción 12 para evitar la recombinación con carbono y/o hidrógeno allí. La limitada dimensión del tubo capilar 16 sirve también para reducir la transferencia de conducción de calor de modo que se pueden mantener diferentes condiciones de temperatura en los recipientes de reacción 12 y 14 para mejorar y facilitar las diferentes reacciones que se producen en el mismo y ahorrar costes de energía. Estando separados por el capilar que separa los dos recipientes de reacción cuando son producidos (ionizados), los iones cargados positivamente (carbono e hidrógeno)

pueden interactuar consigo mismos/con los demás y producir así los productos deseados (hidrocarburos) en el recipiente de reacción 12 .

La alta presión (> 5,1 atm) mantiene además los reactivos en la fase líquida y aumenta así la concentración de iones producidos de manera que se puede usar un equipo más pequeño para generar más producto del posible en la fase gaseosa.

Es necesario que el tubo capilar 16 permita la transferencia de electrones que ionizan los átomos componentes de manera que puedan interactuar para formar los nuevos productos deseados. Al estar separados donde son producidos (ionizados), los iones cargados positivamente (carbono e hidrógeno) sólo pueden interactuar consigo mismos y así producir los productos deseados (hidrocarburos) mientras que los iones negativos (oxígeno) son separados de éstos y sólo pueden combinarse consigo mismos para formar moléculas de oxígeno. Éstos sólo pueden ser liberados en los electrodos donde termina la transferencia final de electrones.

Por medio de un diferencial de presión, el líquido electrolítico del recipiente de reacción 12 pasa a un recipiente de expansión 48. El recipiente de expansión 48 está adaptado para separar hidrocarburos 50 (normalmente metano formado en el recipiente de reacción 12), carbono 52 y una corriente 54 que contiene CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO. Puede haber varios medios de separación pero el más preferible y probable será la licuación o gasificación a diferentes temperaturas y presiones de cada producto. La corriente 54 que contiene CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO se puede reciclar al recipiente de reacción 12 que contiene el electrodo negativo 32, para aumentar el rendimiento del proceso.

Por medio de un diferencial de presión, el líquido electrolítico del recipiente de reacción 14 pasa a un recipiente 56. El recipiente 56 está adaptado para separar el oxígeno 58 y una corriente 60 que contiene H<sub>2</sub>O y posiblemente H<sub>2</sub>. La separación se puede conseguir utilizando una centrífuga o parámetros de cambio de fase diferenciales. La corriente 60 que contiene H<sub>2</sub>O y posiblemente H<sub>2</sub> se puede reciclar al recipiente de reacción 12 que contiene el electrodo negativo 32, para aumentar el rendimiento del proceso.

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$$

La invención no se limita a la realización o realizaciones ilustradas en los dibujos. Por consiguiente, debe entenderse que cuando las características mencionadas en las reivindicaciones adjuntas están seguidas de signos de referencia, dichos signos se incluyen únicamente con el propósito de mejorar la inteligibilidad de las reivindicaciones y no limitan en modo alguno el alcance de las reivindicaciones.

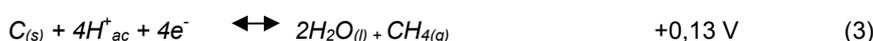
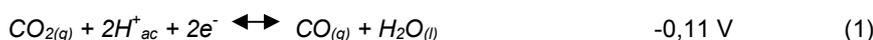
La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos:

### Ejemplo 1

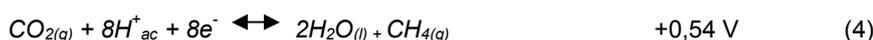
#### 1. Cálculos

##### 1.1 Electroquímica

Reacciones de reducción (CO<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub>)



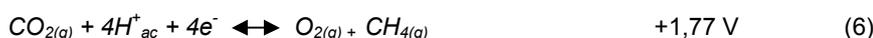
Reacción neta intermedia de reducción



Reacción intermedia de oxidación



Reacción redox neta



Según estas reacciones, la diferencia de potencial necesaria para poder producir metano a partir de dióxido de carbono en condiciones normales (temperatura ambiente, presión atmosférica) es 1,77 V. El comportamiento electroquímico no fue bien entendido en las condiciones investigadas, en parte debido a la limitada investigación en estas condiciones. Será necesaria una investigación adicional para mejorar la planificación experimental.

#### 1.2 Cantidades estequiométricas

Las cantidades estequiométricas de cada reactivo se calcularon teniendo en cuenta la densidad de cada reactivo en las condiciones especificadas. Se utilizó agua destilada para todos los experimentos.

La densidad del agua se calculó haciendo uso de las ecuaciones (1) y (2) que calculan la densidad considerando cambios de temperatura y presión, respectivamente.

$$\rho_{nueva} = \frac{\rho_{anterior}}{[1 + \beta(T_{nueva} - T_{anterior})]} \quad (1)$$

Donde  $\beta$  es el coeficiente volumétrico de expansión de la temperatura ( $m^3/m^3 \cdot ^\circ C$ ),  $T$  es la temperatura en  $^\circ C$  y  $\rho$  es la densidad en  $kg/m^3$ .

$$\rho_{nueva} = \frac{\rho_{anterior}}{[1 - \frac{(P_{nueva} - P_{anterior})}{E}]} \quad (2)$$

Donde  $P$  es la presión en  $N/m^2$  (Pa),  $E$  es el módulo volumétrico de la elasticidad del fluido ( $N/m^2$ ) y  $\rho$  es la densidad en  $kg/m^3$ .

Las densidades molares se calculan según la ecuación (3)

$$v = \frac{\rho}{1.000 \times M} \quad (3)$$

Donde  $v$  es la densidad molar en  $cm^3/mol$ ,  $\rho$  es la densidad en  $kg/m^3$  y  $M$  es la masa molar en  $g/mol$ .

Las cantidades de cada reactivo se informan junto con las condiciones operativas en las secciones apropiadas.

### 1.3 Punto Supercrítico

Para la mezcla estequiométrica de agua y dióxido de carbono, el punto crítico de la mezcla puede estimarse mediante las ecuaciones (4) y (5). Estas estimaciones se resumen en la Tabla 1.

$$T_{c, mezcla} = \frac{n_{CO_2}}{n_{tot}} \times T_{c, CO_2} + \frac{n_{H_2O}}{n_{tot}} \times T_{c, H_2O} \quad (4)$$

$$P_{c, mezcla} = \frac{n_{CO_2}}{n_{tot}} \times P_{c, CO_2} + \frac{n_{H_2O}}{n_{tot}} \times P_{c, H_2O} \quad (5)$$

Tabla 1: El punto supercrítico resulta de usar las ecuaciones (4) y (5)

	Peso molecular, M (g/mol)	Temperatura crítica, $T_c$ ( $^\circ C$ )	Presión crítica, $P_c$ (bar)
CO <sub>2</sub>	44,01	31,1	73,7
H <sub>2</sub> O	18,02	374,3	221,0
Mezcla	80,05	185,6	154,7

### 1.4 Dióxido de carbono

Las Figuras 2 y 3 muestran las condiciones de equilibrio bajo las cuales se realizaron los experimentos.

En la Figura 2, "A" muestra condiciones supercríticas, "B" muestra las condiciones del Ejemplo 1A, y "C" muestra las condiciones de los

#### Ejemplos 1A - Prueba de dos cámaras con tubo capilar

Un sistema de reactor de dos cámaras conectado con un tubo capilar como se ilustra en el dibujo fue configurado y se hizo funcionar con una tensión eléctrica de -6v y una corriente eléctrica de aproximadamente 120 mA durante 440 minutos. Las condiciones de ensayo para el Ejemplo 1A se muestran en la Tabla 1 a continuación. Ambos reactores

12 y 14 se hicieron funcionar a temperatura ambiente (25 °C).

Tabla 1

Condiciones del ensayo de dos cámaras				
Condiciones operativas	Reactivo	% en volumen	Volumen (ml)	
P (bar)	65	CO <sub>2</sub>	84 %	33,5
T (°C)	25	H <sub>2</sub> O	16 %	6,5

5 Se produjeron cantidades detectables de metano en el reactor 12. Los resultados generados por el cromatógrafo de gases se muestran en la Figura 4.

El cromatógrafo, se muestran los siguientes componentes:

Aire: tiempo de retención 2,27, anchura 7,20, área 8354522,0, resultado 20,9

Metano: tiempo de retención 4,76, anchura 9,60, área 116449,8, resultado 0,3

CO<sub>2</sub>: tiempo de retención 7,43, anchura 24,00, área 31502188,0, resultado 78,8

10 Estos resultados no deben interpretarse de manera cuantitativa, debido al pequeño volumen de muestra analizado. Algunos resultados de la reacción fueron el precipitado de carbono observado en el cátodo y la coloración del electrolito catódico. El ánodo permaneció no afectado, pero también era visible una ligera coloración del electrolito.

15 Las condiciones de ensayo para los Ejemplos 1B-1I se proporcionan en la Tabla 2 siguiente. En cada caso, el reactor 14 se hizo funcionar a temperatura ambiente (22 °C). Las temperaturas mostradas en la Tabla 2 es la temperatura del reactor 12.

Se utilizaron las siguientes condiciones para la detección de metano en muestras gaseosas:

Cromatógrafo de gases:	HP 5890A
Columna:	60/80 Carboxen-1000, 15' (15 pies, 38,10 cm) x 1/8"(1/8 de pulgada, 0,3175 cm) SS (2,1 mm de DI)
20 Temperatura del horno:	de 45 °C (5,5 min) hasta 200 °C a 10 °C/min
Temperatura del inyector:	80 °C
Detector:	TCD
Temperatura del detector:	250 °C
Volumen de inyección:	0,3 -1,0 ml
25 Tiempos de retención:	1. Oxígeno: 5,00 min 2. Nitrógeno: 5,49 min 3. Monóxido de carbono: 7,37 min 4. Metano: 13,27 min 5. Dióxido de carbono: 17,47 min

30 El metano se produjo en las siguientes condiciones.

Tabla 2

Experimento	1B	1C	1D	1E
Temperatura [°C]	22	22	80-120	22
Presión [bar]	40	10	80-110	65-80
Electrolito	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 M	KHCO <sub>3</sub> 0,1 M	KHCO <sub>3</sub> 0,1 M	KHCO <sub>3</sub> 0,5 M
CH <sub>4</sub>	Sí	Sí	Sí	Sí

Experimento	1F	1G	1H	1I
Temperatura [°C]	22	22	80-120	22
Presión [bar]	40	10	80-110	65-80
Electrolito	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 M	KHCO <sub>3</sub> 0,1 M	KHCO <sub>3</sub> 0,1 M	KHCO <sub>3</sub> 0,5 M
CH <sub>4</sub>	Sí	Sí	Sí	Sí

Ejemplo 1J - Ensayo de trabajo en condiciones de baja temperatura

El mismo sistema de configuración que se usó para el Ejemplo 1A también se usó a temperaturas comparativamente bajas, al enfriar el reactor 12 hasta aproximadamente 7 °C. El reactor 14 estaba a temperatura ambiente (22 °C). Las condiciones de ensayo se resumen en la Tabla 3 siguiente:

5 Tabla 3

Condiciones de ensayo a baja temperatura				
Condiciones operativas		Reactivo	% en volumen	Volumen (ml)
P (bar)	140	CO <sub>2</sub>	56 %	22,3
T (°C)	7	H <sub>2</sub> O	44 %	17,7

No se produjo ningún metano detectable a 140 bar y 7 °C, pero se pudo detectar algo de metano a presiones más bajas (65 bar) a esta temperatura. Tras la inspección, se halló que ambos electrodos estaban limpios y el electrolito de ambos reactores estaba transparente.

10 Conclusiones

A partir de lo que se observó, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las cantidades detectables de metano se podrían producir usando la configuración de dos cámaras conectadas por un tubo capilar.
- Las cantidades detectables de metano se podrían producir haciendo funcionar los reactores 12 y 14 a la misma presión interna y a diferentes temperaturas.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de hidrocarburos a partir de dióxido de carbono y agua incluye las etapas de:
- proporcionar un primer recipiente de reacción (14) que contiene un electrodo positivo (34) y un medio electrolítico líquido que comprende agua y material ionizante;
  - proporcionar un segundo recipiente de reacción (12) que contiene un electrodo negativo (32) y un medio electrolítico líquido que comprende una mezcla de agua y dióxido de carbono;
  - conectar los recipientes de reacción primero y segundo (12, 14) con un medio de conexión definido por uno o más tubo o tubos (16) que contienen un medio electrolítico líquido;
  - aplicar una corriente eléctrica continua al electrodo positivo (34) y al electrodo negativo (32) para:
    - formar hidrocarburos, tal como metano, en el electrodo negativo (32) en el recipiente de reacción (12); y
    - formar oxígeno en el electrodo positivo (34) en el recipiente de reacción (14);
- en donde los recipientes de reacción (12) y (14) se hacen funcionar a una presión superior a 5,2 bar (5,1 atm) y a diferentes temperaturas, haciéndose funcionar el primer recipiente de reacción (14) a una temperatura de 20 °C a 30 °C, y haciéndose funcionar el segundo recipiente de reacción (12) a una temperatura de 50 °C a 200 °C.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde los recipientes de reacción (12) y (14) se hacen funcionar a la misma presión interna.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el medio de conexión incluye una membrana que permite el paso de electrones a su través, y posiblemente algunos iones, pero no átomos.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el medio de conexión está provisto de medios de tope, tal como una válvula o válvulas.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los medios electrolíticos de los recipientes de reacción primero y segundo, (12, 14), se mantienen en estado líquido al hacer funcionar los recipientes (12) y (14) y en condiciones de presión y temperatura adecuadas.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los recipientes de reacción primero y segundo (12, 14) se hacen funcionar a una presión superior a 5,2 bar (5,1 atm) a 1.013 bar (1.000 atm), preferiblemente de 10,1 bar (10 atm) a 405 bar (400 atm), más preferiblemente de 10,1 bar (10 atm) a 203 bar (200 atm)
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el voltaje aplicado a través del electrodo positivo (34) y del electrodo negativo (32) es de -0,5 V a -20 V, preferiblemente de -0,5 V a -10 V, más preferiblemente de -0,5 V a -6 V, más preferiblemente de -0,5 V a -3 V.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la corriente continua aplicada a través del electrodo positivo (34) y del electrodo negativo (32) es de 50 a 500 mA, preferiblemente de 100 a 200 mA.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el dióxido de carbono y el agua en el segundo recipiente de reacción (12) se mezclan a una relación volumétrica de 1:1 a 1:2 o en proporciones estequiométricas (o mayores) según la fórmula:
- $$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2.$$
10. Un aparato (10) para la producción de hidrocarburos a partir de dióxido de carbono y agua, comprendiendo el aparato:
- un primer recipiente de reacción (14), adaptado para funcionar a alta presión superior a 5,1 atm, para contener agua en la fase líquida;
  - un segundo recipiente de reacción (12), adaptado para funcionar a alta presión superior a 5,1 atm, para contener una mezcla de dióxido de carbono y agua en la fase líquida;
  - un electrodo positivo (34) situado dentro del primer recipiente de reacción (14);
  - un electrodo negativo (32) situado dentro del segundo recipiente de reacción (12);
- y
- medio de conexión, definido por uno o más tubos (16) para contener medio electrolítico líquido, conectando medios electrolíticos en los recipientes de reacción primero y segundo (14) y (12), en donde los recipientes de reacción (12, 14) pueden hacerse funcionar a diferentes temperaturas, haciéndose funcionar el primer recipiente de reacción (14) a una temperatura de 20 °C a 30 °C y haciéndose funcionar el segundo recipiente de reacción (12) a una temperatura de 50 °C a 200 °C.

11. El aparato según la reivindicación 10, en donde el medio de conexión incluye una membrana que permite el paso de electrones a su través, y posiblemente algunos iones, pero no átomos.

12. El aparato según la reivindicación 10 u 11, en donde el medio de conexión está provisto de medios de tope, tal como una válvula o válvulas.

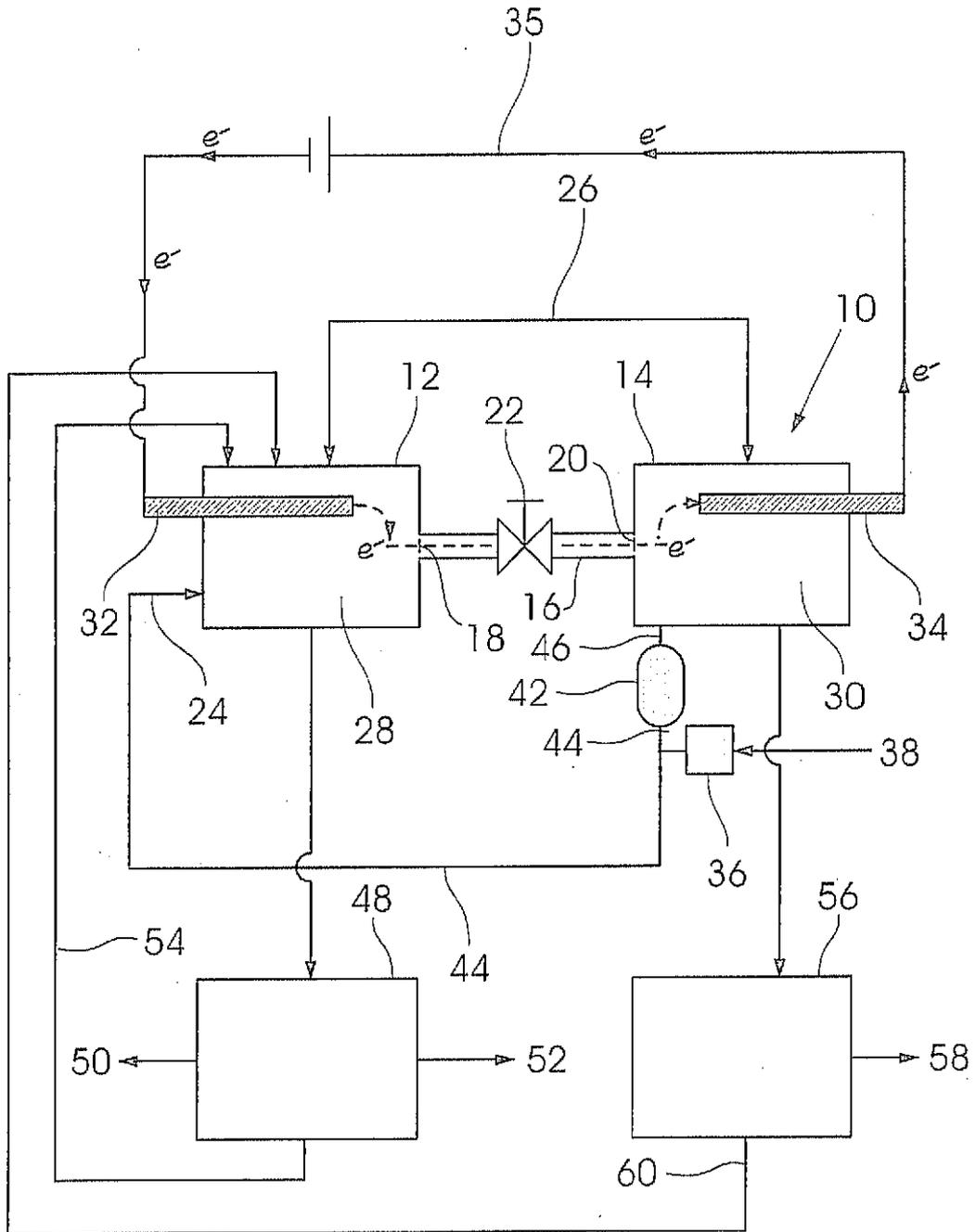


Fig. 1

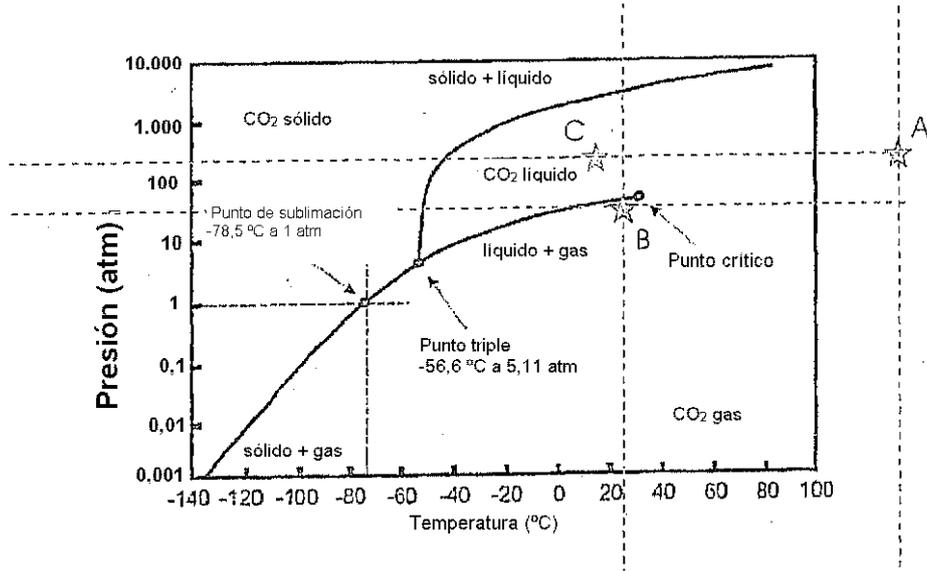


Fig. 2

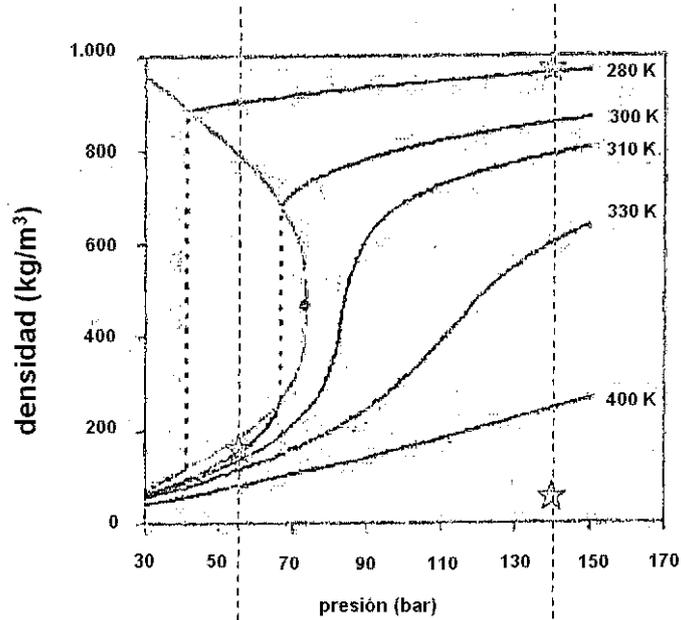


Fig. 3

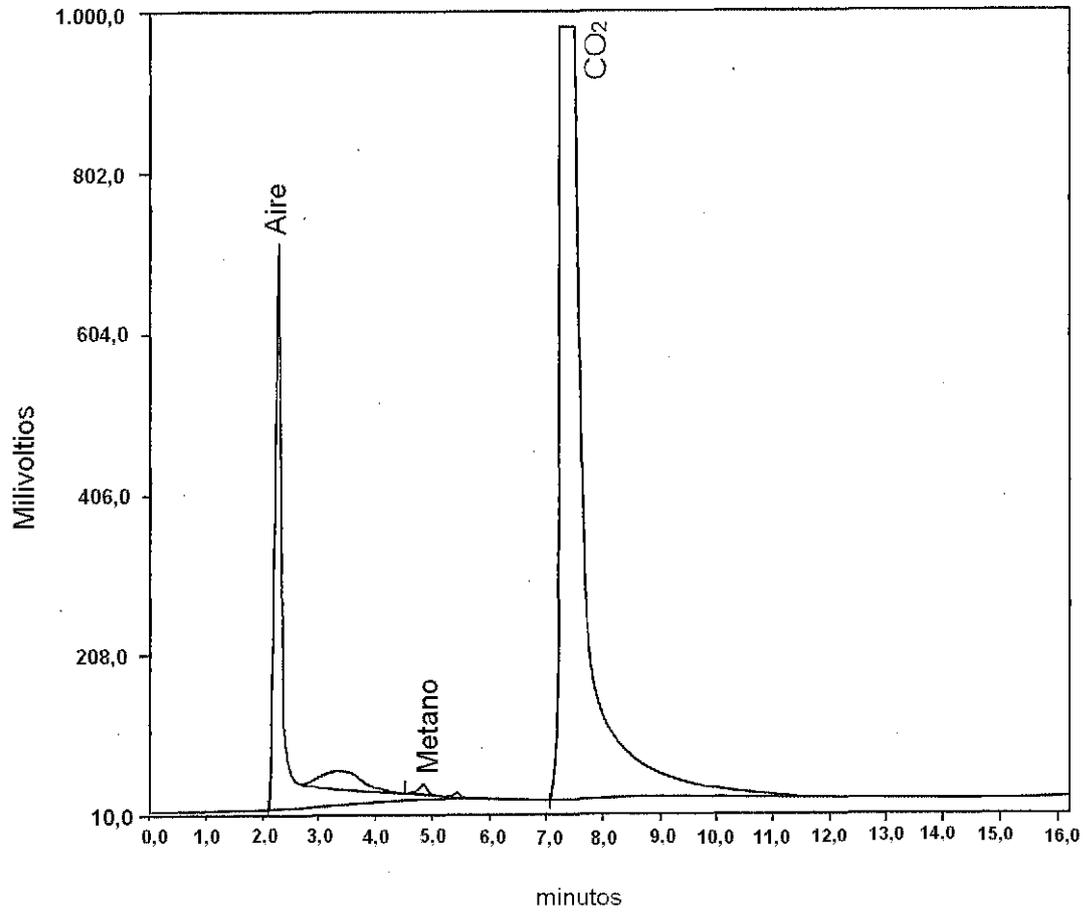


Fig. 4