

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 978**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/04** (2006.01)

**C25B 15/08** (2006.01)

**C25B 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2008 PCT/US2008/069803**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2009 WO09012154**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2008 E 08781702 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2167706**

54 Título: **Electrólisis de dióxido de carbono en medios acuosos para dar monóxido de carbono e hidrógeno para la producción de metanol**

30 Prioridad:

**13.07.2007 US 949723 P**

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

**20.03.2018**

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 2 659 978 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

Electrólisis de dióxido de carbono en medios acuosos para dar monóxido de carbono e hidrógeno para la producción de metanol

5

**Antecedentes**

Los hidrocarburos son esenciales en la vida moderna. Los hidrocarburos se usan como combustible y materia prima en diversos campos, incluyendo las industrias de los productos químicos, productos petroquímicos, plásticos y el caucho. Los combustibles fósiles, tales como carbón, petróleo y gas, se componen de hidrocarburos con razones variables de carbono e hidrógeno, y se usan de manera no renovable cuando se someten a combustión, formando dióxido de carbono y agua. A pesar de su amplia aplicación y alta demanda, los combustibles fósiles presentan varias desventajas, incluyendo las reservas finitas, la combustión irreversible y la contribución a la contaminación del aire y el calentamiento global. Considerando estas desventajas, y el aumento de la demanda de energía, son necesarias fuentes de energía alternativas.

Una de tales alternativas frecuentemente mencionadas es el hidrógeno, y la denominada "Hydrogen Economy" (economía de hidrógeno). El hidrógeno es beneficioso como combustible limpio, que solo produce agua cuando se somete a combustión. Sin embargo, el hidrógeno libre no es una fuente de energía natural, y su generación a partir de hidrocarburos o agua es un procedimiento que consume mucha energía. Además, cuando se produce hidrógeno a partir de hidrocarburos, cualquier beneficio reivindicado del hidrógeno como combustible limpio se contrarresta por el hecho de que la generación del propio hidrógeno, principalmente mediante reformado de gas natural, petróleo o carbón para dar gas de síntesis ("singás") una mezcla de CO y H<sub>2</sub>, dista mucho de ser limpia. Consume combustibles fósiles, perdiéndose la cuarta parte de la energía del combustible como calor. El hidrógeno tampoco es un medio de almacenamiento de energía conveniente porque es difícil y costoso de manipular, almacenar, transportar y distribuir. Como es extremadamente volátil y potencialmente explosivo, el gas de hidrógeno requiere equipos de alta presión, infraestructuras costosas e inexistentes, materiales especiales para minimizar su difusión y fuga, y extensas precauciones de seguridad para impedir que haya explosiones.

Se sugirió que una alternativa más práctica es el metanol. El metanol, CH<sub>3</sub>OH, es el hidrocarburo oxigenado líquido más sencillo, que difiere del metano (CH<sub>4</sub>) en un único átomo de oxígeno adicional. El metanol, también denominado alcohol metílico o alcohol de madera, es un líquido incoloro soluble en agua con un leve olor alcohólico, y es fácil de almacenar y transportar. Se congela a -97,6°C, hierve a 64,6°C, y tiene una densidad de 0,791 a 20°C.

El metanol no es solo una manera conveniente y segura de almacenar energía. El metanol puede combinarse o bien con gasolina o bien con diésel y usarse como combustibles, por ejemplo en motores de combustión interna o generadores de electricidad. Uno de los usos más eficientes del metanol es en pilas de combustible, particularmente en pila de combustible de metanol directo (DMFC, *direct metanol fuel cell*), en las que metanol se oxida directamente con aire para dar dióxido de carbono y agua mientras se produce electricidad.

Al contrario que la gasolina, que es una mezcla compleja de muchos hidrocarburos y aditivos diferentes, el metanol es un compuesto químico individual. Contiene aproximadamente la mitad de la densidad de energía de la gasolina, lo que significa que dos litros de metanol proporcionan la misma energía que un litro de gasolina. Aunque el contenido energético del metanol es menor, tiene un mayor índice de octano de 100 (promedio del número de octano investigado (RON, *research octane number*) de 107 y número de octano de motor (MON, *motor octane number*) de 92), lo que significa que la mezcla combustible/aire puede comprimirse hasta un menor volumen antes de someterse a ignición. Esto permite que el motor funcione a una mayor relación de compresión (10-11 a 1 frente a 8-9 a 1 de un motor de gasolina), más eficientemente que un motor que funciona con gasolina. La eficiencia también se ve aumentada por una mayor "velocidad de llama" del metanol, que permite una combustión más rápida y más completa del combustible en los motores. Estos factores explican la alta eficiencia del metanol a pesar de su menor densidad de energía que la gasolina. Además, para hacer que el metanol sea más inflamable incluso en las condiciones más gélidas, puede mezclarse el metanol con gasolina, con compuestos volátiles (por ejemplo, dimetil éter), con otros componentes o con un dispositivo para vaporizar o atomizar el metanol. Por ejemplo, puede prepararse un combustible de automoción añadiendo metanol a gasolina, teniendo el combustible un contenido de gasolina mínimo de al menos el 15% en volumen (combustible M85) de modo que puede producir el arranque incluso en entornos de baja temperatura. Por supuesto, cualquier reemplazo de la gasolina en tales combustibles conservará los recursos petrolíferos, y la cantidad de metanol que debe añadirse puede determinarse dependiendo del diseño de motor específico.

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

particulados.

El metanol también es uno de los combustibles más seguros disponibles. En comparación con la gasolina, las propiedades físicas y químicas del metanol reducen significativamente el riesgo de incendio. El metanol tiene menor volatilidad, y el vapor de metanol debe estar cuatro veces más concentrado que la gasolina para que se produzca la ignición. Incluso cuando se somete a ignición, el metanol se quema aproximadamente cuatro veces más lento que la gasolina, libera calor solo en una octava parte de la tasa de incendio por gasolina, y es bastante menos probable que se propague a materiales inflamables circundantes debido a la baja potencia de calor radiante. Se ha estimado por la EPA que el cambio de gasolina a metanol reduciría la incidencia de incendios relacionados con combustibles en el 90%. El metanol se quema con una llama incolora, pero los aditivos pueden resolver este problema.

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

Está estrechamente relacionado y se deriva del metanol, y también es un combustible alternativo deseado, el dimetil éter. El dimetil éter se obtiene fácilmente mediante deshidratación de metanol. El dimetil éter (DME, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>), el más sencillo de todos los éteres, es un producto químico incoloro, no tóxico, no corrosivo, no carcinogénico y respetuoso con el medio ambiente que se usa principalmente en la actualidad como propelente de aerosoles en botes pulverizadores, en lugar de los gases de CFC prohibidos. El DME tiene un punto de ebullición de -25°C, y es un gas en condiciones ambientales. El DME no tiene propensión a formar peróxidos a diferencia de los éteres superiores homólogos. Sin embargo, el DME se manipula fácilmente como líquido y se almacena en tanques presurizados, al igual que el gas licuado del petróleo (GLP). El interés en el dimetil éter como combustible alternativo reside en su alto índice de cetano de 55 a 60, que es mucho mayor que el del metanol y también es mayor que el índice de cetano de 40 a 55 de combustibles diésel convencionales. El índice de cetano indica que el DME puede usarse efectivamente en motores diésel. Ventajosamente, el DME, como el metanol, se quema de manera limpia y no produce materiales particulados de hollín, humo negro ni SO<sub>2</sub>, y solo cantidades muy bajas de NO<sub>x</sub> y otras emisiones incluso sin tratamiento posterior de su gas de escape. En la tabla 1, se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas de DME, en comparación con combustible diésel.

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

	DME	Combustible diésel
Punto de ebullición °C	-24,9	180-360
Presión de vapor a 20°C (bar)	5,1	---
Densidad de líquido a 20°C (kg / m <sup>3</sup> )	668	840 - 890
Poder calorífico (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 (% en vol.)	3,4 - 17	0,6 - 6,5

Actualmente, el DME se produce exclusivamente mediante deshidratación de metanol. También se ha desarrollado un método para sintetizar DME directamente a partir de gas de síntesis mediante la combinación de las etapas de síntesis de metanol y deshidratación en un único procedimiento.

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

El metanol y sus derivados, por ejemplo, DME, DMC y biodiésel, tienen muchos usos existentes y posibles. Pueden usarse, por ejemplo, como sustituto de la gasolina y combustible diésel en coches que funcionan con MCI solo con modificaciones menores de los motores y sistemas de combustible existentes. El metanol también puede usarse en pilas de combustible, para vehículos de pila de combustible (VPC), que se considera que son la mejor alternativa a los MCI en el campo del transporte. El DME también es un posible sustituto de GNL y GLP para el calentamiento de

hogares y en usos industriales.

El metanol también es útil en el reformado para dar hidrógeno. En un esfuerzo por abordar los problemas asociados con el almacenamiento y la distribución de hidrógeno, se han realizado sugerencias de usar líquidos ricos en hidrógeno tales como gasolina o metanol como fuente de hidrógeno en vehículos mediante un reformador a bordo. También se considera que el metanol es el material más seguro disponibles para tal producción de hidrógeno. Además, dado el alto 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 -253°C), el metanol es un excelente portador de combustible de hidrógeno. La ausencia de enlaces C-C en el metanol, que son difíciles de romper, facilita su transformación en hidrógeno puro con una eficiencia del 80 al 90%.

A diferencia de un sistema de almacenamiento basado en hidrógeno puro, un sistema de reformador es compacto, conteniendo en una base volumétrica más hidrógeno incluso que el hidrógeno líquido, y es fácil de almacenar y manipular sin presurización. Un reformador de corriente de metanol también es ventajosa al permitir el funcionamiento a una temperatura mucho menor (250-350°C) y al estar mejor adaptado para aplicaciones a bordo. Además, el metanol no contiene azufre, un contaminante para las pilas de combustible, y no se forman óxidos de nitrógeno a partir de un reformador de metanol debido a la baja temperatura operativa. Prácticamente se eliminan las emisiones de NO<sub>x</sub> y materia particulada, y otras emisiones son mínimas. Además, el metanol permite que el reabastecimiento sea tan rápido y fácil como con gasolina o combustible diésel. Por tanto, un reformador de metanol a bordo permite el suministro rápido y eficiente de hidrógeno a partir de combustible líquido que puede distribuirse y almacenarse fácilmente en el vehículo. Hasta la fecha, el metanol es el único combustible líquido que se ha procesado y demostrado a escala práctica como adecuado para su uso como combustible en una pila de combustible para aplicaciones de transporte.

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

Se ha desarrollado un sistema para producir hidrógeno de alta pureza mediante reformado con vapor de agua de metanol con un catalizador altamente activo, que permite el funcionamiento a una temperatura relativamente baja (240-290°C) y permite flexibilidad en el funcionamiento así como una puesta en marcha y parada rápidas. Estas unidades de metanol a hidrógeno (MTH, *metanol-to-hydrogen*), que oscilan en cuanto a capacidad de producción entre 50 y 4000 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> por hora, ya se usan en diversas industrias, incluyendo las industrias de la electrónica, el vidrio, la cerámica y el procesamiento de alimentos, y proporcionan excelente fiabilidad, duración prolongada y mantenimiento mínimo. Al funcionar a una temperatura relativamente baja, el procedimiento MTH tiene una clara ventaja con respecto al reformado de gas natural y otros hidrocarburos que debe llevarse a cabo 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 oxidativo con vapor de agua, que combina reformado con vapor de agua, oxidación parcial de metanol y sistemas de catalizador novedosos. El reformado oxidativo con vapor de agua produce hidrógeno de alta pureza con cantidades nulas o trazas de CO, a alta conversión de metanol y temperaturas de tan solo 230°C. Tiene la ventaja de ser, al contrario que el reformado con vapor de agua, una reacción exotérmica, minimizando por tanto el consumo de energía. También existe el reformado autotérmico de metanol, que combina reformado con vapor de agua y oxidación parcial de metanol en una razón específica y aborda cualquier inconveniente de una reacción exotérmica produciendo solo suficiente energía para autosostenerse. El reformado autotérmico no es ni exotérmico ni endotérmico, y no requiere ningún calentamiento externo una vez que se alcanza la temperatura de reacción. A pesar de las posibilidades mencionadas anteriormente, las pilas de combustible de hidrógeno deben usar sistemas de reformador o de hidrógeno altamente volátil e inflamable.

La patente estadounidense n.º 5.599.638 da a conocer una simple pila de combustible de metanol directo (DMFC) para abordar las desventajas de las pilas de combustible de hidrógeno. A diferencia de una pila de combustible de hidrógeno, la DMFC no depende de la generación de hidrógeno mediante procedimientos tales como electrólisis de agua o reformado de gas natural o hidrocarburo. La DMFC también es más rentable porque el metanol, como combustible líquido, no requiere enfriamiento a las temperaturas ambientales ni costosas infraestructuras de alta presión y puede usarse con las unidades de almacenamiento y dispensación existentes, a diferencia del combustible de hidrógeno, cuyo almacenamiento y distribución requiere nuevas infraestructuras. Además, el metanol tiene una densidad de energía volumétrica teórica relativamente alta en comparación con otros sistemas tales como baterías convencionales y la pila de combustible de H<sub>2</sub>-PEM. Este es de suma importancia para pequeñas aplicaciones

portátiles (teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc.), para las que se desea un pequeño tamaño y peso de la unidad de energía.

5 La DMFC ofrece numerosos beneficios en diversas áreas, incluyendo el sector del transporte. Al eliminar la necesidad de un reformador con vapor de agua de metanol, la DMFC reduce significativamente el coste, la complejidad y el peso del vehículo, y mejora la economía de combustible. Un sistema de DMFC también es comparable en su simplicidad a una pila de combustible de hidrógeno directo, sin los problemas engorrosos de los reformadores de producción de hidrógeno o almacenamiento de hidrógeno a bordo. Dado que solo se emiten agua y CO<sub>2</sub>, se eliminan las emisiones de otros contaminantes (por ejemplo, NO<sub>x</sub>, PM, SO<sub>2</sub>, etc.). Se espera que los  
10 vehículos de pila de combustible de metanol directo sean prácticamente vehículos de cero emisiones (VCE), y el uso de vehículos de pila de combustible de metanol ofrezca que casi se eliminen los contaminantes del aire de los vehículos a largo plazo. Además, a diferencia de los vehículos de MCI, se espera que el perfil de emisiones permanezca casi inalterado a lo largo del tiempo. Se han desarrollado nuevas membranas basadas en materiales de hidrocarburos o hidrofluorocarbonos con coste reducido y características híbridas que permiten una eficiencia a  
15 temperatura ambiente del 34%.

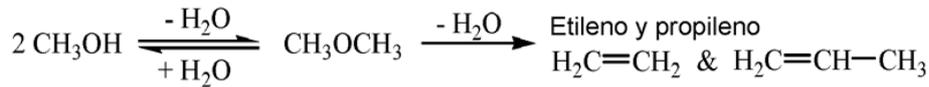
El metanol tal como se indica proporciona varias ventajas importantes como combustible para transporte. Al contrario que el hidrógeno, el metanol no requiere ningún procedimiento que requiere mucha energía para presurización o licuación. Dado que es un líquido a temperatura ambiente, puede manipularse, almacenarse,  
20 distribuirse y portarse fácilmente en vehículos. Puede actuar como portador de hidrógeno ideal para vehículos de pila de combustible a través de reformadores de metanol a bordo, y puede usarse directamente en vehículos de DMFC.

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

Además de usarse como combustibles, el metanol y los productos químicos derivados del metanol tienen otras aplicaciones significativas en la industria química. Actualmente, el metanol es una de las materias primas más  
40 importantes en la industria química. La mayor parte de las 32 millones de toneladas de metanol producido anualmente se usa para fabricar una gran variedad de materiales y productos químicos, incluyendo productos químicos básicos tales como formaldehído, ácido acético, MTBE (aunque está eliminándose cada vez más en los EE.UU. por motivos ambientales), así como diversos polímeros, pinturas, adhesivos, materiales de construcción, y otros. A nivel mundial, casi el 70% del metanol se usa para producir formaldehído (el 38%), metil *terc*-butil éter (MTBE, el 20%) y ácido acético (el 11%). El metanol también es una materia prima para clorometanos, metilaminas, metacrilato de metilo y tereftalato de dimetilo, entre otros. Estos productos intermedios químicos se procesan entonces para fabricar productos tales como pinturas, resinas, siliconas, adhesivos, anticongelantes y plásticos. El formaldehído, producido en grandes cantidades a partir de metanol, se usa principalmente para preparar resinas  
45 fenólicas, de urea y melamina-formaldehído y de poliacetil así como butanodiol y metilen-bis(isocianato de 4-fenilo) (MDI; se usa espuma de MDI como aislamiento en neveras, puertas y en salpicaderos y parachoques de coches). Se emplean predominantemente resinas de formaldehído como adhesivo en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, fabricación de tableros de partículas, contrachapado y otros paneles de madera. En la figura 1, se muestran ejemplos de materiales y productos químicos derivados del metanol.

55 En la producción de productos químicos básicos, el material de partida de materia prima constituye normalmente hasta el 60-70% de los costes de fabricación. El coste del material de partida desempeña por tanto un papel económico significativo. Debido a su menor coste, se considera el metanol como posible material de partida para procedimientos que utilizan actualmente materiales de partida más caros tales como etileno y propileno, para producir productos químicos que incluyen ácido acético, acetaldehído, etanol, etilenglicol, estireno y etilbenceno, y  
60 diversos productos de hidrocarburos sintéticos. Por ejemplo, puede lograrse la conversión directa de metanol en etanol usando un catalizador basado en rodio, que se ha hallado que fomenta la carbonilación reductora de metanol para dar acetaldehído con una selectividad próxima al 90%, y un catalizador de rutenio, que reduce además acetaldehído en etanol. También se explora la posibilidad de producción de etilenglicol a través de acoplamiento oxidativo de metanol en vez del procedimiento habitual que usa etileno como material de partida, y también se han  
65 realizado avances significativos para sintetizar etilenglicol a partir de dimetil éter, obtenido mediante deshidratación de metanol.

La conversión de metanol en olefinas tales como etileno y propileno, también conocida como tecnología de metanol a olefinas (MTO, *methanol-to-olefin*), es particularmente prometedora considerando la alta demanda de materiales olefínicos, especialmente en la producción de poliolefinas. Actualmente, la tecnología MTO es un procedimiento en dos etapas, en el que se convierte gas natural en metanol mediante singás y el metanol se transforma entonces en olefina. Se considera que el metanol se deshidrata en primer lugar para dar dimetil éter (DME), que luego reacciona para formar etileno y/o propileno. También se forman pequeñas cantidades de butenos, olefinas superiores, alcanos, y compuestos aromáticos.



Se ha hallado que diversos catalizadores, por ejemplo, catalizadores de aluminosilicato sintéticos, tales como ZSM-5 (una zeolita desarrollada por Mobil), tamices moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO) tales como SAPO-34 y SAPO-17 (UOP), así como catalizadores ácido-base soportados bifuncionales tales como óxido de tungsteno sobre alúmina ( $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), son activos en la conversión de metanol en etileno y propileno a una temperatura de entre 250 y 350°C. El tipo y la cantidad del producto final dependen del tipo de catalizador y el procedimiento MTO usado. Dependiendo de las condiciones operativas, la razón en peso de propileno con respecto a etileno puede modificarse entre aproximadamente 0,77 y 1,33, permitiendo una flexibilidad considerable. Por ejemplo, cuando se usa SAPO-34 según un procedimiento MTO desarrollado por UOP y Norsk Hydro, el metanol se convierte en etileno y propileno a una selectividad de más del 80%, y también en buteno, un material de partida valioso para varios productos, aproximadamente al 10%. Aunque se use un procedimiento MTO desarrollado por Lurgi con catalizadores de ZSM-5, principalmente se produce propileno a rendimientos superiores al 70%. Un procedimiento desarrollado por ExxonMobil, con catalizador de ZSM-5, produce hidrocarburos en el rango de la gasolina y/o los destilados con una selectividad mayor del 95%.

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

Con la disminución de las reservas de petróleo y gas, es inevitable que los hidrocarburos sintéticos desempeñen un papel importante. Por tanto, los productos químicos e hidrocarburos sintéticos basados en metanol disponibles a través de procedimiento MTG y MTO adoptarán una importancia creciente en el reemplazo de los materiales basados en petróleo y gas. Los usos enumerados del metanol solo son ilustrativos y no limitativos.

El metanol también puede usarse como fuente de proteínas unicelulares. Una proteína unicelular (PUC) se refiere a una proteína producida por un microorganismo, que degrada sustratos de hidrocarburos al tiempo que obtiene energía. El contenido de proteína depende del tipo de microorganismo, por ejemplo, bacterias, levaduras, mohos, etc. La PUC tiene muchos usos, incluyendo usos como alimento y pienso para animales.

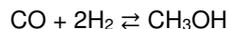
Considerando los numerosos usos del metanol, se desea claramente disponer de métodos de producción de metanol mejorados y eficientes. Actualmente, el metanol se prepara casi exclusivamente a partir de gas de síntesis obtenido de la combustión incompleta (o el reformado catalítico) de combustible fósil, principalmente gas natural (metano) y carbón.

El metanol también puede prepararse a partir de biomasa renovable, pero tal producción de metanol también implica singás y puede no ser energéticamente favorable y limitada en cuanto a su escala. Tal como se usa en el presente documento, el término "biomasa" incluye cualquier tipo de material vegetal o animal, es decir, materiales producidos por una forma de vida, incluyendo madera y desechos de madera, cultivos agrícolas y sus subproductos de desecho, desechos sólidos municipales, desechos animales, plantas acuáticas y algas. El método de transformación de biomasa en metanol es similar al método de producción de metanol a partir de carbón, y requiere la gasificación de biomasa para dar singás, seguido por síntesis de metanol mediante el mismo procedimiento usado con combustible fósil. El uso de biomasa también presenta otras desventajas, tales como baja densidad de energía y alto coste de recogida y transporte de biomasa voluminosa. Aunque son en cierta manera prometedoras mejoras recientes que implican el uso de "biocrudo", líquido negro obtenido a partir de la pirolisis rápida de biomasa, es necesario un mayor desarrollo del biocrudo para su aplicación comercial.

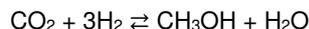
El método de producción de metanol existente actualmente implica singás. El singás es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y produce metanol sobre un catalizador heterogéneo según las siguientes ecuaciones:

## ES 2 659 978 T3

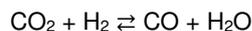
$$\Delta H_{298K} = -21,7 \text{ kcal / mol}$$



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



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



Las primeras dos reacciones son exotérmicas con un calor de reacción igual a  $-21,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $-9,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, y dan como resultado una disminución de volumen. La conversión en metanol se favorece aumentando la presión y disminuyendo la temperatura según el principio de Le Chatelier. La tercera ecuación describe la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGSR, *reverse water gas shift reaction*) endotérmica. El monóxido de carbono producido en la tercera reacción puede reaccionar adicionalmente con hidrógeno para producir metanol. La segunda reacción es simplemente la suma de las reacciones primera y tercera. Cada una de estas reacciones es reversible, y por tanto está limitada por un equilibrio termodinámico en las condiciones de reacción, por ejemplo, temperatura, presión y composición del singás.

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

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

Idealmente, S debe ser igual a o ligeramente menor de 2. Un valor superior a 2 indica hidrógeno en exceso, mientras que un valor inferior a 2 indica deficiencia relativa de hidrógeno. El reformado de un material de partida que tiene una mayor razón H/C, tal como propano, butano o naftas, conduce a valores de S en las proximidades de 2, ideales para la conversión en metanol. Sin embargo, cuando se usa carbón o metano, se requiere tratamiento adicional para obtener un valor de S óptimo. El gas de síntesis procedente de carbón requiere tratamiento para evitar la formación de subproductos no deseados. Relativamente reformado con vapor de agua de metano produce singás con un número estequiométrico de 2,8 a 3,0, y requiere disminuir el valor de S más cerca de 2 añadiendo  $\text{CO}_2$  o usando hidrógeno en exceso en algún otro procedimiento tal como síntesis de amoniaco. Sin embargo, el gas natural es todavía el material de partida preferido para la producción de metanol porque ofrece un alto contenido de hidrógeno y, adicionalmente, el menor consumo de energía, costes de inversión de capital y de funcionamiento. El gas natural también contiene menos impurezas tales como azufre, compuestos halogenados y metales que pueden envenenar los catalizadores usados en el procedimiento.

Los procedimientos existentes emplean invariablemente catalizadores basados en cobre extremadamente activos y selectivos, que difieren solo en el diseño de reactor y la disposición de catalizador. Dado que solo parte del singás se convierte en metanol después de pasar sobre el catalizador, se recicla el singás restante después de la separación de metanol y agua. También existe un procedimiento en fase líquida desarrollado más recientemente para la producción de metanol, durante el que se burbujea singás en líquido. Aunque los procedimientos existentes tienen una selectividad para metanol mayor del 99% y eficiencia energética superior al 70%, el metanol en bruto que sale del reactor todavía contiene agua y otras impurezas, tales como gas disuelto (por ejemplo, metano, CO y  $\text{CO}_2$ ), dimetil éter, formiato de metilo, acetona, alcoholes superiores (etanol, propanol, butanol) e hidrocarburos de cadena larga. Comercialmente, el metanol está disponible en tres calidades de pureza: calidad como combustible, calidad "A", usada generalmente como disolvente, y calidad "AA" o química. La calidad química tiene la mayor pureza con un contenido de metanol que supera el 99,85% y es el criterio observado generalmente en la industria para la producción de metanol. Las etapas de generación de singás y de purificación son críticas en los procedimientos existentes, y el resultado final dependerá en gran medida de la naturaleza y pureza del material de partida. Para lograr el nivel de pureza deseado, el metanol producido mediante los procedimientos existentes se purifica habitualmente mediante suficiente destilación. Otra desventaja importante del procedimiento existente para producir metanol a través de singás es el requisito de energía de la primera etapa de reformado con vapor de agua altamente endotérmica. El procedimiento también es ineficiente porque implica la transformación de metano en una reacción oxidativa para dar monóxido de carbono (y cierta cantidad de  $\text{CO}_2$ ), que debe reducirse a su vez para dar metanol.

Se desea claramente y puede ser ventajoso producir metanol sin producir primero singás. Será ventajoso además usar un recurso abundante, prácticamente ilimitado tal como dióxido de carbono como fuente de carbono para producir metanol. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.928.806 da a conocer la producción de metanol, y compuestos oxigenados relacionados e hidrocarburos, basándose en un concepto de pila de combustible regenerativa basada en dióxido de carbono.

5 Cuando se queman hidrocarburos, producen dióxido de carbono y agua. Claramente es de suma importancia, si puede invertirse este procedimiento y puede hallarse un procedimiento eficiente y económico para producir metanol a partir de dióxido de carbono y agua para usarse posteriormente para el almacenamiento de energía, combustibles y producción de hidrocarburos sintéticos. En la fotosíntesis de plantas, se captura dióxido de carbono del aire y se convierte con agua y energía solar en una nueva vida vegetal. Sin embargo, la conversión de una vida vegetal en combustible fósil, es un procedimiento muy largo. Por tanto, se desea altamente desarrollar un procedimiento para el reciclaje químico de dióxido de carbono para producir hidrocarburos en una escala temporal corta, comercialmente viable.

10 Se sabe que el dióxido de carbono se reduce de manera fotoquímica o electroquímica fácilmente para dar ácido fórmico, formándose formaldehído y metanol solo en menores cantidades. La reducción electroquímica directa de CO<sub>2</sub> en metanol a presión también proporciona formiato de metilo. La hidrogenación catalítica de dióxido de carbono usando catalizadores heterogéneos proporciona metanol junto con agua así como ácido fórmico y formaldehído. Como la generación de hidrógeno necesaria consume mucha energía, la producción de metanol con una cantidad equimolar de agua así como otros productos secundarios procedentes del dióxido de carbono no es práctica. No se conoce actualmente ningún modo eficiente para la conversión económica selectiva de alto rendimiento y alta selectividad de dióxido de carbono en metanol. La reducción en laboratorio de alta selectividad de dióxido de carbono en metanol con hidruros de metal complejos, tales como hidruro de aluminio y litio es extremadamente costosa y, por tanto, no adecuada para la producción masiva de metanol.

20 Se han realizado intentos para convertir químicamente CO<sub>2</sub> en metanol y posteriormente en hidrocarburos mediante hidrogenación catalítica o electroquímica. Se han desarrollado catalizadores basados en metales y sus óxidos, en particular cobre y zinc, para este procedimiento. Estos catalizadores son inesperadamente similares a los usados actualmente para la producción de metanol convencional mediante singás. Se entiende ahora que el metanol se forma de la manera más probable casi exclusivamente mediante hidrogenación de CO<sub>2</sub> contenido en singás en la superficie del catalizador. Para convertirse en metanol, el CO presente en el singás experimenta en primer lugar una reacción de desplazamiento de gas de agua para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, y luego el CO<sub>2</sub> reacciona con hidrógeno para producir metanol. Uno de los factores limitantes para el uso a gran escala de tal procedimiento de conversión de metanol es la disponibilidad del material de partida, es decir, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Aunque el CO<sub>2</sub> puede obtenerse de manera relativamente fácil en grandes cantidades a partir de diversas corrientes de salida industriales, se produce principalmente hidrógeno es a partir de singás basado en combustibles fósiles no renovables y, por tanto, tiene disponibilidad limitada. Además, la generación de hidrógeno a partir de combustibles fósiles tiene un alto requisito de energía.

35 Se han investigado otros métodos para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, incluyendo el procedimiento "Carnol", en el que la descomposición térmica de metano produce hidrógeno y carbono sólido. El hidrógeno generado se hace reaccionar entonces con CO<sub>2</sub> para producir metanol. Este procedimiento es ventajoso con respecto al reformado con vapor de agua de metano porque requiere relativamente menos energía, aproximadamente 9 kcal para producir un mol de hidrógeno, y para producir un subproducto que can puede manipularse, almacenarse y usarse más fácilmente, en comparación con emisiones de CO<sub>2</sub> generadas mediante reformado con vapor de agua de metano u oxidación parcial. Sin embargo, la descomposición térmica de metano requiere calentarlo hasta temperaturas superiores a 800°C y proporciona solo un rendimiento relativamente bajo de hidrógeno. El procedimiento, en cualquier caso, requiere un desarrollo sustancial para su aplicación comercial.

45 La publicación estadounidense n.º 2006/0235091 describe que puede usarse dióxido de carbono en el reformado catalítico por vía seca de metano, si está disponible gas natural, que produce monóxido de carbono e hidrógeno que van a usarse para producir metanol.

50 Una publicación de Saeki *et al.* (Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with High Current Density In a CO<sub>2</sub>-Methanol Medium, J. Phys. Chem. 1995, 99, 8440-8446) también informa que se halló que la reducción electroquímica de dióxido de carbono en disolución de metanol a proporcionaba un alto rendimiento de formiato de metilo. El formiato de metilo puede convertirse por hidrogenación posteriormente en metanol exclusivamente. Puede usarse ácido fórmico como fuente de hidrógeno para la reducción de formiato de metilo para dar metanol sobre catalizadores de metal noble.

55 Si no, el hidrógeno usado en la hidrogenación catalítica puede obtenerse de cualquier fuente adecuada, tal como electrólisis de agua, usando cualquier método y fuente de energía adecuados, por ejemplo, atómica, solar, eólica, geotérmica, etc. También son posibles medios fotolíticos, térmicos, enzimáticos, y otros medios de escisión de agua para dar hidrógeno.

60 En los procedimientos descritos anteriormente, debe añadirse una fuente de hidrógeno a la mezcla de reacción para la conversión en metanol. Si pudiera producirse metanol a gran escala directamente a partir de la reducción electroquímica de dióxido de carbono, sin la etapa extra de añadir una fuente de hidrógeno, tal procedimiento sería ventajoso considerando el abundante suministro de dióxido de carbono en la atmósfera y en corrientes de salida industriales de centrales eléctricas de combustión de combustibles fósiles y cementeras. También paliaría al mismo tiempo el efecto invernadero que está provocando el cambio climático mundial (es decir, el calentamiento global). La

presente invención proporciona ahora un procedimiento de este tipo para obtener estos beneficios.

### Sumario de la invención

- 5 La invención se refiere a diversas realizaciones de un método beneficioso a nivel ambiental para producir metanol mediante conversión reductora de una fuente disponible de dióxido de carbono incluyendo los gases de chimenea de centrales eléctricas de combustión de combustibles fósiles, gases de salida industriales o la propia atmósfera, tal como se expone en la reivindicación 1. El método incluye reducir electroquímicamente el dióxido de carbono en una pila electroquímica dividida que incluye un ánodo en un compartimento de pila y un electrodo de cátodo de metal en otro compartimento de pila que también contiene una disolución acuosa o disolución acuosa-metanólica y un electrolito de uno o más haluros de alquilamonio, carbonatos alcalinos o combinaciones de los mismos para producir en el mismo una mezcla de reacción que contiene monóxido de carbono e hidrógeno que puede usarse posteriormente para producir metanol mientras se produce también oxígeno en la pila en el ánodo.
- 10
- 15 Los haluros de alquilamonio incluyen haluros de multi-alquilamonio y preferiblemente haluros de tetrabutilamonio. En otra realización, el haluro de tetrabutilamonio se selecciona del grupo que consiste en bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, yoduro de tetrabutilamonio o mezclas de los mismos. Los carbonatos alcalinos incluyen bicarbonatos tales como bicarbonatos de sodio o potasio y similares.
- 20 Aunque el electrodo puede elegirse de cualquier electrodo de metal adecuado, tal como Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni, Hg, In, Sn, Cd, Tl, Pb y Pt, preferiblemente el electrodo de metal es un electrodo de oro. El electrodo de metal actúa como catalizador para la reducción electroquímica.
- En la realización, la reducción electroquímica incluye aplicar una tensión de aproximadamente -1,5 a -4 V con respecto a un electrodo de Ag/AgCl para producir la reacción.
- 25
- Ventajosamente, el dióxido de carbono usado en la reacción se obtiene a partir de una corriente de salida de plantas industriales o centrales eléctricas de combustión de combustibles fósiles, de pozos geotérmicos o de gas natural. Sin embargo, el dióxido de carbono disponible también puede obtenerse de la atmósfera absorbiendo dióxido de carbono atmosférico sobre un adsorbente adecuado seguido por tratar el adsorbente para liberar del mismo el dióxido de carbono adsorbido. En esta realización, el adsorbente se trata mediante suficiente calentamiento para liberar el dióxido de carbono adsorbido, o también puede tratarse sometiendo el adsorbente a suficiente presión reducida para liberar el dióxido de carbono adsorbido.
- 30
- 35 La energía eléctrica para la reducción electroquímica de dióxido de carbono puede proceder de una fuente de energía convencional, incluyendo nuclear y alternativas (hidroeléctrica, eólica, energía solar, geotérmica, etc.).

### Breve descripción de los dibujos

- 40 Los beneficios de la invención resultarán más evidentes a partir de la revisión de la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas y los dibujos adjuntos, en los que:
- la figura 1 muestra ejemplos conocidos de materiales y productos químicos derivados del metanol; y
- 45 la figura 2 ilustra esquemáticamente el procedimiento METHANOL ECONOMY™.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 50 La presente invención se refiere a la conversión simple, eficiente y económica de dióxido de carbono a partir de gases de chimenea de centrales eléctricas de combustión de combustibles fósiles, gases de salida industriales, dióxido de carbono que acompaña a gas natural, dióxido de carbono que acompaña a vapor de agua de pozos geotérmicos o de la propia atmósfera para dar metanol, con la posterior aplicación para combustibles de transporte y almacenamiento de energía, la conversión en hidrocarburos sintéticos y sus productos. La conversión de dióxido de carbono en conversión es una mejor alternativa al secuestro, haciendo que sea una fuente de carbono general renovable para combustibles, hidrocarburos sintéticos y sus productos. El uso de este procedimiento de conversión de dióxido de carbono en metanol y sus productos también conducirá a una reducción significativa del dióxido de carbono, un importante gas de efecto invernadero en la atmósfera, paliando por tanto el calentamiento global.
- 55
- El dióxido de carbono se obtiene preferiblemente a partir de fuentes puntuales concentradas de su generación antes de su liberación a la atmósfera. Sin embargo, el dióxido de carbono también puede obtenerse mediante la separación de dióxido de carbono atmosférico con un adsorbente adecuado seguido por tratamiento de desorción para liberar del mismo el dióxido de carbono adsorbido, tal como se da a conocer en la solicitud PCT n.º WO 2008/021700. Esto puede lograrse mediante calentamiento para liberar el dióxido de carbono adsorbido, tratándolo a presión reducida o mediante una combinación adecuada de ambos.
- 60
- 65 El metanol producido según los procedimientos comentados puede usarse para cualquier fin, tal como para el

almacenamiento y transporte de energía, como combustible en motores de combustión interna o pilas de combustible, para producir combustibles relacionados (dimetil éter, mediante deshidratación), carbonato de dimetilo (mediante carbonilación oxidativa), para producir etileno, propileno, olefinas superiores, hidrocarburos sintéticos y todos sus productos derivados incluyendo y sin limitarse a proteínas unicelulares.

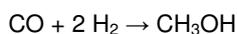
5 Frecuentemente son fuentes de dióxido de carbono de alta concentración las que acompañan al gas natural en cantidades del 5 al 50%, las de gases de chimenea de combustibles fósiles (carbón, gas natural, petróleo, etc.) centrales eléctricas de combustión, corriente de salida de cementeras y otras fuentes industriales. Determinado vapor de agua geotérmico también contiene cantidades significativas de CO<sub>2</sub>.

10 Se ha descubierto ahora que el uso de reducción electroquímica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), personalizada sobre determinados electrocatalizadores de cátodo produce monóxido de carbono (CO) y gas de hidrógeno (H<sub>2</sub>) en una alta razón de producción de aproximadamente 1:2. La razón puede estar entre 1:2 y 1:2,1 siendo óptica 1:2,05 con respecto a la eficiencia y el coste de reactivos. La reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> sobre electrodos de metal tales como de Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni, Hg, In, Sn, Cd, Tl, Pb y Pt puede proporcionar o bien formiato de metilo o bien CO usando una variedad de electrolitos y disolventes (Y. Hori, H. Wakabe, T. Tsuamoto y O. Koga, *Electrochimica Acta*, 1994, 39, 1833-1839). Se ha hallado que el electrodo de oro (Au) es particularmente efectivo para la producción de CO.

20 Se ha descubierto además que la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> usando metal noble, preferentemente un electrodo de oro como catalizador en metanol acuoso (o en agua) con haluros de tetrabutilamonio y carbonatos alcalinos como electrolitos proporciona no solo CO sino también H<sub>2</sub> en el cátodo, mientras se produce gas de oxígeno (O<sub>2</sub>) en el ánodo. Los haluros de tetrabutilamonio adecuados para su uso en la presente invención incluyen bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio y yoduro de tetrabutilamonio. Se sabe que las sales de tetraalquilamonio fomentan la reducción de un electrón de CO<sub>2</sub>.



30 El CO y el H<sub>2</sub> producidos en el cátodo se hacen reaccionar posteriormente sobre catalizadores basados en Cu y Ni para producir altos rendimientos de metanol (CH<sub>3</sub>OH).



35 Las condiciones específicas para las reacciones químicas descritas anteriormente las conocen generalmente los químicos expertos y pueden establecerse fácilmente condiciones óptimas para las reacciones. Los rendimientos típicos son de aproximadamente el 60 al 100%, basándose en la cantidad de CO<sub>2</sub>, preferiblemente de aproximadamente el 75 al 90%, y más preferiblemente de aproximadamente el 85 al 95%. A una tensión apropiada, es decir de aproximadamente -1,5 a -4 V con respecto a un electrodo de Ag<sup>0</sup>/AgCl, puede producirse una razón de aproximadamente 1:2 de CO y H<sub>2</sub> con buena eficiencia coulombimétrica en el cátodo.

40 La reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> también puede lograrse eficientemente usando KHCO<sub>3</sub> como electrolito en medio acuoso. El CO<sub>2</sub> se reduce fácilmente en el medio acuoso sobre un electrodo de oro hasta una razón óptima de 1:2 (de CO con respecto a H<sub>2</sub>) en el cátodo a -3,2V. Las eficiencias coulombimétricas son bastante altas alcanzando el 100%. Se produce oxígeno puro en el ánodo. La electricidad necesaria para la reducción electroquímica puede proceder de cualquier fuente incluyendo energía nuclear o alternativa (hidroeléctrica, eólica, solar, geotérmica, etc.).

50 La presente invención produce ventajosamente metanol sin necesidad de añadir reactivos extra, tales como una fuente de hidrógeno. Tampoco hay necesidad de separar la mezcla producto en una etapa de tratamiento posterior, optimizando de ese modo la producción de metanol.

55 El uso de metanol basado en dióxido de carbono se desea altamente ya que puede paliar y reemplazar eventualmente la dependencia mundial de los combustibles fósiles. Además, la reducción de las emisiones de dióxido de carbono así como la retirada del dióxido de carbono en exceso de la atmósfera ayudarán a reducir el calentamiento global y a restaurar las condiciones atmosféricas a los niveles que había antes de la industrialización, preservando por tanto el clima del planeta para generaciones futuras.

60 Las emisiones de CO<sub>2</sub> de centrales eléctricas de combustión de combustibles fósiles e industrias variadas incluyendo pozos geotérmicos pueden capturarse *in situ*. La separación de CO<sub>2</sub> de tales corrientes de salida está bien desarrollada. La captura y el uso del CO<sub>2</sub> atmosférico existente permite el reciclaje químico de CO<sub>2</sub> como fuente de carbono renovable e ilimitada. Las instalaciones de absorción de CO<sub>2</sub> pueden situarse próximas a una planta de producción de hidrógeno para permitir la posterior síntesis de metanol. Cuando los procedimientos de la invención utilizan dióxido de carbono de la atmósfera, el dióxido de carbono puede separarse y absorberse mediante el uso de diversos procedimientos descritos en la solicitud PCT publicada n.º WO 2008/021700 y la patente estadounidense n.º 7.378.561 o puede reciclarse químicamente tal como se describe en las solicitudes de patente estadounidense publicadas n.ºs 2006/0235091 y 2007/0254969. Aunque el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es bajo (solo el

0,037%), la atmósfera ofrece un suministro abundante e ilimitado porque el CO<sub>2</sub> se recicla. Para usar dióxido de carbono atmosférico eficientemente, son necesarias instalaciones de absorción de CO<sub>2</sub>. Esto puede abordarse usando absorbentes de CO<sub>2</sub> eficientes tales como polietileniminas, polivinilpiridinas, polivinilpirroles, etc., sobre soportes sólidos adecuados (por ejemplo, carbono activo, polímero, sílice o alúmina), que permiten la absorción incluso de la baja concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico. También puede capturarse el CO<sub>2</sub> usando absorbentes básicos tales como hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e hidróxido de potasio (KOH), que reaccionan con CO<sub>2</sub> para formar carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), respectivamente. La absorción de CO<sub>2</sub> es una reacción exotérmica, que libera calor, y se logra fácilmente poniendo en contacto el CO<sub>2</sub> con una base apropiada. Después de la captura, se recupera el CO<sub>2</sub> del absorbente mediante desorción, a través de calentamiento, vacío (o presión reducida) o tratamiento electroquímico. Se calcina térmicamente carbonato de calcio, por ejemplo, para liberar dióxido de carbono. Como la desorción es una etapa endotérmica, que requiere mucha energía, puede elegirse el tratamiento apropiado para optimizar la absorción y desorción con la menor entrada de energía posible. Por tanto, puede reciclarse el CO<sub>2</sub> mediante el funcionamiento de columnas de absorción-desorción en ciclos convenientes con calentamiento moderado y/o a presión reducida para producir que tenga lugar la desorción de CO<sub>2</sub>.

Cuando se someten a combustión metanol, combustibles derivados del metanol o hidrocarburos sintéticos (usados oxidativamente), liberan CO<sub>2</sub> y agua, proporcionando por tanto el ciclo de metanol de base, la versión artificial del reciclaje natural de CO<sub>2</sub> a través de la fotosíntesis. A diferencia de las fuentes de combustibles fósiles no renovables tales como petróleo, gas y carbón, el reciclaje de dióxido de carbono a partir de fuentes industriales y naturales para producir metanol no solo aborda el problema de disminución de los recursos de combustibles fósiles, sino también ayuda a aliviar el calentamiento global debido al efecto invernadero.

El reciclado mediante hidrogenación electroquímica efectiva de dióxido de carbono dado a conocer en el presente documento proporciona nuevos métodos de producción de metanol de modo mejorado, eficiente y beneficioso a nivel ambiental, mientras se palia el cambio climático provocado por el CO<sub>2</sub> (el calentamiento global). El uso de metanol como material de almacenamiento y transporte de energía elimina muchas dificultades en el uso de hidrógeno para tales fines. La seguridad y versatilidad del metanol hace que sea deseable adicionalmente el reciclaje dado a conocer del dióxido de carbono.

Tal como se conoce en la técnica, el metanol puede tratarse fácilmente para producir compuestos derivados variados incluyendo dimetil éter, producido mediante deshidratación de metanol, y carbonato de dimetilo, producido mediante reacción del metanol mediante carbonilación oxidativa. Pueden combinarse metanol y compuestos derivados del metanol, por ejemplo, DME y DMC como aditivos oxigenados, con gasolina y usarse en motores de combustión interna solo con modificaciones menores. Por ejemplo, puede añadirse metanol a gasolina hasta el 85% en volumen para preparar combustible M85. También puede usarse metanol para generar electricidad en pilas de combustible, o bien mediante reformado catalítico en primer lugar de metanol para dar H<sub>2</sub> y CO o bien haciendo reaccionar el metanol directamente con aire en una pila de combustible de metanol directo (DMFC). La DMFC simplifica en gran medida la tecnología de pilas de combustible y hace que esté disponible fácilmente para una amplia gama de aplicaciones, incluyendo generadores de electricidad y dispositivos electrónicos móviles y portátiles.

Además de ser un combustible y una fuente de energía que puede almacenarse convenientemente, el metanol y DME y DMC derivados de metanol son materiales de partida útiles para diversos productos químicos tales como formaldehído, ácido acético, y varios otros productos incluyendo polímeros, pinturas, adhesivos, materiales de construcción, productos químicos sintéticos, productos farmacéuticos y proteínas unicelulares.

El metanol y/o dimetil éter también pueden convertirse convenientemente en una única etapa catalítica en etileno y/o propileno (por ejemplo, en un procedimiento de metanol a olefina o "MTO"), los elementos estructurales para producir hidrocarburos sintéticos y sus productos. Esto significa que los combustibles de hidrocarburos y productos derivados actualmente del petróleo y gas natural pueden obtenerse a partir de metanol, que puede obtenerse a su vez ventajosamente a partir del simple reciclaje químico de fuentes de CO<sub>2</sub> atmosférico o industrial. Otro uso del metanol es su fácil conversión en etanol mediante deshidratación de etileno derivado. Se conocen muchas aplicaciones adicionales y pueden aplicarse a metanol derivado de dióxido de carbono. Debe hacerse hincapié en que no existe preferencia por ninguna fuente de energía particular necesaria para producir metanol. Pueden usarse todas las fuentes, incluyendo fuentes alternativas y energía atómica. Sin embargo, la energía una vez producida debe almacenarse y transportarse, para que el metanol es adecuado.

La conversión selectiva mejorada y eficiente de dióxido de carbono, que puede ser de fuentes atmosféricas o de corrientes de salida industriales, en metanol según la presente invención también proporciona la materia prima necesaria para los que los inventores han denominado el procedimiento METHANOL ECONOMY™. Esto permite el almacenamiento y transporte convenientes de energía en un producto líquido que puede usarse como combustible en motores de combustión interna o en pilas de combustible y como material de partida para hidrocarburos sintéticos y sus productos variados. El procedimiento METHANOL ECONOMY™ se basa en la conversión directa eficiente de recursos de gas natural todavía disponibles en metanol o dimetil éter, tal como se da a conocer en las publicaciones estadounidenses n.ºs 2006/0235088 y 2006/0235091, y 2007/0254969 así como la conversión química de dióxido de carbono dada a conocer en el presente documento. El concepto del procedimiento METHANOL ECONOMY™

- 5 presenta ventajas y posibilidades significativas. En el procedimiento METHANOL ECONOMY™, se usa metanol como (1) medio de almacenamiento de energía conveniente, que permite el almacenamiento y la manipulación convenientes y seguros; (2) combustible transportado y dispensado fácilmente, incluyendo para pilas de combustible de metanol; y (3) materia prima para hidrocarburos sintéticos y sus productos obtenidos actualmente a partir de recursos de petróleo y gas, incluyendo polímeros e incluso proteínas unicelulares, que pueden usarse para piensos para animales o para consumo humano. Los beneficios ambientales obtenidos mediante el reciclaje químico de dióxido de carbono dado a conocer dan como resultado que se palie el calentamiento global para garantizar el bienestar de generaciones futuras.
- 10 Como el metanol se deshidrata fácilmente para dar dimetil éter, la conversión de dióxido de carbono en metanol dada a conocer también puede adaptarse para producir dimetil éter para aplicaciones químicas y como combustible tal como se indicó previamente.
- 15 La nueva producción eficiente de metanol dada a conocer a partir de fuentes de dióxido de carbono industriales o naturales, o incluso a partir del propio aire, proporciona la materia prima necesaria para reemplazar los combustibles fósiles cada vez más escasos a través del procedimiento METHANOL ECONOMY™. La conversión de dióxido de carbono en metanol requiere una energía importante que sin embargo, puede proporcionarse mediante cualquier fuente de energía incluyendo energía eléctrica en horas valle de centrales eléctricas de combustión de combustibles fósiles (por ejemplo, carbón), energía atómica o cualquier fuente de energía alternativa (solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, etc.). La reducción de CO<sub>2</sub> para dar metanol permite el almacenamiento y transporte de energía en un producto líquido conveniente (es decir, metanol) de manera más conveniente, económica y segura que el gas de hidrógeno volátil. El metanol y/o dimetil éter son combustibles eficientes en motores de combustión interna o en pilas de combustible de metanol de oxidación directa (DMFC así como materias primas para olefinas, hidrocarburos sintéticos y productos variados). La presente invención extiende ampliamente el alcance de utilización del dióxido de carbono para la producción de metanol y/o dimetil éter a partir de fuentes naturales o industriales, incluso a partir del propio aire.
- 20
- 25

### Ejemplos

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

#### EJEMPLO 1

- 35 En una pila electroquímica dividida, usando haluros de tetrabutilamonio, preferentemente bromuro de tetrabutilamonio como electrolito sobre un electrodo de oro (cátodo) en medio de metanol acuoso o bien a -1,5 V o bien a -4 V frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl, se reduce el CO<sub>2</sub> y se electroliza agua para dar una mezcla 1:2 óptima de CO y H<sub>2</sub> en el cátodo. Se produce oxígeno puro así como cierta cantidad de bromo en el ánodo.

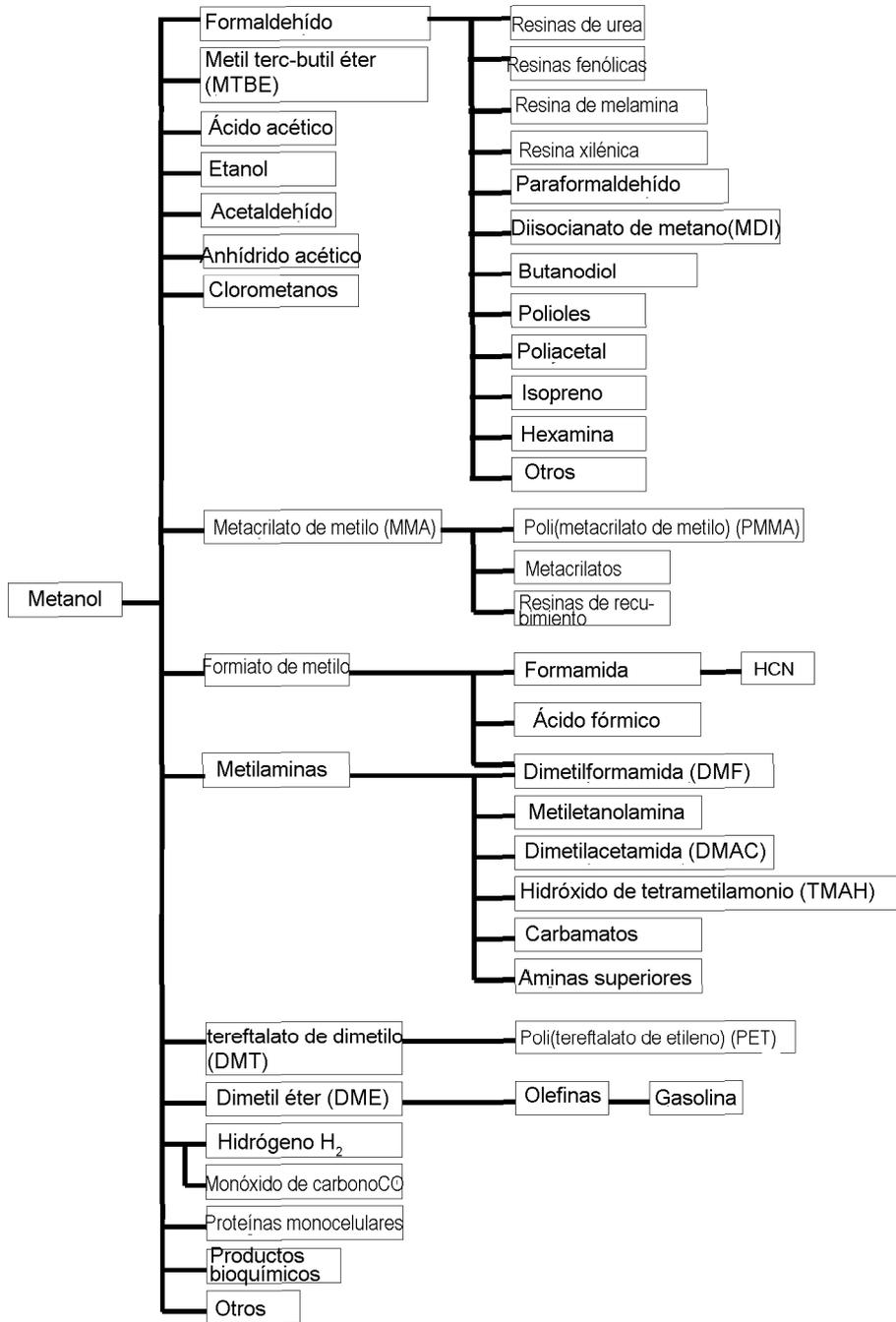
#### 40 EJEMPLO 2

- 45 En una pila electroquímica dividida, usando KHCO<sub>3</sub> 0,1 M acuoso como electrolito, se reduce el CO<sub>2</sub> en el cátodo de oro a -3,2 V frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl, se reduce el CO<sub>2</sub> y se electroliza agua para dar una mezcla 1:2 óptima de CO y H<sub>2</sub> adecuada para la síntesis de metanol. Las eficiencias faradaicas totales para la producción de CO y H<sub>2</sub> ascienden al 100%. Se produce oxígeno puro en el ánodo.

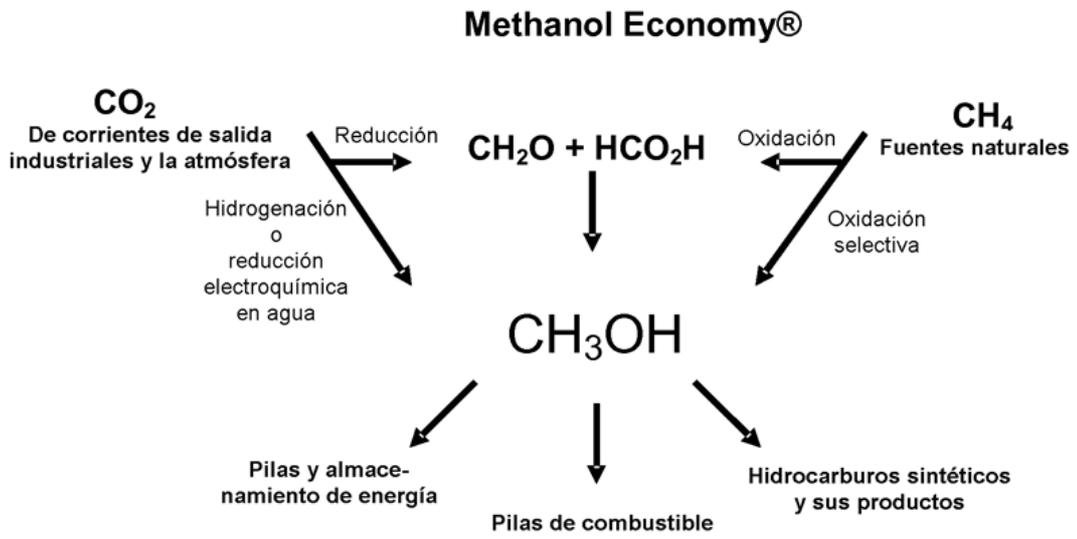
**REIVINDICACIONES**

1. Método de producción de metanol mediante reciclaje y conversión reductora de cualquier fuente disponible de dióxido de carbono, que comprende:
- 5 reducir electroquímicamente el dióxido de carbono en una pila electroquímica dividida que comprende un ánodo en un primer compartimento de pila y un electrodo de cátodo de metal en un segundo compartimento de pila que también contiene una disolución acuosa o disolución acuosa-metanólica de un electrolito de uno o más haluros de alquilamonio, carbonatos alcalinos o combinaciones de los mismos;
- 10 reciclar el dióxido de carbono al segundo compartimento de pila;
- reducir electroquímicamente el dióxido de carbono reciclado y la disolución en el segundo compartimento de pila para producir en el mismo una mezcla de reacción que contiene monóxido de carbono y gas de hidrógeno mientras se produce también oxígeno en el primer compartimento de pila en el ánodo, obteniéndose el monóxido de carbono y el gas de hidrógeno de la mezcla de reacción del segundo compartimento de pila y haciendo reaccionar el monóxido de carbono y el hidrógeno de la mezcla de reacción para producir metanol; y
- 15 en el que el monóxido de carbono y el gas de hidrógeno se obtienen en la mezcla de reacción en una razón de 1:2 o con mayores cantidades en exceso de gas de hidrógeno, y sin añadir hidrógeno desde el exterior de la pila.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que el monóxido de carbono y el gas de hidrógeno están presentes en la mezcla de reacción en una razón de 1:2 a 1:2,1.
- 25 3. Método según la reivindicación 1, en el que el electrolito comprende:
- (1) uno o más haluros de multi-alquilamonio, uno o más carbonatos o bicarbonatos alcalinos; y
- (2) metanol o agua.
- 30 4. Método según la reivindicación 3, en el que los haluros de multi-alquilamonio son haluros de tetrabutilamonio.
5. Método según la reivindicación 4, en el que los haluros de tetrabutilamonio se seleccionan del grupo que consiste en bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, yoduro de tetrabutilamonio y mezclas de los mismos.
- 35 6. Método según la reivindicación 1, en el que los carbonatos alcalinos incluyen bicarbonatos de sodio o potasio.
7. Método según la reivindicación 1, en el que el electrodo de cátodo de metal es un electrodo de Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni, Hg, In, Sn, Cd, Tl, Pb o Pt.
- 40 8. Método según la reivindicación 7, en el que el electrodo de cátodo de metal es un electrodo de oro.
9. Método según la reivindicación 1, en el que el CO y el H<sub>2</sub> producidos en el cátodo se hacen reaccionar posteriormente sobre catalizadores basados en Ni y Cu.
- 45 10. Método según la reivindicación 1, en el que la reducción electroquímica incluye aplicar una tensión de desde -1,5 hasta -4 V con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl.
11. Método según la reivindicación 1, que comprende además obtener el dióxido de carbono a partir de una corriente de salida de una planta industrial o central eléctrica de combustión de combustibles fósiles, de una fuente que acompaña al gas natural o de pozos geotérmicos.
- 50 12. Método según la reivindicación 1, que comprende además obtener el dióxido de carbono absorbiendo dióxido de carbono atmosférico sobre un adsorbente adecuado seguido por tratar el adsorbente para liberar del mismo el dióxido de carbono adsorbido.
- 55 13. Método según la reivindicación 12, en el que el adsorbente se trata mediante suficiente calentamiento o sometiendo el adsorbente a suficiente presión reducida para liberar el dióxido de carbono adsorbido.
- 60 14. Método según la reivindicación 1, en el que se proporciona energía eléctrica para la reducción electroquímica del dióxido de carbono de una fuente de energía basada en la energía nuclear, hidroeléctrica, eólica, geotérmica o solar.

FIG. 1: Materiales y productos químicos derivados del metanol



TÉCNICA ANTERIOR



**FIG. 2**