

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 933**

51 Int. Cl.:

C07C 41/01	(2006.01)
C07C 43/04	(2006.01)
C07C 29/151	(2006.01)
C07C 31/04	(2006.01)
C01B 3/38	(2006.01)
C01B 3/40	(2006.01)
C07C 29/154	(2006.01)
C07C 41/09	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2008 PCT/US2008/067480**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2008 WO08157682**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2008 E 08771462 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2167451**

54 Título: **Conversión de dióxido de carbono en dimetil-éter usando el bi-reformado 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:
21.07.2017

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA
(100.0%)
3716 SOUTH HOPE STREET, SUITE 313
LOS ANGELES CA 90007-4344, US

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 625 933 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 dimetil-éter usando el bi-reformado de metano o gas natural

Antecedentes

5 Los hidrocarburos son esenciales en la vida moderna. Los hidrocarburos son usados como combustible y materia prima en diversos campos, que incluyen las industrias químicas, petroquímica, de los plásticos y cauchos. Los combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural están compuestos por hidrocarburos con relaciones variables de carbono a hidrógeno. A pesar de su amplia aplicación y demanda elevada, los combustibles sólidos tienen también limitaciones y desventajas, particularmente debido a sus reservas limitadas, combustión irreversible y contribución a la contaminación del aire (y, por tanto, al calentamiento global). Independientemente de estos
10 problemas, el uso más eficaz de las fuentes de gas natural todavía existentes es altamente deseable. Son necesarias nuevas fuentes y vías para combustibles de carbono reciclables y favorables para el medioambiente.

Una alternativa frecuentemente mencionada de combustible sin carbono es el hidrógeno y su uso en la denominada "economía del hidrógeno". El hidrógeno se cree que es ventajoso como un combustible limpio, que produce solamente agua tras su combustión. El hidrógeno libre, sin embargo, no es una fuente de energía primaria natural en
15 la tierra debido a su incompatibilidad con el oxígeno atmosférico. Debe ser generado a partir de hidrocarburos o agua, lo que es un procedimiento altamente consumidor de energía. Además, como el hidrógeno es producido a partir de hidrocarburos o carbón, cualquier ventaja reivindicada del hidrógeno como un combustible limpio está descompensada por el hecho de que su generación, principalmente mediante el reformado de gas natural, petróleo o carbón a gas de síntesis ("syn-gas" una mezcla de CO y H₂) o la generación de electricidad para la electrolisis del
20 agua no es en absoluto limpia, aparte de que el hidrógeno es difícil y costoso de manejar, transportar y distribuir. Como es extremadamente ligero, volátil y potencialmente explosivo, requiere una instalación a presión elevada. La infraestructura necesaria no existente precisa también de materiales especiales para minimizar la difusión y las pérdidas y precauciones intensivas de seguridad para evitar explosiones.

La importación continuada de gas natural desde lejos y frecuentemente difícil para acceder a los lugares necesita también su almacenamiento y transporte seguro, particularmente cuando está implicado el gas natural licuado (LNG). Esto necesita el transporte del LNG a bajas temperaturas en su líquida, exponiéndolo a graves peligros medioambientales y de seguridad. Se sugiere que una alternativa más práctica y segura para el LNG es el metanol, o el dimetil-éter (DME), que son fácilmente producidos a partir del gas natural. El metanol es el hidrocarburo oxigenado líquido más simple, difiriendo del metanol (CH₄) en un único átomo de oxígeno adicional. El metanol,
25 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. Congela a -97,6 °C, entra en ebullición a 64,6 °C y tiene una densidad de 0,791 a 20 °C.

El metanol es un líquido seguro conveniente fácilmente obtenido a partir de fuentes existentes de carbón o gas natural a través de métodos desarrollados y puestos en práctica desde los años 20. Sin embargo, estos métodos que usan la conversión (reformado) de carbón y posteriormente gas natural en syn-gas (una mezcla de H₂ y CO) son altamente consumidores de energía y producen una gran cantidad de CO₂ como subproducto. Esto es apreciablemente una desventaja económica pero representa también un grave problema medioambiental aumentando uno de los principales gases de efecto invernadero que provocan el calentamiento global.
35

El metanol no solamente representa una vía conveniente y segura para almacenar y transportar energía, sino que junto con su producto derivado dimetil-éter (DME), es un excelente combustible. El dimetil-éter se puede obtener fácilmente a partir del metanol mediante la deshidratación de metano (gas natural) con CO₂ a través de un procedimiento de bi-reformado. En un combustible particularmente eficaz para motores diésel debido a su elevado número de cetano y sus propiedades de combustión favorables. El metanol y el dimetil-éter se combinan bien en exceso con gasolina o gasóleo que van a ser usados como combustibles en motores de combustión interna o generadores de electricidad. Un uso más eficaz del metanol es en pilas de combustible, particularmente en pilas de combustible de metanol directo (DMFC), en las que el metanol es directamente oxidado con aire a dióxido de carbono y agua mientras se produce electricidad.
40 45

Inversamente a la gasolina, que es una mezcla compleja de muchos hidrocarburos diferentes y aditivos, el metanol es un único compuesto químico simple. Contiene aproximadamente la mitad de la densidad de energía que la gasolina, lo que significa que dos litros de metanol proporcionan la misma energía que un litro de gasolina. Incluso
50

aunque el contenido de energía del metanol es inferior, tiene un índice de octano superior a 100 (media del índice de octano de investigación (RON) de 107 y el índice de octano de motores (MON) de 92), lo que significa que la mezcla de combustible/aire puede ser comprimida hasta un volumen más pequeño antes de ser sometida a ignición. Esto permite que el motor funcione a una relación de compresión superior de 10-11 a 1, más eficazmente la relación de 8-9 a 1 de un motor de funcionamiento con gasolina. La eficacia es aumentada también por la superior "velocidad de llama" del metanol (oxigenaciones), lo que hace posible una combustión completa del combustible más rápida y más completa en los motores. Estos factores explican la elevada eficacia del metanol a pesar de su densidad de energía inferior a la gasolina. Además, para hacer que el metanol sea más inflamable incluso bajo las condiciones más gélidas, el metanol se mezcla con la gasolina y otros componentes volátiles o con un dispositivo para vaporizar o atomizar metanol. Por ejemplo, un combustible de automóvil eficaz comprendido por la adición de metanol a gasolina teniendo el combustible un contenido mínimo de gasolina de al menos 15% en volumen (combustible M85) es al que el motor puede ponerse en marcha fácilmente incluso en entornos de bajas temperaturas como los usados comercialmente en USA en los años 80. El combustible M20 (con 20% en volumen de metanol) también está siendo producido. Análogamente, el dimetil-éter (DME) mezclado con el gasóleo o en un uso doméstico como un sustituto del gas natural o LPG es de interés comercial. Estas mezclas no son combustibles eficaces pero conservan o sustituyen las fuentes decrecientes de gasolinas. La cantidad de metanol o dimetil-éter añadida puede ser determinada dependiendo de las condiciones y necesidades específicas.

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 retirar el calor del motor y hace posible el uso de un radiador enfriado con aire en lugar de un sistema de enfriamiento con agua más pesado. Por tanto, en comparación con un coche de funcionamiento con gasolina, un motor de funcionamiento con metanol proporciona un bloque del motor más pequeño y más ligero, unos requisitos de enfriamiento reducidos y mejores capacidades de aceleración y kilometraje. El metanol y el DME son más favorables al medioambiente que un combustible de gasolina o diésel y producen emisiones globales bajas de contaminantes para el aire como ciertos hidrocarburos, NO_x, SO₂ y partículas.

El metanol es también uno de los combustibles más seguros disponibles. En comparación con la gasolina, sus propiedades físicas y químicas reducen significativamente el riesgo de incendio. El metanol tiene volatilidad inferior y el vapor de metanol es cuatro veces más concentrado que la gasolina para que se produzca la ignición. Incluso cuando es sometido a ignición, el metanol se inflama aproximadamente cuatro veces más despacio que la gasolina, libera calor solamente a una octava parte de la combustión de gasolina y es mucho menos probable que se extienda a los materiales inflamables circundantes debido a la baja aportación de calor radiante. Se ha estimado por la entidad EPA que el cambio de gasolina a metanol reduciría la incidencia de incendios relacionados con el combustible en un 90%. El metanol se inflama con una llama incolora, pero los aditivos pueden resolver este problema. Como el metanol es completamente miscible con agua no solamente se descompone fácilmente en el medioambiente en la naturaleza, sino que en contraste con el etanol no son necesarios requisitos estrictos para mantenerlo seco y evitar la separación de fases de la gasolina.

El metanol proporciona también una alternativa atractiva y más favorable para el medio ambiente respecto al gasóleo. No produce humo, hollín ni partículas cuando se inflama, al contrario que el gasóleo, que generalmente produce partículas contaminantes durante la combustión. Produce también emisiones muy bajas de NO_x porque se inflama a una temperatura inferior al diésel. Además, tiene una presión de vapor significativamente superior en comparación con el gasóleo y la volatilidad superior permite una fácil puesta en marcha incluso con clima frío, sin producir el humo típico de la puesta en marcha en frío con un motor diésel convencional. Si se desea, pueden ser añadidos aditivos o mejoradores de la ignición como nitrato de octilo, nitrato de tetrahidrofurfurilo, peróxidos o alquil-éteres superiores para llevar el número de cetano del metanol al nivel más próximo al diésel. El metanol es usado también para la fabricación de combustibles biodiésel mediante esterificación de ácidos grasos.

Como se ha mencionado, el derivado estrechamente relacionado del metanol, que es un combustible alternativo altamente deseable es el dimetil-éter. El dimetil-éter (CH₃OCH₃), el más simple de todos los éteres, es un producto químico incoloro, no tóxico, corrosivo, no carcinógeno y favorable para el medioambiente que se usa principalmente en la actualidad como un 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 un gas bajo condiciones ambientales. El dimetil-éter, sin embargo, es fácilmente manejado en forma de un líquido y almacenado en depósitos a presión, de formar muy similar al gas de petróleo licuado (LPG). El interés del dimetil-éter como combustible alternativo consiste en su elevado número de cetano de 55 a 60, que es mucho más elevado que el del metanol y es también superior al número de cetano de 40 a 55 para los combustibles diésel convencionales. El número de cetano indica que el dimetil-éter es eficazmente usado en motores diésel. Ventajosamente, el dimetil-éter, como el metanol es de combustión limpia y no produce partículas de hollín, humo negro o SO₂ y solamente cantidades muy bajas de NO_x y

otras emisiones incluso sin tratamiento posterior de sus gases de escape. Algunas de las propiedades físicas y químicas del DME, en comparación con el gasóleo, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Comparación de las propiedades físicas de DME y gasóleo

5

	Dimetil-éter	Gasóleo
Punto de ebullición (°C)	-24,9	180-360
Presión de vapor a 20 °C (bares)	5,1	-
Densidad del líquido a 20 °C (kg/m)	668	840 - 890
Potencia calorífica (Kcal/kg)	6.880	10.150
Número de cetano	55-60	40-55
Temperatura de autoignición (°C)	235	200-300
Límites de inflamabilidad en aire (% vol)	3-17	0,6-6,5

Actualmente, el dimetil-éter es producido mediante la deshidratación directa de metanol según la siguiente reacción:



10 Otro derivado del metanol es el carbonato de dimetilo (DMC), que puede ser obtenido convirtiendo metanol con fosgeno o mediante carbonilación oxidativa de metanol. El DMC tiene un elevado número de cetano y puede ser combinado en forma de gasóleo a una concentración hasta 10%, reduciendo la viscosidad del combustible y mejorando las emisiones.

15 El metanol y sus derivados, por ejemplo, el dimetil-éter, DMC y el combustible biodiesel (ésteres de ácido insaturados que se producen de forma natural) tienen ya un uso significativo y en expansión. Pueden ser usados, por ejemplo, como sustitutos de gasolina y gasóleo en coches que funcionan con ICE con modificaciones solo menores para los motores y sistemas de combustible existentes.

20 El metanol puede ser usado también en pilas de combustible para vehículos de pilas de combustible (FCVs), que se considera que son la mejor alternativa a los ICEs en el campo del transporte. El DME es está comenzando a ser usado también en una mezcla para el LNG y LPG en usos de combustibles domésticos e industriales. El metanol puede ser usado también en un reformador para producir hidrógeno. En un esfuerzo por abordar los problemas asociados con el almacenamiento y distribución de hidrógeno, se han hecho sugerencias de usar líquidos con elevado contenido de hidrógeno como gasolina o metanol como una fuente de hidrógeno en vehículos a través de un reformador de a bordo. Se destacó que el metanol es el más seguro de todos los materiales disponibles para esta producción de hidrógeno. Además, debido al elevado contenido de hidrógeno del metanol líquido, incluso en comparación con 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 de 80 a 90%.

30 En contraste con un sistema de almacenamiento basado en hidrógeno puro, un sistema reformador es compacto, conteniendo sobre una base en volumen más hidrógeno que incluso el hidrógeno líquido y es fácil de almacenar y manejar sin presurización. Un reformador con vapor de agua de metanol es también ventajoso por permitir un funcionamiento a temperaturas muy inferiores (250 °C a 350 °C) y por estar mejor adaptado a aplicaciones a bordo. Además, el metanol no contiene azufre, un contaminante para pilas de combustible, y no es forman óxidos de nitrógeno a partir de un reformador de metanol debido a la inferior temperatura de funcionamiento. Las materias en forma de partículas y las emisiones de NO_x son virtualmente eliminadas y las demás emisiones son mínimas. 35 Además, el metanol permite que el repostaje sea más rápido y más fácil que con un combustible de gasolina o gasóleo. Por tanto, el reformado de metanol de a bordo hace posible un suministro rápido y eficaz de hidrógeno a partir de un combustible líquido que puede ser fácilmente distribuido y almacenado en el vehículo. Hasta la fecha, el metanol es único combustible líquido que se ha demostrado a una escala práctica que es un combustible líquido

adecuado para un reformador para producir hidrógeno para ser usado en pilas de combustibles para aplicaciones de transporte.

Además del reformado a bordo, el metanol hace posible también una producción conveniente de hidrógeno en estaciones de servicio para el repostaje de vehículos con pilas de combustible de hidrógeno. Una pila de combustible, un dispositivo electroquímico que convierte energía química libre del combustible directamente en energía eléctrica, proporciona una forma altamente eficaz de producir electricidad a través de una oxidación electroquímica catalítica. Por ejemplo, el hidrógeno y el oxígeno (aire) se combinan en un dispositivo de celda electroquímica para producir agua y electricidad. El procedimiento es limpio, siendo el agua el único subproducto. Sin embargo, como el propio nitrógeno debe ser producido en primer lugar en un procedimiento que consume energía, mediante electrolisis o a partir de una fuente de hidrocarburos (combustible fósil) con un reformador, las pilas de combustible de hidrógeno son todavía necesariamente limitadas en su utilidad.

Se ha desarrollado un sistema para producir hidrógeno de pureza elevada mediante reformado de vapor de metanol con un catalizador altamente activo, que permite un funcionamiento a una temperatura relativamente baja (240 °C a 290 °C) y hace posible la flexibilidad en funcionamiento así como rápida puesta en marcha y parada. Estas unidades de metanol a hidrógeno (MTH), que varían en la gama de una capacidad de producción de 50 a 4.000 m³ de H₂ por hora, son ya usadas en diversas industrias, incluidas las industrias electrónica, del vidrio, cerámica y de tratamiento de alimentos y proporcionan una excelente fiabilidad, periodo de vida prolongado y mantenimiento mínimo. Como se describió anteriormente, funcionando a una temperatura relativamente baja, el procedimiento MTH tiene una ventaja clara sobre el reformado de gas natural y otros hidrocarburos que debe ser realizado por encima de 600 °C, porque es necesaria 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 el reformado del vapor, la oxidación parcial de metanol, usando nuevos sistemas de catalizadores. El reformado con vapor de agua oxidativo produce hidrógeno de pureza elevada con cantidades nulas o residuales de CO, a una conversión de metanol elevada y temperaturas bajas de 230 °C. Tiene la ventaja de ser, contrariamente al reformado con vapor de agua, una reacción exotérmica y, por lo tanto, que minimiza el consumo de energía. Hay también un reformado autotérmico de metanol, que combina el reformado con vapor de agua y una oxidación parcial de metanol en una relación específica y que aborda cualquier inconveniente de una reacción exotérmica produciendo solamente una energía suficiente para su autosostenimiento. El reformado autotérmico no es exotérmico ni endotérmico y no requiere calentamiento externo una vez que se alcanza la temperatura de reacción. A pesar de las posibilidades anteriormente mencionadas, las pilas de combustible de hidrógeno usan hidrógeno altamente volátil e inflamable o sistemas reformadores.

La patente de EE.UU. n° 5.599.638 describe una pila de combustible de metanol directa y simple (DMFC) para abordar las desventajas de las pilas de combustible de hidrógeno. Contrariamente a una pila de combustible de hidrógeno, la DMFC no depende de la generación de hidrógeno mediante procedimientos electrolisis de agua o reformado de gas natural o hidrocarburos. La DMFC es también más económica porque el metanol, como un combustible líquido, no requiere enfriamiento a temperaturas ambientes o una infraestructura a presión elevada costosa y puede ser usado con las unidades de almacenamiento y suministro existentes, contrariamente al combustible de hidrógeno, cuyo almacenamiento y distribución requiere una infraestructura nueva. Además, el metanol tiene una densidad de energía volumétrica teórica relativamente elevada en comparación con otros sistemas como las baterías convencionales y las pilas de combustible H₂-PEM (PEM: membrana de intercambio de protones). Esto es de gran importancia para pequeñas aplicaciones portátiles (teléfonos celulares, ordenadores portátiles, etc.), para los que se desea un tamaño y peso pequeños para la unidad energía.

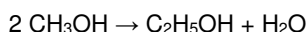
La DMFC ofrece numerosas ventajas en diversos sectores, incluido el sector del transporte. Al eliminar la necesidad de un reformador con vapor de agua de metanol, la DMFC reduce significativamente el coste, complejidad y peso del vehículo y mejora la economía del combustible. Un sistema de DMFC es también comparable en su simplicidad con una pila de combustible de hidrógeno directo, sin los problemas engorrosos del almacenamiento de hidrógeno a bordo o los reformadores productores de hidrógeno. Como solamente se emiten agua y CO₂, se eliminan las emisiones de otros contaminantes (por ejemplo, NO_x, materia en forma de partículas, SO₂, etc.). Los vehículos de pilas de combustible de metanol directo se espera que tengan emisiones bajas (ZEV), y el uso de vehículos de pilas de combustible de metanol eliminará grandemente contaminantes del aire de los vehículos a largo plazo. Además, al contrario que los vehículos de motores de combustión interna, el perfil de emisión se espera que permanezca casi inalterado a lo largo del tiempo. Se han desarrollado nuevas membranas de pilas de combustible basadas en materiales de hidrocarburos o hidrofluorcarburos con un coste reducido y características cruzadas que permiten una eficacia a temperatura ambiente de aproximadamente 34%.

5 El metanol y el dimetil-éter proporcionan un cierto número de ventajas importantes en cuanto al transporte de combustibles. Contrariamente al hidrógeno, el almacenamiento de metanol no requiere procedimientos intensivos en cuanto a energía para la presurización o licuación. Como es líquido a temperatura ambiente, puede ser fácilmente manejado, distribuido y transportado en vehículos. Puede actuar como un portador de hidrógeno ideal para vehículos con pilas de combustible a través de reformadores de metanol a bordo o puede ser usado directamente en vehículos de DMFC. El dimetil-éter, aunque es gaseoso a temperatura ambiente, puede ser fácilmente almacenado bajo presión moderada y usado eficazmente en mezcla con gasóleos y gas natural licuado (LNG), o usado en mezclas de gases residenciales.

10 El metanol es también un combustible líquido atractivo para aplicaciones estáticas. Por ejemplo, el metanol puede ser usado directamente como combustible en turbinas de gas para generar energía eléctrica. Las turbinas de gas normalmente usan gas natural o fracciones ligeras de destilado de petróleo como combustible. En comparación con estos combustibles, el metanol puede conseguir una producción de energía superior y emisiones de NO_x inferiores debido a su temperatura de inflamación inferior. Como el metanol no contiene azufre, se eliminan también las emisiones de SO₂. El funcionamiento con metanol ofrece la misma flexibilidad que los combustibles de gas natural y destilados y se puede realizar con las turbinas existentes, originalmente diseñadas para combustibles de gas natural u otros fósiles, después de una modificación relativamente sencilla. El metanol es también un combustible atractivo ya que el metanol con calidad de combustible, con un coste de producción inferior que el metanol con calidad de pureza química superior, puede ser usado en turbinas. Como el tamaño y el peso de una pila de combustible es de menor importancia en aplicaciones estáticas que en aplicaciones móviles, pueden ser usadas también diversas pilas de combustible distintas de las pilas de combustible de PEM y DMFC, como pilas de combustible de ácido fosfórico, carbonato fundido y óxidos sólidos (PAFC, MCFC y SOFC, respectivamente).

25 Además del uso como combustibles, el metanol, dimetil-éter y productos químicos derivados tienen aplicaciones significativas en la industria química. Actualmente, el metanol es una de las materias primas más importantes en la industria química. La mayoría de los aproximadamente 35 millones de toneladas del metanol producido anualmente se usa para fabricar una amplia diversidad de productos químicos y materiales, que incluyen productos químicos básicos como formaldehído, ácido acético (aunque este está crecientemente desfasado por razones medioambientales), así como diversos polímeros, pinturas, adhesivos, materiales de construcción y otros. A nivel mundial, el metanol se usa para producir formaldehído (38%), metil-terc-butil-éter (MTBE, 20%) y ácido acético (11%). El metanol es también una materia prima para clorometanos, metilaminas, metacrilato de metilo y tereftalato de dimetilo, entre otros. Estos intermedios químicos son seguidamente tratados para fabricar productos como pinturas, resinas, antiadhesivos, anticongelantes y plásticos. El formaldehído producido en grandes cantidades a partir de metanol, es usado principalmente para preparar resinas fenol-, urea- y melamina-formaldehído y poliacetel así como butanodiol y espuma de metileno-bis(4-fenil-isocianato) MDI, que es usada como aislante en refrigeradores, puertas y en salpicaderos y paragolpes de coches. Las resinas de formaldehído se usan predominantemente como adhesivos en una amplia diversidad de aplicaciones, por ejemplo, fabricación de tableros de partículas, poli-madera y otros paneles de madera. Ejemplos de productos químicos principales derivados de metanol y materiales se recogen la Figura 1.

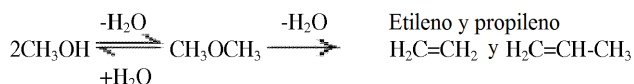
40 En la producción de productos químicos básicos, la materia prima del material en bruto constituye normalmente hasta 60-70% de los costes de fabricación. Por lo tanto, el coste de la materia prima desempeña una función económica significativa y la disponibilidad continuada es esencial. Debido a sus ventajas económicas y de disponibilidad en amplia gama, el metanol es considerado una materia prima potencial para procedimientos que utilizan actualmente materias primas más caras como etileno y propileno, para producir productos químicos que incluyen ácido acético, acetaldehído, etanol, etilenglicol, estireno y etil-benceno y diversos productos de hidrocarburos sintéticos. Por ejemplo, la conversión directa de metanol en etanol se puede conseguir usando un catalizador basado en rodio, que se ha encontrado que favorece la carbonilación reductora de metanol a acetaldehído con una selectividad próxima a 90%, y un catalizador de rutenio, que reduce además el acetaldehído a etanol. Otra forma factible de producir etanol a partir de metanol incluye la conversión de etileno seguida de hidratación según la reacción global:



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

La conversión de metanol en olefinas como etileno y propileno, también conocida como tecnología de metanol a olefina (MTO) es particularmente alentadora considerando la elevada demanda de olefinas, especialmente la

5 producción de poliolefinas y productos de hidrocarburos sintéticos. La tecnología MTO es actualmente un procedimiento dos etapas, en el que el gas natural es convertido en metanol a través syn-gas y el metanol es seguidamente transformado en una olefina. Se considera que en este procedimiento el metanol es deshidratado primero en dimetil-éter (DME) que reacciona seguidamente para formar etileno y/o propileno. Se forman también



10 Diversos catalizadores, incluidos sin limitación catalizadores de zeolita de aluminosilicatos sintéticos como ZSM-5 (una zeolita desarrollado por la empresa Mobil), tamices moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO) como SAPO34 y SAPO-17 (UOP), así como catalizadores ácido-base con soporte bifuncional como óxido wolframio sobre alúmina $\text{W}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, se ha encontrado que son activos en la conversión de metanol en etileno y propileno a una temperatura entre 250 °C y 400 °C. La naturaleza y la cantidad del producto final dependen del tipo de catalizador, tiempo de contacto y otros factores del procedimiento usado. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento, la relación en peso de propileno a etileno puede ser modificada 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 la entidad UOP and Norsk Hydro, el metanol se convierte en etileno y propileno con una selectividad de más de 80% y también en buteno, un material de partida valioso para un cierto número de productos, en aproximadamente 10%. Cuando se usa un procedimiento MTO desarrollado por la entidad Lurgi con catalizadores ZSM-5, la mayor parte del propileno se produce a rendimientos por encima de 70%. Un procedimiento desarrollado por la entidad Exxon Mobil, con catalizador ZSM-5, produce hidrocarburos en el intervalo de gasolina y/o destilado a una selectividad de más de 95%.

25 Hay también un procedimiento de metanol a gasolina (MTG), en el que se usan como catalizadores zeolitas de poro medio con una acidez considerable, por ejemplo, ZSM-5. En este procedimiento, el metanol es deshidrato primero hasta una mezcla en equilibrio de dimetil-éter, metanol y agua sobre un catalizador y esta mezcla es seguidamente convertida olefinas ligeras, principalmente etileno y propileno. Las olefinas ligeras pueden experimentar transformaciones adicionales en olefinas superiores, alcanos $\text{C}_3\text{-C}_6$ y compuestos aromáticos $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ como tolueno, xilenos y trimetilbenceno.

30 Con las reservas de petróleo y gas natural en disminución, es inevitable que los hidrocarburos sintéticos desempeñen una función principal. Por tanto, los hidrocarburos y productos químicos sintéticos basados en metanol disponibles a través de procedimientos MTG y MTO están adquiriendo una importancia creciente en la sustitución de materiales basados en petróleo y gas. Los usos citados del metanol en la Fig. 1 son solamente ilustrativos y no limitativos.

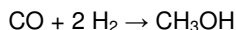
35 El metanol puede ser usado también como una fuente de proteínas unicelulares. Una proteína unicelular (SCP) se refiere a una proteína producida por un microorganismo que degrada sustratos de hidrocarburos mientras adquiere energía. El contenido de proteína depende del tipo de microorganismo, por ejemplo, bacterias, levadura, hongos, etc. La SCP tiene muchos usos, incluidos usos como alimento y alimentos para animales.

Considerando los numerosos usos del metanol y el dimetil-éter, es claramente deseable tener métodos mejorados y eficaces para su producción. Actualmente, el metanol se prepara casi exclusivamente a partir de gas de síntesis obtenido a partir de una combustión incompleta (o reformado catalítico) de combustibles fósiles, principalmente gas natural (metano) y carbón.

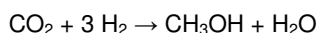
40 El metanol se puede preparar también a partir de biomasa renovable, pero esta producción de metanol implica también syn-gas y puede no ser energéticamente favorable y limitada en términos de escala. Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "biomasa" incluye cualquier tipo de material vegetal o animal, es decir, materiales producidos mediante una forma de vida, que incluye madera y residuos de madera, cultivos agrícolas y sus subproductos residuales, residuos sólidos urbanos, residuos animales, plantas acuáticas y algas. El método de transformar biomasa en metanol es similar al método de producir metanol a partir de carbón y requiere la gasificación de biomasa a syn-gas, seguido de la síntesis de metanol mediante los mismos procedimientos usados con los combustibles fósiles. El uso de biomasa presenta también otras desventajas, como una baja densidad de energía y un coste elevado de la recogida y transporte de la biomasa voluminosa. Aunque las recientes mejoras que implican el uso de "biocrudo", el líquido negro obtenido a partir de la pirólisis rápida de biomasa, son algo alentadoras, es necesario un mayor desarrollo para una aplicación comercial del biocrudo.

ES 2 625 933 T3

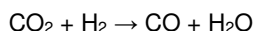
Los métodos actualmente existentes para producir metanol incluyen el syn-gas. El syn-gas es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono y produce metanol sobre un catalizador heterogéneo según las siguientes reacciones:



5 $\Delta H_{298\text{K}} = -21,7 \text{ kcal/mol}$



$\Delta H_{298\text{K}} = -9,8 \text{ kcal/mol}$



$\Delta H_{298\text{K}} = 11,9 \text{ kcal/mol}$

- 10 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 lugar a una disminución del volumen. La conversión del metanol está favorecida por el aumento de la presión y la disminución de la temperatura según el principio de Le Chatelier. La tercera ecuación describe la reacción de desplazamiento gaseoso de agua inversa endotérmica (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 la primera y la tercera reacciones. Cada una de estas reacciones es reversible y, por lo tanto, está limitada por un equilibrio termodinámico bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, temperatura, presión y composición del syn-gas.
- 15

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

20

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

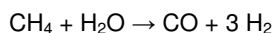
De forma ideal, S debe ser igual o ligeramente por encima de 2. Un valor por encima de 2 indica hidrógeno en exceso, mientras que un valor por debajo de 2 indica una deficiencia relativa de hidrógeno. El reformado de la materia prima que tiene una relación H/C superior, como propano, butano o naftas, conduce a valores de S en las proximidades de 2, ideales para la conversión a metanol. Cuando se usa carbón, sin embargo, es necesario un tratamiento adicional para obtener un valor óptimo de S. El gas de síntesis a partir de carbón requiere un tratamiento para evitar la formación de subproductos no deseados.

25

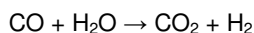
La tecnología más ampliamente usada para producir syn-gas para la síntesis de metanol es el reformado con vapor de agua. En este procedimiento, el gas natural (en el que el metano es el componente principal) se hace reaccionar en una reacción altamente endotérmica con vapor de agua sobre un catalizador, normalmente basado en níquel, a una temperatura de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1.000 °C y una presión de aproximadamente 20 atm a 30 atm para formar CO y H₂O. Una parte del CO formado reacciona consecuentemente con el vapor de agua en la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) para producir más H₂ y también CO₂. El gas obtenido es por tanto una mezcla de H₂, CO y CO₂ en diversas concentraciones dependiendo de las condiciones de la reacción como la temperatura, presión y relación de H₂O/CH₄ según las siguientes reacciones:

30

35



$\Delta H_{298\text{K}} = 49,1 \text{ kcal/mol}$



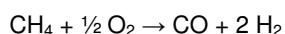
40 $\Delta H_{298\text{K}} = -9,8 \text{ kcal/mol}$

Como el procedimiento de reformado con vapor de agua y metano global es altamente exotérmico, se debe

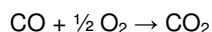
5 suministrar calor al sistema mediante la combustión de una parte del gas natural usado como materia prima. El número estequiométrico S obtenido mediante el reformado con vapor de agua de metano es de aproximadamente 3, mucho mayor que el valor deseado de 2. Esto se puede corregir generalmente mediante la adición de CO₂ al gas de salida del reformador con vapor de agua o el uso de hidrógeno en exceso en algún otro procedimiento como la síntesis de amoníaco. Sin embargo, el gas natural es todavía la materia prima preferida para la producción de metanol porque ofrece un elevado contenido de hidrógeno y, adicionalmente, el consumo de energía, inversión de capital y costes de funcionamiento más bajos. El gas natural contiene también impurezas menores como azufre, compuestos halogenados y metales que pueden envenenar los catalizadores usados en el procedimiento.

10 Los procedimientos existentes emplean invariablemente catalizadores basados en cobre extremadamente activos y selectivos, que difieran solamente en el diseño del reactor y la disposición del catalizador. Como solamente una parte del syn-gas es convertido en metanol después de pasar sobre el catalizador, el syn-gas restante es reciclado después de la separación de metanol y agua. Hay también un procedimiento en fase líquida más recientemente desarrollado para la producción de metanol, durante el cual se hace burbujear el syn-gas en la mezcla de reacción. Aunque los procedimientos existentes tienen una selectividad de más de 99% y una eficacia de energía por encima de 70%, el metanol en bruto que sale del reactor contiene todavía agua y otras impurezas, como gases disueltos (por ejemplo, metano, CO y CO₂), dimetil-éter, formiato de metilo, acetona, alcoholes superiores (etanol, propanol o butanol) e hidrocarburos de cadena larga. A escala comercial, el metanol está disponible tres grados de pureza: grado de combustible, grado "A", generalmente usado como disolvente y grado "AA" o químico. El grado químico tiene la pureza más elevada con un contenido de metanol que sobrepasa 99,85% y es el patrón generalmente observado en la industria para la producción de metanol. La generación de syn-gas y las etapas de purificación son críticas para los procedimientos existentes y el resultado final dependerá ampliamente de la naturaleza y la pureza de la materia prima. Para conseguir el nivel conseguido de pureza, el metanol producido mediante los procedimientos existentes es purificado habitualmente mediante una destilación suficiente. Otra desventaja importante del procedimiento existente para producir metanol a través de syn-gas es el requisito de energía de la primera etapa de reformado con vapor de agua altamente exotérmica. El procedimiento es también ineficaz porque implica la transformación de metano en una reacción oxidativa en CO (y algo de CO₂), que a su vez puede ser reducido a metanol.

30 Otra forma de producir syn-gas a partir de metano es a través de la reacción de oxidación parcial con oxígeno insuficiente, que se puede realizar con o sin un catalizador. Esta reacción es exotérmica y se realiza a una temperatura elevada de aproximadamente 1.200 °C a aproximadamente 1.500 °C. El problema con la oxidación parcial es que los productos, CO y H₂, son fácilmente oxidados de forma adicional para formar CO₂ no deseado y agua en reacciones altamente exotérmicas que conducen a valores de S normalmente bastante por debajo de 2 y contribuyendo al calentamiento global inducido por CO₂. Las siguientes reacciones son ilustrativas del procedimiento.



$$\Delta H_{298\text{K}} = -8.6 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_{298\text{K}} = -67.6 \text{ kcal/mol}$$

40 Para producir syn-gas sin consumir o producir demasiado calor, las instalaciones modernas habitualmente están combinando una oxidación parcial exotérmica con un reformado con vapor de agua endotérmico con el fin de tener una reacción global termodinámicamente neutra mientras se obtiene un syn-gas con una composición adecuada para la síntesis de metanol (S cercano a 2). En este procedimiento, denominado reformado exotérmico, el calor producido por la oxidación parcial exotérmica es consumido por la reacción de reformado por vapor de agua endotérmica. La oxidación parcial y el reformado por vapor de agua se pueden realizar de forma separada o simultánea en el mismo reactor haciendo reaccionar metano con una mezcla de vapor de agua y oxígeno. Sin embargo, el procedimiento como se ha mencionado produce grandes cantidades de CO₂ que necesitan un proceso de captura costoso o la evacuación a la atmósfera. Cualquier combustible que contiene carbono o un producto de hidrocarburo sintético derivado cuando es usado de forma oxidativa da lugar a la formación de dióxido de carbono y, por tanto, no es renovable a escala del tiempo humano. Hay una necesidad esencial de preparar combustibles de carbono renovables y, por tanto, también neutros para el medioambiente para minimizar su efecto perjudicial sobre el calentamiento global.

La conversión selectiva y el reciclado de dióxido de carbono en metanol sin generar subproductos no deseados es por tanto un reto principal y un objetivo práctico muy deseado. Hay una gran necesidad de producir de forma eficaz y económica metanol a partir de dióxido de carbono con una selectividad y rendimiento de conversión elevados.

5 El documento WO 2007/014487 se refiere a un procedimiento para la coproducción de metanol y dimetil-éter a partir de syn-gas que contiene nitrógeno.

El documento WO 2006/113294 se refiere a un método para producir metanol a partir de una fuente de metano oxidando metano bajo condiciones suficientes a una mezcla de metanol y formaldehído mientras se minimiza la formación de ácido fórmico y dióxido de carbono.

El documento US 2002/098132 se refiere a una instalación de metanol para preparar hidrógeno y metanol.

10 El documento WO 2006/045744 se refiere a un procedimiento para vapor de agua y/o CO.

El documento EP 1403215 se refiere a un procedimiento y aparato para la preparación de gas de síntesis.

El documento WO 95/06000 se refiere a un procedimiento para producir un gas de síntesis a partir de dióxido de carbono.

Sumario de la Invención

15 La invención proporciona seguidamente nuevos métodos para convertir metano y dióxido de carbono y agua en dimetil-éter sin liberación de dióxido de carbono a la atmósfera, sin formación de subproductos o el uso hidrógeno para producir agua.

20 El método comprende combinar metano, agua y dióxido de carbono bajo condiciones de reacción suficientes para formar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, hacer reaccionar el hidrógeno y el dióxido de carbono en la mezcla para formar metanol y vapor de agua; separar parte o la totalidad del vapor de agua producido durante la reacción de hidrógeno y monóxido de carbono y hacer reaccionar, en presencia del vapor de agua, del que al menos parte es reciclado después de ser separado, metano y dióxido de carbono bajo condiciones de reacción suficientes para formar dimetil-éter.

25 La invención proporciona un método para formar dimetil-éter, combinando una mezcla de metano, agua y dióxido de carbono bajo condiciones de reacción suficientes para formar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, hacer reaccionar la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono bajo condiciones suficientes para formar metanol, deshidratar el metanol sobre un catalizador y hacer reaccionar el agua producida durante la deshidratación con metano y dióxido de carbono bajo condiciones de reacción suficientes para formar dimetil-éter. La relación en moles de metano, agua y dióxido de carbono es de 3:2:1. Después de reciclar el agua, la relación de metano a dióxido de carbono para producir dimetil-éter es de aproximadamente 3:1.

30

El metanol es deshidratado a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 200 °C sobre sílice seca o una resina de ácido perfluoroalcanosulfónico polímero. En una realización específica, el catalizador Nafion-H

Breve descripción de los dibujos

35 Las características y ventajas de la invención resultarán más evidentes al examinar la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas y los dibujos que se acompañan, en los cuales:

La Fig. 1 muestra ejemplos conocidos de productos y materiales químicos derivados de metanol.

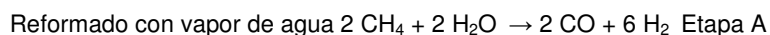
Descripción detallada de las realizaciones preferidas

40 La invención se refiere a procedimientos para la conversión de dióxido de carbono a partir de cualquier fuente de dióxido de carbono, metano a partir de cualquier fuente de metano como gas natural, metano de lecho de carbón, hidrato de metano o cualesquiera otras fuentes en metanol o dimetil-éter. Estos procedimientos de conversión son denominados procedimientos de bi-reformado y utilizan una combinación específica de vapor de agua (H₂O) y reformado (CO₂) en seco de metano, practicado en dos etapas o combinados en una etapa única. El método

5 comprende hacer reaccionar metano o gas natural bajo una combinación de condiciones con vapor de agua (húmedo) y reformado en seco (CO₂) en una relación en moles específica de reactantes suficiente para formar una mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono (H₂/CO) en una relación en moles de aproximadamente 2:1, preferentemente entre 2:1 y 2,1:1 y, lo más preferentemente, aproximadamente 2,05:1; las relaciones que son
suficientes para convertir esta mezcla de H₂ y CO exclusivamente en metanol o dimetil-éter. Ventajosamente, los reactantes o mezcla de reactantes se tratan sin separación de sus componentes para convertir sustancialmente todos los reactantes en alcohol metílico o, si se desea, dimetil-éter sin la producción de subproductos. Cualesquiera productos de partida o intermedios sin reaccionar pueden ser fácilmente recuperados y reciclados.

10 El metanol y el dimetil-éter formados mediante el procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva pueden encontrar utilidad en numerosas aplicaciones ya sea solos, o tras una posterior conversión en otros compuestos. Aunque no se desean limitaciones, el metanol, dimetil-éter y sus productos derivados pueden ser usados como combustibles ICE sintéticos, combustibles diésel eficaces (que incluyen mezclar 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 15% en volumen). Aunque
15 no se desean limitaciones a otros usos, el metanol y/o dimetil-éter son convenientes para materiales del almacenamiento y transporte de energía con el fin de minimizar o eliminar las desventajas o peligros inherentes al uso y transporte de LNG o LPG. El dimetil-éter es también un gas doméstico conveniente para sustituir al gas natural. Hay también materias primas convenientes para producir olefinas (etileno, propileno, etc.), hidrocarburos sintéticos, sus productos y materiales, incluso para preparar proteínas unicelulares para el consumo humano o animal.
20

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



25 El procedimiento de bi-reformado para producir metanol se puede poner en práctica llevando a cabo las Etapas A y B separadamente. Los productos de reformado de las Etapas A y B se pueden mezclar conjuntamente antes de ser introducidos 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 relación en moles igual sobre un catalizador entre 800 °C y 1.000 °C. La etapa de reformado en seco se lleva a cabo haciendo reaccionar metano y dióxido de carbono en una relación en moles igual sobre un catalizador entre 800 °C y 850 °C.

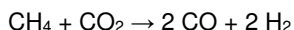
30 El procedimiento de bi-reformado de producir metanol se puede poner en práctica también combinando las dos etapas de reformado A y B en una etapa de reformado única haciendo reaccionar metano, agua y dióxido de carbono en una relación en moles de aproximadamente 3:2:1 sobre un catalizador entre 800 °C y 1.100 °C. En muchos lugares, las fuentes de gas natural contienen también una cantidad sustancial de CO₂.

35 En una realización de la invención, se usa una combinación específica con vapor de agua y reformado en seco de metano para conseguir una relación en moles de H₂O y CO de al menos 2 moles de hidrógeno para 1 mol de monóxido de carbono para la conversión en metanol. En otra realización, el metano es tratado y dióxido de carbono en una relación en moles de aproximadamente 3:2:1 con un intervalo de temperaturas de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1.100 °C, preferentemente de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 850 °C. Para permitir la conversión, se puede usar un catalizador o una combinación de catalizadores. Estos incluyen cualquier metal u óxido metálico adecuado que incluyen, sin limitación, un metal como V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, La o Sn y los correspondientes óxidos de estos metales. Los catalizadores pueden ser usados como un metal único o una combinación de un metal y un óxido metálico o una combinación de óxidos metálicos, dispuestos en un soporte adecuado como un soporte de óxido de estructura nanométrica de elevada área superficial como sílice de pirólisis o alúmina de pirólisis. A modo de ejemplo, pueden ser usados NiO, óxidos de metal-metal como Ni-V₂O₅, (M₂O₃-V₂O₅), y NiO:V₂O₅, así como óxidos mixtos como Ni₂V₂O₇ y Ni₃V₂O₈. Un experto en la técnica apreciará
40

inmediatamente que puede ser usado también un cierto número otros catalizadores de metales y óxidos metálicos y sus combinaciones. Pueden ser usados también reactores adecuados para las reacciones de conversión. Por ejemplo, se puede usar un reactor de flujo continuo bajo las condiciones de reacción apropiadas para los reactores para proceder hasta completar a presión ambiental o presión elevada.

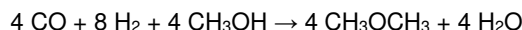
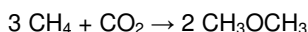
- 5 El dióxido de carbono no es capturado ni liberado a la atmósfera y el metano es completamente convertido en metanol sin producir ningún subproducto. Esto proporciona ventajas económicas y medioambientales significativas. Contrariamente al procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva, el procedimiento de tri-reformado de metano en el que una combinación sinérgica de reformado en seco, reformado por vapor de agua y oxidación parcial de metano, se llevan a cabo en una única etapa, pero produce subproductos (CO₂ y H₂O) en la etapa de oxidación.
- 10 Contrariamente al procedimiento de tri-reformado, el procedimiento de la invención proporciona una regulación, selectividad y rendimientos elevados de la conversión de dióxido de carbono en metanol sin subproductos y sin que se encuentren las dificultades ni tener las desventajas asociadas con la oxidación parcial simultánea que resulta de un dióxido de carbono en exceso no deseable y agua.

- 15 El procedimiento de bi-reformado de la invención puede ser usado para la preparación de dimetil-éter sin formación de agua como subproducto y es el caso en la deshidratación actualmente usada de metanol. Esto proporciona una ventaja adicional en comparación con el procedimiento de reformado en seco para producir metano ya que proporciona solamente una mezcla en moles 1:1 de CO y H₂ y no es adecuado sin modificaciones para la producción de dimetil-éter como se ilustra mediante la siguiente reacción

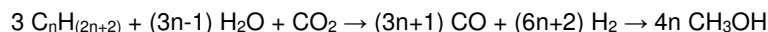


- 20 Para la producción de dimetil-éter, el agua obtenida de la deshidratación de metanol puede ser reciclada y reaccionar con dióxido de carbono y metano sin la formación de subproductos (H₂O o CO₂) en el procedimiento global. La separación de agua se puede conseguir sobre un catalizador de sílice seco adecuado o un catalizador de ácido perfluoroalcanosulfónico polímero a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 200 °C. UN ejemplo de este catalizador Nafion-H.

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



- 30 En una realización de la invención, el agua formada durante la deshidratación de metanol se hace reaccionar con CH₄ y CO₂ en una relación en moles global de aproximadamente 2:3:1 para formar dimetil-éter. Con el reciclado del agua, se forma dimetil-éter usando metano y CO₂ en una relación global de aproximadamente 3:1. El procedimiento de di-reformado de la invención puede ser aplicado también directamente a gas natural (mezcla de hidrocarburos) en sí mismo para formar metanol o dimetil-éter en una etapa separada o en una etapa única con la selección apropiada de la mezcla para obtener la relación en moles necesaria de H₂ y CO de al menos 2 moles de hidrógeno para 1 mol de monóxido de carbono, necesaria para la producción de metanol. La aplicación al gas natural se ilustra mediante la siguiente ecuación:



- 40 El procedimiento de la invención tiene ventajas significativas sobre el uso de syn-gas si se aplicara a la producción de metanol. Puede ser producir syn-gas de composiciones variables mediante una diversidad de reacciones. Generalmente es producido mediante la reacción de carbón, metano, gas natural con vapor de agua (reformado por vapor de agua). Como se menciona en la Etapa B, el syn-gas puede ser producido también mediante la reacción de CO₂ con metano y gas natural en un procedimiento denominado reformado de "CO₂" o "en seco", porque no implica vapor de agua. La mezcla gaseosa producida a partir de metano y CO₂ tiene una relación de H₂/CO cercana a 1. Por
- 45 lo tanto, la producción de metanol, debe ser añadido hidrógeno generado a partir de otras fuentes para obtener la relación en moles de aproximadamente 2:1. No hay un límite superior para esta relación en la medida en que haya un exceso de hidrógeno. Por lo tanto, la presente invención supera esta dificultad y produce una mezcla de H₂/CO con una relación en moles de aproximadamente 2 a 1, que es un requisito para la formación de metanol, lo que se

consigue usando una combinación específica con vapor de agua y reformado en seco de metano y sustancialmente la totalidad del hidrógeno convertido en metanol. Como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2006/0235088, esta etapa posterior se puede realizar, sin limitación, mediante una conversión catalítica directa o mediante una reacción que implica formiato de metilo como un intermedio.

- 5 Los procedimientos de la presente invención permiten la utilización sustancialmente completa de monóxido de carbono para formar metanol o dimetil-éter. Esto representa una nueva forma eficaz y económica de producción de metanol o dimetil-éter, así como un nuevo procedimiento eficaz para reciclar dióxido de carbono en forma de metanol o dimetil-éter, haciendo así que combustibles de carbón renovables y neutros para el medioambiente. Este procedimiento no está acompañado de formación significativa de coque, ya que la presencia de vapor de agua en el
10 procedimiento de bi-reformado retrasa la formación de coque y cualquier depósito de carbono formado todavía formado es convertido *in situ* reaccionando CO₂ para formar CO.

Los procedimientos de la invención permiten también el reciclado del agua producida a partir de la posterior deshidratación del metanol formado y no requiere el uso de agua externa.

- 15 Como se puede apreciar por un experto en la técnica, la energía requerida para los procedimientos de bi-reformado pueden proceder de cualquier fuente de energía adecuada incluidas, pero sin limitación, las instalaciones de energía por combustión de materias fósiles de energía en exceso producidas fuera de los periodos de uso pico, cualesquiera fuentes de energía alternativas, energía nuclear, etc. El procedimiento de bi-reformado de metano o gas natural y dióxido de carbono para formar dimetil-éter es un procedimiento de almacenamiento de energía y producción de combustible, pero no de producción de energía.

- 20 Puede ser usada cualquier fuente adecuada de gas natural o metano, incluidas fuentes convencionales de gas natural que puede ser producido, por ejemplo, a partir de "biogás", un resultado del material orgánico de descomposición de bacterias anaeróbicas en ausencia de oxígeno. El biogás es producido en los tractos digestivos de la mayoría de los mamíferos, organismos como termitas y microorganismos durante la digestión, así como en humedales, pantanos y ciénagas, en los que se acumulan grandes cantidades de vegetación en putrefacción. El
25 biogás está compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono en proporciones variables y contiene niveles residuales de otros elementos como sulfuro de hidrógeno (H₂S), hidrógeno y/o monóxido de carbono.

- Puede ser usada cualquier fuente adecuada de dióxido de carbono obtenido a partir de cualquier fuente disponible, como dióxido de carbono obtenido a partir de combustibles fósiles de combustión en instalaciones de energía, procedimientos de fermentación, calcinación de caliza, otras fuentes industriales o incluso la atmósfera es utilizada a
30 través de su reciclado químico que proporciona combustibles de carbono renovables aliviando el efecto perjudicial para medioambiente del CO₂ en exceso. Puede ser usada una fuente de dióxido de carbono obtenido a partir de una corriente de escape de energía de combustión de combustibles fósiles o instalación industrial o una fuente que acompaña al gas natural. Según el procedimiento de la invención, el dióxido de carbono es reciclado en lugar de ser capturado, lo que proporciona una forma de desecho del dióxido de carbono producido por el carbón u otro
35 combustible fósil de combustión en instalaciones de energía e industrias que producen grandes cantidades de dióxido de carbono.

- El procedimiento de la invención puede utilizar también una fuente de dióxido de carbono de la atmósfera. El contenido de dióxido de carbono puede ser separado y absorbido usando diversos procedimientos como se describe en la solicitud PCT publicada nº WO 2008/021700 y en la patente de EE.UU. nº 7.378.561 o puede ser reciclado
40 químicamente como se describe en las solicitudes de patente de EE.UU. publicada nº 2006/0235091 y 2007/0254969.

- Los procedimientos de la invención pueden utilizar también hidrógeno derivado de una diversidad de fuentes, que incluyen la electrolisis o escisión del agua. Una fuente de hidrógeno puede ser a partir del procedimiento de reformado por vapor de agua de gas natural que incluido, sin limitación, en combinación con la reacción de
45 desplazamiento de gas de agua.

- Los procedimientos de la invención pueden encontrar múltiples aplicaciones. Aunque no se desean limitaciones, la combinación de vapor de agua en el reformado en seco puede ser usada para el reciclado de las emisiones de CO₂ del carbón y otros combustibles fósiles que se inflaman en las instalaciones de energía. Es ventajoso también para el uso y reciclado de CO₂ de fuentes de gas natural, que contienen normalmente concentraciones sustanciales de CO₂. Esto adicionalmente es práctico, ya que de lo contrario el CO₂ tiene que ser separado para permitir un
50 tratamiento adicional del gas natural. Algunas fuentes de gas natural contienen una concentración de CO₂ de 5 a

20%. Por ejemplo, el gas natural en la plataforma Sleipner en Noruega contiene, por ejemplo, 9% de CO₂. En este caso, el CO₂ es actualmente separado y capturado por debajo del Mar del Norte en un acuífero salino profundo. Otros procedimientos de separación y captura de CO₂ están siendo puestos ya en práctica en Argelia y otros lugares, pero la captura es solamente un procedimiento de almacenamiento temporal y costoso con la liberación de grandes cantidades de CO₂ cuando se producen acontecimientos geológicos (como terremotos).

Otra aplicación de los procedimientos de la invención es el uso hidratos de metano. Los hidratos de metano están compuestos por metano atrapado por agua en estructuras de tipo jaula denominados clatratos. Los hidratos de metano podrían ser producidos usando una combinación con un procedimiento de bi-reformado en el que se añade agua en la forma de vapor de agua para que reaccione con metano. La transformación a syn-gas y adicionalmente a metanol o dimetil-éter puede hacer más económica la explotación de los hidratos de metano.

Ejemplos

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

Ejemplo 1

Una mezcla en moles adecuada de CO₂, metano (o gas natural) y vapor de agua (agua) para permitir la conversión de metano y CO₂ en un exceso de 90% se somete a reformado en una etapa única en un reactor de flujo sobre un catalizador como NiO a una temperatura de aproximadamente 800 °C a 850 °C para producir una mezcla gaseosa con una relación en moles de aproximadamente 2,5 moles de hidrógeno para un mol de monóxido de carbono. En este ejemplo, el soporte del catalizador es alúmina fundida que tiene una superficie de estructura nanométrica adecuadamente grande. El NiO en el soporte de alúmina fundida es bastante estable para el procedimiento de reformado.

Ejemplo 2

Una mezcla de metano, CO₂ y H₂O (relación en moles 3:1:2) se hace reaccionar sobre catalizador compuesto por V₂O₅/NiO soportado en sílice de pirólisis de área superficial elevada con estructura nanométrica para proporcionar una mezcla gaseosa de hidrógeno/monóxido de carbono próxima 2:1 adecuada para la producción metanol.

Ejemplo 3

Hidrógeno y monóxido de carbono producidos en una relación próxima a 2:1, como en los Ejemplos 1 y 2, son convertidos para producir metanol bajo condiciones de reacción catalíticas usando catalizadores basados en cobre.

Ejemplo 4

El metanol producido en el Ejemplo 3 puede ser deshidratado a dimetil-éter usando un catalizador ácido sólido como Nafion H entre 100 °C y 200 °C.

Ejemplo 5

El agua formada durante la deshidratación de metanol a dimetil-éter se hace reaccionar con CH₄ y CO₂ en una relación en moles global de 2:3:1 en el procedimiento de bi-reformado de una etapa. Con este reciclado de agua se produce dimetil-éter usando metano y CO₂ con una relación global de 3:1.

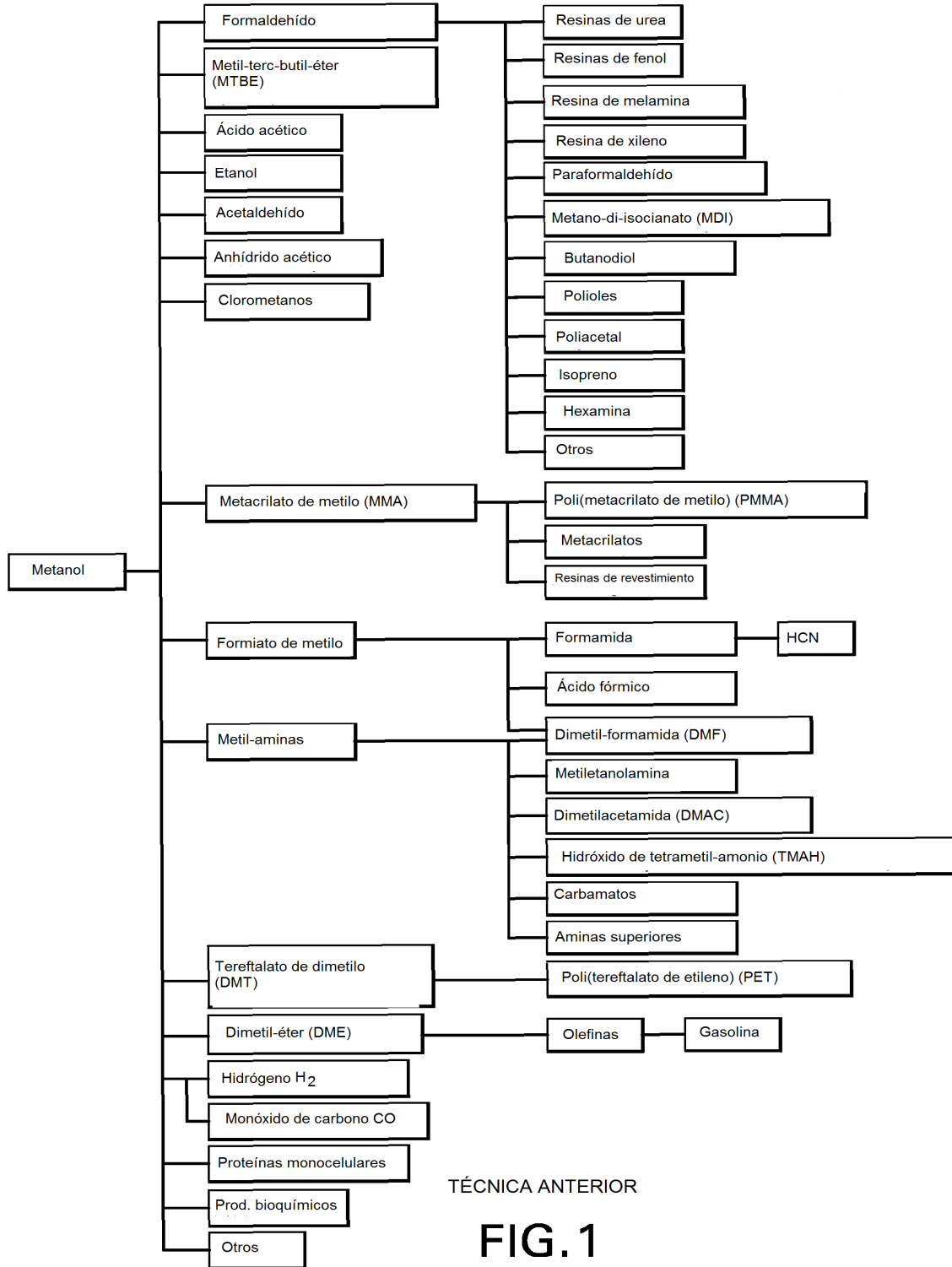
Ejemplo 6

Metano y dióxido de carbono en una relación en moles de 1:1 son reformados en seco sobre NiO/V₂O₅ sobre sílice de pirólisis a 850 °C en un sistema de flujo para obtener una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación en moles aproximadamente de 1:1.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir dimetil-éter, que comprende:
- 5 combinar, en una etapa de reformado única, metano, agua y dióxido de carbono a una relación en moles de 3:2:1 sobre un catalizador a una temperatura de 800 °C a 1.100 °C para formar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, en la que la relación en moles de hidrógeno a monóxido de carbono producidos es entre 2:1 y 2,1:1;
- hacer reaccionar el hidrógeno y monóxido de carbono en la mezcla para formar metanol;
- producir dimetil-éter y agua o vapor de agua deshidratando el metanol previamente formado sobre un catalizador a una temperatura de 100 a 200 °C;
- 10 separar dimetil-éter de una parte o la totalidad del agua o vapor de agua producido durante la deshidratación del metanol; y
- reciclar el agua o vapor de agua separado a continuación de la deshidratación del metanol para una reacción con el metano y dióxido de carbono en la etapa de combinación y formar la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono para evitar la formación de subproductos de H₂O o CO₂ en el método global.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la relación en moles de hidrógeno a monóxido de carbono en la etapa de combinación es 2,05:1.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador para la deshidratación de metanol es sílice o resina de ácido perfluoroalcanosulfónico polímero.
4. El método de la reivindicación 3, en el que el catalizador es Nafion-H.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, en el que los reactantes o mezcla de reactantes para producir metanol en la etapa de combinación son tratados sin separación de sus componentes para convertir todos los reactantes en metanol sin la producción de subproductos y en el que adicionalmente cualesquiera productos de partida o intermedios sin reaccionar son recuperados y reciclados.
6. El método de la reivindicación 1, en el que se evita la formación de coque haciendo reaccionar cualquier coque producido *in situ* con dióxido de carbono para formar monóxido de carbono adicional.
- 25 7. El método de la reivindicación 1, en el que el dióxido de carbono usado en la etapa de combinación es reciclado a partir de
- (a) instalaciones de energía por combustión de carbón u otros combustibles fósiles;
- (b) industrias que producen grandes cantidades de dióxido de carbono; o
- (c) la atmósfera.

Productos químicos y materiales derivados de metanol



TÉCNICA ANTERIOR

FIG. 1