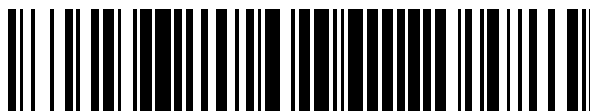


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 607**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (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: **15.05.2013 PCT/EP2013/059980**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13171239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2013 E 13724223 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2850045**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de metanol y productos derivados del metanol a partir de óxidos de carbono**

30 Prioridad:

15.05.2012 EP 12382177

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

17.01.2019

73 Titular/es:

**FUNDACIÓ INSTITUT CATALÀ D'INVESTIGACIÓ
QUÍMICA (100.0%)
Av. Països Catalans, 16
43007 Tarragona, ES**

72 Inventor/es:

**URAKAWA, ATSUSHI y
BANSODE, ATUL BABAN**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 696 607 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

Procedimiento para la preparación de metanol y productos derivados del metanol a partir de óxidos de carbono

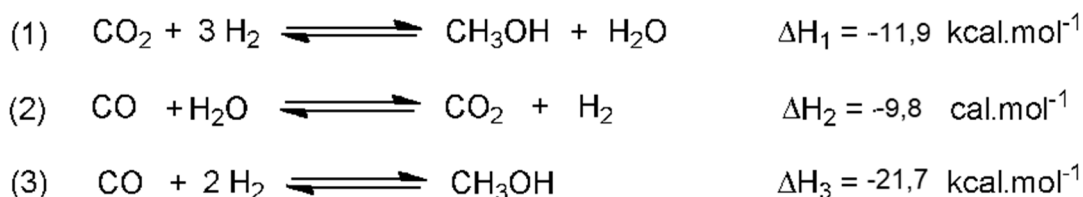
- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metanol, dimetil éter, alcanos y alquenos a partir de óxidos de carbono.

Antecedentes de la invención

- 10 El dióxido de carbono se acumula en la atmósfera y se ha sugerido que causa el denominado efecto invernadero. Por tanto, la reducción del dióxido de carbono de la atmósfera y fuentes de emisión es de gran interés para mitigar el calentamiento global. Al mismo tiempo, la fuente de átomos de carbono del dióxido de carbono proviene mayoritariamente de la combustión de combustibles fósiles, que causa la pérdida de fuentes naturales del carbono en la tierra. Una solución atractiva a ambos problemas es el uso de esta gran cantidad de dióxido de carbono para su transformación en compuestos valiosos y combustibles químicos tales como el metanol y sus productos de transformación. Esto permite reducir la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera así como cerrar el ciclo del carbono que tiene un extremo abierto en este momento.

- 20 El metanol es uno de los principales compuestos químicos para las industrias, y una alternativa prometedora al petróleo y al gas natural, con aplicaciones en almacenamiento de energía, células de combustible, y la preparación de una variedad de productos químicos a granel tales como formaldehído, dimetil éter, etileno, propileno, gasolina y ácido acético. La síntesis de metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono o a partir de mezclas de hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono (el denominado sintegas) usando un catalizador sólido todavía sigue atrayendo mucho interés debido a su relevancia económica y medioambiental, convirtiendo así al dióxido de carbono en una fuente de carbono renovable y valiosa en lugar de la causa del calentamiento global.

25 La síntesis catalítica del metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono o sintegas es una reacción exotérmica muy bien conocida con un equilibrio limitado, que requiere normalmente una temperatura y una presión moderadamente elevadas. El procedimiento de la síntesis del metanol se puede resumir tal como sigue:



Esquema 1

- 30 El metanol y el monóxido de carbono se producen de forma competitiva a partir de dióxido de carbono a través de la síntesis de metanol (ecuación (1)) y la reacción de desplazamiento inversa de gas de agua (ecuación (2) hacia la izquierda). Por tanto, se ha sugerido que, a fin de aumentar la cantidad de metanol formado, es necesaria una cantidad estequiométrica o superestequiométrica de hidrógeno, es decir, una relación molar de dióxido de carbono con respecto al hidrógeno igual o superior a 1:3.

- 40 Los primeros catalizadores usados en la síntesis comercial de metanol eran de ZnO/Cr₂O₃, estando enriquecida la mezcla en ZnO. Este procedimiento se realizó a 350 °C, y a aproximadamente 260 bar, haciendo reaccionar hidrógeno con una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono (patentes de los Estados Unidos con números US1569775 y US1558559). Este sistema catalítico sufre una desactivación y, en la planta del procedimiento, se ha de reciclar una cantidad significativa de la mezcla sin reaccionar de óxidos de carbono e hidrógeno debido a la conversión parcial de los óxidos después de un paso a través del reactor.

- 50 Ipatieff y colaboradores comunicaron un procedimiento para la síntesis de metanol haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, usando un catalizador basado en cobre-alúmina con GHSV bajas en el intervalo de 900 a 1600 h⁻¹. El catalizador de cobre-alúmina se preparó mediante un método de deposición por precipitación que comprende la precipitación de carbonato de cobre en una suspensión de alúmina, seguida de la calcinación del precipitado seco a 240 °C. Aunque este procedimiento presenta altas conversiones de los óxidos de carbono en un paso a través del lecho de catalizador y de que es selectivo para la formación de metanol, la cantidad de metanol obtenido mediante este procedimiento por unidad de tiempo es demasiado baja para aplicación comercial. (V. N. Ipatieff et al., "Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Hydrogen over Copper-Alumina Catalysts. Mechanism of Reaction", *Journal of the American Chemical Society*, 1945, vol. 67, págs. 2168-2171).

Posteriormente se desarrollaron otros catalizadores basados en óxidos mixtos de cobre-zinc soportados sobre óxidos de aluminio, o mezclados con los mismos, para la síntesis de metanol. Estos catalizadores se preparan normalmente mediante coprecipitación de los óxidos metálicos correspondientes en medio acuoso, lo que permite controlar la superficie activa del catalizador y su contenido de cobre. La producción de metanol se lleva a cabo normalmente en condiciones de temperatura moderada (220-275 °C) y presión baja (50-100 bar). Lamentablemente, en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, una conversión por paso del procedimiento, incluso usando una elevada relación H₂: sintegas rico (H₂/CO = 5) se limita a una baja conversión total de los óxidos de carbono. Esta baja conversión por paso de los óxidos de carbono se ha atribuido a la limitación termodinámica de la reacción altamente exotérmica. Consiguientemente, es necesario el reciclado de los óxidos de carbono sin reaccionar para promover su conversión, lo que lleva a un mayor coste producción asociado a un diseño más sofisticado del procedimiento.

La alta exotermia de la reacción es igualmente bien conocida por desactivar el catalizador de la reacción a largo plazo. En este área, Pozen y colaboradores comunicaron un ejemplo representativo de un procedimiento que usa un catalizador disponible en el mercado basado en cobre-zinc-óxido de aluminio para la síntesis de metanol haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, a una temperatura de 250 °C y a una presión de 70 bar, y una relación molar de hidrógeno con respecto al dióxido de carbono de 3,1 a 1. Este procedimiento presenta una alta selectividad por la formación del metanol si bien se ha demostrado que la conversión por paso de los óxidos de carbono es baja, ya que se requiere un reactor de bucle con separación de productos y reciclado interno para conseguir conversiones globales elevadas (F. Pontzen et al., "CO₂-based methanol and DME -Efficient technologies for industrial scale production" *Catalysis Today*, 2011, vol. 171, págs. 242-250).

Otro catalizador basado en cobre se ha divulgado en el estado de la técnica con el fin de mejorar los rendimientos por paso del metanol. Se usó un catalizador binario basado en la combinación de un catalizador homogéneo de formiato de potasio y un catalizador sólido de cobre-magnesio en disolventes alcohólicos para la síntesis de metanol a partir de sintegas a baja temperatura (Tian-Sheng Zhao, et al. "A novel low-temperature methanol synthesis method from CO/H₂/CO₂ based on the synergistic effect between solid catalyst and homogeneous catalyst", *Catalysis Today*, 2010, vol. 149, págs. 98-104). Lamentablemente, debido al uso de un disolvente y de un catalizador homogéneo, la producción de metanol a escala industrial no es fácil de realizar.

Como alternativa, se realizó otra síntesis de metanol en condiciones de reacción modificadas, tales como condiciones supercríticas, con el fin de mejorar los rendimientos por paso del metanol. Se empleó un catalizador basado en cobre-zinc (Cu/ZnO) para la formación de metanol en condiciones supercríticas. Las condiciones de reacción divulgadas en este documento implican una temperatura de 270 °C, una presión de 62 bar, y la adición de disolventes, por ejemplo n-hexano o 2-butanol. (Prasert Reubroycharoen, et al. "Methanol Synthesis in Inert or Catalytic Supercritical Fluid", *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, vol. 163, págs. 367-378). Lamentablemente, el procedimiento continuo para la preparación del metanol requiere una gran cantidad de disolvente y, por tanto, el uso de las condiciones mencionadas anteriormente en la producción a escala industrial de metanol es difícil de implementar.

Adicionalmente, el documento US2010088951 describe un procedimiento para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, principalmente una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno con una relación de hidrógeno con respecto al monóxido de carbono comprendida desde 0,5 a 1, a una presión comprendida desde 35 a 200 bar, a una temperatura de 275-300 °C, a una velocidad espacial comprendida desde 2000 a 4000 h⁻¹, y en presencia de un catalizador que comprende cobre, zinc y potasio. Análogamente, el documento US4477594 describe un procedimiento para la síntesis de una mezcla de metanol e hidrocarburos alifáticos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende cobre, aluminio, zinc, potasio y otros óxidos de metal, a una presión de 35-200 bar, a una temperatura desde 200 a 450 °C. Estos procedimientos producen metanol junto con otros alcoholes y subproductos con una baja conversión de óxido de carbono, y una baja selectividad por la formación de metanol, así como una baja productividad de metanol.

Por tanto, de todo lo que se conoce del estado de la técnica se deduce que sigue existiendo la necesidad de proporcionar un procedimiento más productivo para la preparación de metanol mediante reducción de óxidos de carbono con una elevada conversión por paso, una elevada selectividad, y sin la desactivación del catalizador usado.

Sumario de la invención

Los inventores han descubierto un procedimiento más productivo para preparar metanol que presenta una elevada conversión por paso de óxidos de carbono y una elevada selectividad por la formación de metanol con respecto a los subproductos formados en la reacción, es decir, monóxido de carbono, dimetil éter, formiato de metilo, olefinas y alcanos, entre otros. El procedimiento se basa en la selección de una relación molar específica de hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono, la temperatura, la presión, y la velocidad espacial para llevar a cabo una hidrogenación mejorada de óxidos de carbono en presencia

de una mezcla que comprende mezclas específicas de Cu y/o Zn, en forma de metal libre o en forma de óxidos metálicos para dar metanol. Así pues, el procedimiento de la invención permite disponer de un procedimiento para preparar metanol con una elevada conversión por paso de óxidos de carbono, evitando la necesidad de reciclar los óxidos de carbono sin reaccionar, y sin la desactivación de la mezcla (I) o, alternativamente la mezcla (II), tal como se definen más adelante. La cantidad de metanol obtenido mediante el procedimiento de la invención está comprendida generalmente desde 600 a 7700 mg de metanol por gramo de la mezcla (I) o, alternativamente la mezcla (II), por hora. Los inventores han descubierto también procedimientos para la preparación de productos derivados del metanol, tales como dimetil éter (DME), alcanos y alquenos, usando el procedimiento para la preparación de metanol de la presente invención.

10

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metanol, con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 65 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 75 %, que comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos; a una presión igual o superior a 200 bar; a una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 200 000 h⁻¹ en presencia de una mezcla (I) que comprende M₁ y M₂ o, alternativamente, en presencia de una mezcla (II) que comprende M₁, M₂ y al menos un compuesto de fórmula A_nO_m, en el que: la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono es igual o superior a 3:1; M₁ es Cu, CuO, Cu₂O o una mezcla de los mismos; M₂ es Zn, ZnO o una mezcla de los mismos; A es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Mg²⁺, Al³⁺, Si²⁺, Si⁴⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, V²⁺, V³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zr⁴⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Mn⁶⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, y Th⁴⁺; y n es un número entero seleccionado de 1 a 3; m es un número entero seleccionado de 1 a 9; siendo la suma de cargas positivas de A_n igual a la suma de cargas negativas de O_m.

25 Descripción detallada de la invención

Todos los términos usados en esta solicitud, a menos que se indique otra cosa, se deben entender en su significado ordinario conocido en la técnica. Otras definiciones más específicas para determinados términos usados en la presente solicitud son tal como se establecen a continuación y como se pretenden aplicar uniformemente a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones a menos que una definición establecida expresamente proporcione una definición más amplia.

30

En el contexto de la invención, "relación molar" se refiere al número de moles de hidrógeno molecular con respecto al número de moles de dióxido de carbono, o se refiere al número de moles de hidrógeno molecular con respecto a la suma del número de moles de dióxido de carbono y el número de moles de monóxido de carbono, o se refiere al número de moles de hidrógeno molecular con respecto al número de moles de monóxido de carbono necesarios para producir metanol o productos derivados del metanol.

35

En el contexto de la invención, la expresión "relación en peso" se refiere a la cantidad, expresada en gramos, de M₂ dividida por la cantidad, expresada en gramos, de M₁.

40

La expresión "cantidad catalíticamente eficaz" se refiere al hecho de que la cantidad de la mezcla (I), la mezcla (II), y/o el compuesto (IV) es suficiente para que tenga lugar la reacción catalizada. En algunos casos particulares, especialmente para procedimientos discontinuos o no continuos y experimentos continuos cortos, una "cantidad catalíticamente eficaz" se refiere al hecho de que la cantidad de la mezcla (I), la mezcla (II), y/o el compuesto (IV) es mucho menor que la cantidad estequiométrica de cada uno de los óxidos de carbono.

45

La expresión "cantidad superestequiométrica eficaz" se refiere al hecho de que la cantidad de la mezcla (I), la mezcla (II), y/o el compuesto (IV) es superior a un equivalente molar de cada uno de los óxidos de carbono requeridos para que tenga lugar la reacción.

50

El término "sintegas" y las expresiones "gas sintético" o "gas de síntesis" se refieren a una mezcla de gases que contienen cantidades variables de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El sintegas se prepara normalmente a partir de combustibles fósiles, por ejemplo, gas o petróleo, mediante reformado con vapor o mediante gasificación de la biomasa. La composición del sintegas varía de acuerdo con el modo en que se prepara. Con mayor frecuencia, el sintegas contiene hidrógeno molecular como componente principal, y una cantidad de monóxido de carbono mayor que la cantidad de dióxido de carbono. El contenido de dióxido de carbono del sintegas se puede aumentar mediante el tratamiento del sintegas con agua de acuerdo con la reacción de desplazamiento de gas de agua siguiendo métodos conocidos en la técnica.

55

La expresión "óxidos de carbono" se refiere al monóxido de carbono, al dióxido de carbono o a mezclas de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

60

La expresión "conversión por paso de óxidos de carbono" o el término "conversión" tienen el mismo significado, y se usan indistintamente. Se refieren a la cantidad de óxidos de carbono (CO₂ y/o CO) transformados en otro compuesto

65

químico con respecto a la cantidad inicial de óxidos de carbono. En el caso específico de un procedimiento continuo, se refiere a la cantidad de óxidos de carbono transformados en otro compuesto químico con respecto a la cantidad inicial de óxidos de carbono tras un paso en el reactor. De forma alternativa, en el caso específico de un procedimiento discontinuo, se refiere a la cantidad de óxidos de carbono transformados en otro compuesto químico con respecto a la cantidad inicial de óxidos de carbono tal finalizar la reacción. Este término se usa para describir transformaciones que llevan a productos químicos más "valiosos" tales como, por ejemplo, la conversión de CO y/o CO₂ en metanol, éteres, alcanos o alquenos. En el contexto de la invención, la conversión se expresa como un porcentaje y se puede calcular dividiendo el número de moles de productos formados durante el procedimiento que contienen carbono por el número de moles de óxidos de carbono inicialmente presentes.

10

Las expresiones "selectividad por la formación de metanol" o "selectividad por la formación de dimetil éter (DME)" o "selectividad por la formación de alcanos" o "selectividad por la formación de alquenos", expresada en porcentaje, se refiere a la cantidad molar de metanol producido, o a la cantidad molar de DME producido, o a la cantidad molar de alcano producido, o a la cantidad molar de alqueno producido con respecto a la cantidad molar total de productos que contienen carbono obtenidos en la reacción.

15

La expresión "hidrógeno molecular" o los términos "hidrógeno" o "H₂" tienen el mismo significado, y se usan indistintamente.

20 La expresión "velocidad espacial" se refiere al cociente del caudal volumétrico entrante de los reactantes dividido por el volumen del reactor, e indica los volúmenes de alimentación del reactor que pueden ser tratados en una unidad de tiempo. La velocidad espacial se puede expresar como $SV = u_0/V$, en la que u_0 representa el caudal volumétrico de los reactantes que entran en el reactor (por ejemplo, expresado en m³ por segundo o m³ por hora), y V representa el volumen del propio reactor (por ejemplo, expresado en m³). Existen valores especiales para esta medición para líquidos y gases, y para sistemas que usan catalizadores sólidos.

25

La expresión "velocidad espacial horaria de gas" o el término "GHSV" tienen el mismo significado, y se usan indistintamente. La GHSV es la medición específica de la velocidad espacial para gases, y se puede expresar como el caudal de gas reactante dividido por el volumen del reactor o como (volumen de alimentación en forma de gas a temperatura y presión convencionales por unidad de tiempo)/(volumen del reactor o su contenido de catalizador).

30

La expresión "*in situ*" se refiere a la operación o procedimiento que se realiza en el sitio. En el contexto de la presente invención, de acuerdo con esto, una mezcla (I), una mezcla (II) o un compuesto (IV) activado "*in situ*" significa que esos compuestos son reducidos en el mismo recinto en el que tiene lugar posteriormente el procedimiento catalítico.

35

La expresión "alqueno (C₂-C₈)" o el término "olefina" tienen el mismo significado y se usan indistintamente.

El término "alqueno" se refiere a un hidrocarburo lineal o ramificado que contiene el número de átomos de carbono especificado en la descripción o en las reivindicaciones, y que contiene también al menos un doble enlace. Ejemplos incluyen, entre otros, etenilo, 1-propen-1-ilo, 1-propen-2-ilo, 3-propen-1-ilo, 1-buten-1-ilo, 1-buten-2-ilo, 3-buten-1-ilo, 3-buten-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 2-buten-2-ilo, 2-metil-1-propen-1-ilo, 2-metil-2-propen-1-ilo, 1,3-butadien-1-ilo, y 1,3-butadien-2-ilo.

40

45 El término "alcano" se refiere a un hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, que contiene el número de átomos de carbono especificado en la descripción o en las reivindicaciones. Ejemplos incluyen metano, etano, propano, isopropano, butano, isobutano, sec-butano y terc-butano.

El término "alquilo" se refiere a una cadena de alquilo saturada, lineal o ramificada, que contiene el número de átomos de carbono especificado en la descripción o en las reivindicaciones. Ejemplos incluyen el grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo.

50

La expresión "mezcla enriquecida en" se refiere a una mezcla que tiene más de un componente que de otro. Por ejemplo, en el caso de una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) enriquecida en alcano (C₁-C₈), la cantidad de alcano (C₁-C₈) es mayor que la cantidad de alqueno (C₂-C₈).

55

Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metanol con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 65 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 75 % con respecto al resto de subproductos, por ejemplo, monóxido de carbono, éteres, alcanos y olefinas, a una GHSV elevada para la productividad de metanol.

60

Siguiendo el procedimiento conocido en el estado de la técnica para la preparación de metanol a partir de dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de monóxido de carbono y dióxido de carbono, existe la necesidad de reciclar los reactivos sin reaccionar tales como el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y el hidrógeno, así como la reactivación del catalizador a fin de tener un procedimiento viable y rentable. Evitar algunas de las etapas

65

de reciclado o activación mencionadas anteriormente se considera una contribución técnica al estado de la técnica, ya que permite la reducción significativa del equipo necesario para el procedimiento de producción de metanol y una vida útil del catalizador más larga.

- 5 En comparación con los procedimientos divulgados en la técnica anterior, el procedimiento de la invención aumenta tanto el rendimiento químico del metanol como la conversión por paso de los óxidos de carbono, de ese modo en tal cantidad que ya no es necesario el reciclado de los óxidos de carbono sin reaccionar. Adicionalmente, la cantidad de metanol obtenido mediante el procedimiento de la invención por gramo de la mezcla (I), o de la mezcla (II), por hora es mayor que la cantidad de metanol producida para los procedimientos del estado de la técnica. Sin desear quedar
10 ligado a teoría alguna, se cree que las condiciones específicas de reacción usadas en la presente invención permiten un ligero balance de las velocidades del equilibrio químico implicado de tal modo que la reacción de desplazamiento inversa de gas de agua (ecuación 2, Esquema 1) se ralentiza con respecto al otro equilibrio implicado, permitiendo así la elevada selectividad por el metanol y la conversión de los óxidos de carbono. Se cree también que las condiciones específicas de reacción usadas en la presente invención permiten la formación de una
15 fase líquida que desplaza el equilibrio termodinámico hacia la formación del metanol. Por tanto, el procedimiento de la invención permite obtener metanol con conversiones y selectividades elevadas.

Por otro lado, tal como se muestra en el ensayo de estabilidad de la mezcla (IIA) (véase la Tabla 6), la mezcla (II) no es desactivada por envenenamiento o descomposición en las condiciones de reacción, siendo estable en tales
20 condiciones durante aproximadamente 130 h. La mezcla (II) también es estable incluso si el procedimiento de la invención se detiene, y la mezcla (II) se expone al aire. Esto significa que la mezcla (II) se puede usar directamente, sin una etapa de activación previa, en reacciones de hidrogenación posteriores.

Esto es ventajoso ya que el procedimiento se puede llevar a cabo de forma continua añadiendo los materiales de
25 partida a un caudal constante, por ejemplo hidrógeno, y dióxido de carbono; y usando la misma mezcla (I), o la mezcla (II), presente en la mezcla de reacción. Así pues, en una realización preferente, el procedimiento de la invención es un procedimiento continuo.

En una realización, el procedimiento para la preparación de metanol de la presente invención con una conversión
30 por paso de óxidos de carbono igual o superior al 65 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 75 %, comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos; a una presión igual o superior a 200 bar; a una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 150 000 h⁻¹ en presencia de una mezcla (I) que comprende M₁ y M₂ o, alternativamente, en presencia de una mezcla (II) que comprende M₁, M₂ y al menos un compuesto de fórmula
35 A_nO_m, en el que: la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono es igual o superior a 3:1; M₁ es Cu, CuO, Cu₂O o una mezcla de los mismos; M₂ es Zn, ZnO o una mezcla de los mismos; A es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Mg²⁺, Al³⁺, Si²⁺, Si⁴⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, V²⁺, V³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zr⁴⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Mn⁶⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, y Th⁴⁺; y n es un
40 número entero seleccionado de 1 a 3; m es un número entero seleccionado de 1 a 9; siendo la suma de cargas positivas de A_n igual a la suma de cargas negativas de O_m.

En otra realización, el procedimiento para la preparación de metanol de la presente invención con una conversión
45 por paso de óxidos de carbono igual o superior al 65 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 80 %, comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos; a una presión igual o superior a 200 bar; a una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 20 000 h⁻¹ en presencia de una mezcla (I) que comprende M₁ y M₂ o, alternativamente, en presencia de una mezcla (II) que comprende M₁, M₂ y al menos un compuesto de fórmula
50 A_nO_m, en el que: la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono es igual o superior a 3:1; M₁ es Cu, CuO, Cu₂O o una mezcla de los mismos; M₂ es Zn, ZnO o una mezcla de los mismos; A es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Mg²⁺, Al³⁺, Si²⁺, Si⁴⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, V²⁺, V³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zr⁴⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Mn⁶⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, y Th⁴⁺; y n es un
55 número entero seleccionado de 1 a 3; m es un número entero seleccionado de 1 a 9; siendo la suma de cargas positivas de A_n igual a la suma de cargas negativas de O_m.

En otra realización, en el procedimiento para preparar metanol de la presente invención la mezcla (I) o, alternativamente la mezcla (II), es obtenible por coprecipitación. El método de coprecipitación para la preparación de catalizadores heterogéneos es bien conocido en el estado de la técnica. El procedimiento de coprecipitación
60 comprende principalmente las siguientes etapas: precipitación, envejecimiento, filtración, lavado, secado y calcinación. La etapa de precipitación comprende la precipitación simultánea de las sales metálicas.

Durante la etapa de precipitación, envejecimiento y/o calcinación se establecen las propiedades básicas del catalizador. Por tanto, se puede influir significativamente en el rendimiento del catalizador modificando las
65 condiciones de la precipitación, el envejecimiento, el lavado y/o la calcinación. (Véase K.P. de Jong, "Synthesis of

Solid catalyst", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2009, Weinheim, Capítulo 7. *Co-precipitation*, págs. 135-151).

Los términos "obtenible" u "obtenido", tal como se usan en la presente invención, tienen el mismo significado y se usan indistintamente. En cualquier caso, el término "obtenible" incluye al término "obtenido".

En una realización preferente, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (I) que comprende M_1 y M_2 , obtenible mediante un procedimiento que comprende: (a) poner en contacto CuX y ZnY con una base para formar un precipitado; (b) filtrar, lavar y secar el precipitado obtenido en la etapa (a) para formar un sólido; y (c) calcinar el sólido obtenido en la etapa (b); o, alternativamente, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (II) que comprende M_1 , M_2 y al menos un compuesto de fórmula A_nO_m , obtenible mediante un procedimiento que comprende: (a') poner en contacto CuX , ZnY y AZ con una base para formar un precipitado; (b) filtrar, lavar y secar el precipitado obtenido en la etapa (a') para formar un sólido; y (c') calcinar el sólido obtenido en la etapa (b'); en el que X, Y y Z son cada uno un anión seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en NO_3^- , Cl^- , Br^- , F^- , I^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- y tartrato.

En una realización de la invención, el procedimiento de coprecipitación para preparar la mezcla (I), o la mezcla (II), comprende además una etapa adicional tras la etapa (a), (a'), o (a'') de envejecimiento del precipitado obtenido en la etapa (a). Preferentemente, la etapa de envejecimiento se lleva a cabo durante un periodo de tiempo comprendido desde 24 a 72 h.

En una realización preferente, X, Y y Z son cada uno un anión seleccionado independientemente entre NO_3^- , Cl^- y CH_3COO^- .

En una realización preferente, en la etapa de precipitación (a), (a'), o (a'') del procedimiento de coprecipitación para preparar la mezcla (I), o la mezcla (II), la base usada se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos, de metales alcalino-térreos o de amonio; carbonatos de metales alcalinos, de metales alcalino-térreos o de amonio; bicarbonatos de metales alcalinos, de metales alcalino-térreos o de amonio; y citrato de metales alcalinos. Preferentemente, la base se selecciona entre carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de sodio, bicarbonato de amonio e hidróxido de potasio. Incluso más preferentemente, la base es hidróxido de potasio.

En una realización preferente, en la etapa de precipitación (a), (a'), o (a'') del procedimiento de coprecipitación para preparar la mezcla (I), o la mezcla (II), X, Y y Z son NO_3^- .

En una realización preferente, en la etapa de precipitación (a), (a'), o (a'') del procedimiento de coprecipitación para preparar la mezcla (I), o la mezcla (II), la base usada es KOH, y X, Y y Z son NO_3^- .

En una realización preferente, la etapa de precipitación (a), (a'), o (a'') del procedimiento de coprecipitación para preparar la mezcla (I), o la mezcla (II), se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde 60 a 95 °C. Preferentemente, la temperatura está comprendida desde 70 a 90 °C. Más preferentemente, la temperatura es de aproximadamente 80 °C.

En una realización preferente, la etapa de precipitación (a), (a'), o (a'') del procedimiento de coprecipitación para preparar la mezcla (I), o la mezcla (II), se lleva a cabo a un pH comprendido desde 8 a 11. Preferentemente, el pH está comprendido desde 9,5 a 10,5.

En una realización de la invención, la etapa de calcinación (c), (c'), o (c'') del procedimiento de coprecipitación para preparar la mezcla (I), o la mezcla (II), se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde 250 a 500 °C. Preferentemente, la temperatura está comprendida desde 350 a 450 °C. Más preferentemente, la temperatura es de 400 °C.

En una realización de la presente invención, la mezcla (I), o la mezcla (II), se activa solamente una vez, concretamente antes de efectuar la primera reacción de hidrogenación. Por tanto, en esta realización el procedimiento de la invención comprende además una etapa previa de activación de la mezcla (I), o la mezcla (II). La mezcla o la mezcla (II) se pueden activar mediante la reducción de los óxidos de Zn y/o Cu correspondientes en presencia de hidrógeno. En una realización más preferente, el procedimiento de la invención comprende además una etapa previa de activación de la mezcla (I), o la mezcla (II), a una temperatura comprendida desde 250 a 400 °C durante un tiempo comprendido desde 1 a 5 horas en atmósfera de hidrógeno.

En otra realización de la presente invención, cuando el contenido de hidrógeno en la mezcla de reacción es superior al 69 %, el procedimiento se puede llevar a cabo sin activación. En tal caso, los óxidos metálicos que forman parte de la mezcla (I), o la mezcla (II), se reducen total o parcialmente *in situ* en la mezcla de reacción por la acción del hidrógeno.

En una realización de la invención, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (I), o la mezcla (II), obtenible mediante el procedimiento de coprecipitación tal como se ha definido anteriormente; en el que M_1 está comprendido desde 20 a 90 % en peso. Preferentemente, M_1 está comprendido
5 desde 25 a 70 % en peso.

En una realización de la invención, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (II), obtenible mediante el procedimiento de coprecipitación tal como se ha definido anteriormente; en el que M_1 está comprendido desde 20 a 90 % en peso y A_nO_m está comprendido desde 4 a 50 % en peso.
10 Preferentemente, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (II), en la que M_1 está comprendido desde 25 a 75 % en peso y A_nO_m está comprendido desde 4 a 50 % en peso.

Por último, las condiciones de reacción del procedimiento de la invención facilitan el reciclado del hidrógeno sin reaccionar. Así pues, en una realización preferente, el procedimiento de la invención tal como se ha definido
15 anteriormente comprende además una etapa adicional de separación del hidrógeno sin reaccionar.

El procedimiento para reciclar el hidrógeno se puede llevar a cabo mediante evaporación instantánea. Preferentemente, el reciclado del hidrógeno se lleva a cabo mediante evaporación instantánea operada a alta presión. La evaporación instantánea es la operación en la que se genera un vapor parcial cuando una corriente
20 líquida saturada sufre una reducción de presión al pasar a través de una válvula reguladora u otros dispositivos reguladores. Si la válvula o el dispositivo regulador están localizados en la entrada de un vaso a presión de modo que la evaporación instantánea se produce dentro del vaso, entonces el vaso se denomina con frecuencia tambor de expansión súbita.

25 Cuando el procedimiento de la invención es un procedimiento continuo, el hidrógeno sin reaccionar se puede alimentar de vuelta a través de un bucle de reciclado al reactor en el que se lleva a cabo el procedimiento de la invención o, de forma alternativa, a un reactor posterior conectado en serie al primer reactor en el que se lleva a cabo el procedimiento.

30 Así pues, en una realización preferente, el procedimiento para la reutilización del hidrógeno comprende: (a) separar el hidrógeno del producto, preferentemente a alta presión; (b) introducir el hidrógeno en otro reactor conectado en serie con el primer reactor; y (c) hacer reaccionar el hidrógeno con una cantidad adicional de óxidos de carbono en presencia de una mezcla (I), o de una mezcla (II), en el segundo reactor. También pueden estar conectados varios reactores en serie para la reutilización del hidrógeno sin reaccionar. El tamaño de los reactores se puede reducir a lo
35 largo de la serie debido a la cantidad reducida de hidrógeno.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo a alta presión. El uso de altas presiones permite ventajosamente reducir el tamaño del reactor a la misma tasa de producción. Esto es ventajoso debido a que se pueden reducir el coste del procedimiento y la energía requerida para llevar a cabo el procedimiento. Adicionalmente, el uso de altas
40 presiones permite también llevar a cabo el procedimiento a un menor caudal de los materiales de partida en el reactor, disminuyendo así las caídas de presión y aumentando el tiempo de contacto de los reactantes con los catalizadores.

Generalmente, la adición del dióxido de carbono se lleva a cabo mediante una bomba de líquidos, haciendo así más
45 seguro el procedimiento y más fácil de manipular.

El procedimiento para la preparación de metanol de la presente invención puede proporcionar una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior a los siguientes porcentajes: 65 %, 66 %, 67 %, 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, y 99 %. Además, el procedimiento para la preparación de metanol de la presente invención puede proporcionar una selectividad por la formación de metanol igual o superior a los siguientes porcentajes: 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, y 99 %.

55 En una realización preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 200 a 1000 bar. En una realización preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 300 a 500 bar. En una realización más preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 350 a 400 bar. Preferentemente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 360 bar.

60 En otra realización preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C. En una realización más preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde 230 a 300 °C; más preferentemente, a una temperatura comprendida desde 240 a 300 °C; mucho más preferentemente, a una temperatura comprendida desde 260 a 300 °C. Preferentemente, el
65 procedimiento de la invención se lleva a cabo a una temperatura de 260 °C.

En otra realización preferente, la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono está comprendida desde 3:1 a 20:1. En una realización más preferente, la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono está comprendida desde 7:1 a 20:1. En una realización mucho más preferente, la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono está comprendida desde 8:1 a 20:1. En una realización aún mucho más preferente, la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono está comprendida desde 10:1 a 20:1. Preferentemente, la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono es de 10:1.

En otra realización preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 200 a 1000 bar, y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono está comprendida desde 3:1 a 20:1. En una realización preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 350 a 400 bar, y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono está comprendida desde 3:1 a 20:1.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 150 000 h⁻¹. En una realización preferente, la velocidad espacial está comprendida desde 5000 a 100 000 h⁻¹; más preferentemente, la velocidad espacial está comprendida desde 5000 a 50 000 h⁻¹. En una realización mucho más preferente, la velocidad espacial está comprendida desde 5000 a 20 000 h⁻¹. En una realización aún más preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una velocidad espacial comprendida desde 8000 a 15 000 h⁻¹. En una realización más preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una velocidad espacial comprendida desde 9000 a 11 000 h⁻¹.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (I), o la mezcla (II), en las que M₁ se selecciona entre Cu, CuO y mezclas de los mismos y M₂ se selecciona entre Zn, ZnO y mezclas de los mismos. Preferentemente, la mezcla (I), o la mezcla (II), están disponibles en el mercado.

En otra realización preferente, el procedimiento de la invención comprende adicionalmente una etapa previa de preparación de la mezcla (I), o la mezcla (II), mediante coprecipitación. El procedimiento de coprecipitación comprende las etapas mencionadas anteriormente.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (I), o la mezcla (II). En una realización más preferente, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (I), o la mezcla (II), en las que M₁ es Cu, y M₂ es ZnO. En otra realización preferente, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (I), o la mezcla (II), en las que M₁ es CuO, y M₂ es ZnO.

Preferentemente, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de una mezcla (II). En una realización más preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de una mezcla (II), en el que A es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Mg²⁺, Al³⁺, Si²⁺, Si⁴⁺, Zr⁴⁺, La³⁺, Ce³⁺, Cr³⁺ y Ce⁴⁺. En una realización mucho más preferente, en la mezcla (II), A es Mg²⁺ y/o Al³⁺. En una realización aún mucho más preferente, en la mezcla (II), A es Al³⁺, n es 2 y m es 3.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (I), o la mezcla (II), en las que M₁ se selecciona entre Cu, CuO y mezclas de los mismos; M₂ se selecciona entre Zn, ZnO y mezclas de los mismos; y A se selecciona entre Mg²⁺, Al³⁺ y mezclas de los mismos. En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (II), en la que M₁ es CuO, M₂ es ZnO, y A se selecciona entre Mg²⁺, Al³⁺ y mezclas de los mismos.

En una realización de la invención, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (I), o la mezcla (II), en las que M_1 está comprendido desde 20 a 90 % en peso. Preferentemente, M_1 está comprendido desde 25 a 70 % en peso. En otra realización de la invención, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (II), en la que M_1 está comprendido desde 20 a 90 % en peso y A_nO_m está comprendido desde 4 a 50 % en peso. En una realización preferente, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (II), en la que M_1 está comprendido desde 25 a 75 % en peso y A_nO_m está comprendido desde 4 a 50 % en peso.

10 En una realización preferente, la mezcla (II) es la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (IIA), en la que el contenido de CuO es 29 % en peso, el contenido de ZnO es 28 % en peso, y el contenido de Al_2O_3 es 43 % en peso. La mezcla (IIA) se usa preferentemente para la preparación de metanol a partir de dióxido de carbono, a partir de monóxido de carbono, o a partir de una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono.

15 En otra realización preferente, la mezcla (II) es la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (IIB), en la que el contenido de CuO es 48 % en peso, el contenido de ZnO es 47 % en peso, y el contenido de Al_2O_3 es 5 % en peso. La mezcla (IIB) se usa preferentemente para la preparación de un producto valioso tal como dimetil éter a partir de metanol, el cual se ha preparado previamente a partir de dióxido de carbono, a partir de monóxido de carbono, o a partir de una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, tal como se menciona más adelante.

20 En otra realización preferente, la mezcla (II) es la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (IIC), en la que el contenido de CuO es 63,5 % en peso, el contenido de ZnO es 24,7 % en peso, y el contenido de Al_2O_3 es 10,1 % en peso. La mezcla (IIC) comprende además MgO como óxido de dopado, siendo el contenido de MgO del 1,3 % en peso. La mezcla (IIC) se usa preferentemente para la preparación de metanol a partir de dióxido de carbono, a partir de monóxido de carbono, o a partir de una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono. La mezcla (IIC) está disponible en el mercado con el nombre Catalizador basado en cobre para la síntesis de metanol de Alfa Aesar.

30 En una realización de la invención, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 200 000 h^{-1} en presencia de la mezcla (IIA), o alternativamente la mezcla (IIB), o alternativamente la mezcla (IIC); preferentemente en presencia de la mezcla (IIC). En una realización preferente, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 150 000 h^{-1} en presencia de la mezcla (IIA), o alternativamente la mezcla (IIB), o alternativamente la mezcla (IIC); preferentemente en presencia de la mezcla (IIC). En una realización más preferente, el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 100 000 h^{-1} en presencia de la mezcla (IIA), o alternativamente la mezcla (IIB), o alternativamente la mezcla (IIC); preferentemente en presencia de la mezcla (IIC).

40 En una realización de la invención, en la que cuando el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (I) que comprende M_1 y M_2 o, alternativamente, en presencia de una mezcla (II) que comprende M_1 , M_2 y al menos un compuesto de fórmula A_nO_m , entonces la proporción en peso de M_1 con respecto a M_2 está comprendida desde 0,1 a 2,1. Preferentemente, la proporción en peso de M_1 con respecto a M_2 está comprendida desde 0,2 a 2.

45 La mezcla (II) puede estar dopada con óxidos metálicos adicionales. La presencia de este óxido metálico adicional aumenta la estabilidad de la mezcla (II). En una realización preferente, la mezcla (II) usada en la presente invención comprende además óxidos metálicos adicionales de fórmula $A'_nO_{m'}$, en el que A' es un catión distinto a A , seleccionándose A' entre el grupo que consiste en Si^{4+} , Mg^{2+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Ce^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} y Zr^{4+} ; n' es un número entero seleccionado de 1 a 3; y m' es un número entero seleccionado de 1 a 9; siendo la suma de cargas positivas de A'_n igual a la suma de cargas negativas de $O_{m'}$. Más preferentemente, A' es Mg, n' es 1 y m' es 1.

50 El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en un reactor o reactores de lecho fijo. Un reactor de lecho fijo se refiere a un reactor en el que la mezcla sólida granular (I), o la mezcla (II), está empaquetada sobre el soporte fijo. Cuando la alimentación líquida o gaseosa pasa a través del lecho sólido que contiene la mezcla (I), o la mezcla (II), se producen las reacciones químicas, y la mezcla (I), o la mezcla (II), permanece donde está con la alimentación fluyendo a través de la misma. Esto es ventajoso ya que el procedimiento se puede llevar a cabo de forma continua, permitiendo una alta productividad de metanol sin requerir la separación del mismo de la mezcla (I), o la mezcla (II).

55 En una realización más preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo en más de un reactor de lecho fijo conectados en paralelo.

60 En otra realización, el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono. Así, cuando el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, entonces el procedimiento comprende una etapa previa de preparación de una mezcla de hidrógeno con monóxido de carbono y dióxido de carbono. Las mezclas anteriormente mencionadas de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de

carbono se pueden preparar a partir de combustibles fósiles mediante reformado con vapor o, alternativamente, a partir de biomasa mediante gasificación.

La mezcla así obtenida se puede someter adicionalmente a una reacción de desplazamiento de gas de agua con el fin de aumentar su cantidad de dióxido de carbono. Así pues, cuando el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con una mezcla de monóxido de carbono y dióxido de carbono, entonces el procedimiento comprende además las etapas previas de: (a) preparar una mezcla de hidrógeno con monóxido de carbono y dióxido de carbono, y (b) someter la mezcla obtenida en la etapa (a) a una reacción de desplazamiento de gas de agua. Esto es ventajoso ya que el procedimiento proporciona una mezcla de agua y metanol que está enriquecida en metanol, permitiendo una purificación más sencilla del metanol.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que, cuando el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con una mezcla de monóxido de carbono y dióxido de carbono, el monóxido de carbono reacciona en primer lugar con el agua producida en la formación del metanol a partir de dióxido de carbono para producir hidrógeno y dióxido de carbono. El dióxido de carbono así obtenido, con o sin separación de fases entre reactivos y productos, se convierte después en metanol y agua en las condiciones específicas de la invención. En el caso de separación de fases, domina la conversión en equilibrio de una fase del CO_2 en metanol.

En otra realización, el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con monóxido de carbono. Preferentemente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con una mezcla de monóxido de carbono y agua.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono. Esto es ventajoso ya que el uso de dióxido de carbono como fuente de carbono en la preparación de productos químicos valiosos tales como el metanol, es un objetivo buscado a largo plazo y permite no depender de los combustibles fósiles para la producción de metanol, cerrando de este modo el ciclo del carbono. Así pues, un procedimiento para la producción de metanol a partir de dióxido de carbono se puede considerar sostenible.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 90 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 80 %, en el que: el procedimiento se lleva a cabo a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida desde 250 a 320 °C; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 8:1 a 20:1.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 90 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 80 %, en el que: el procedimiento se lleva a cabo a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida desde 250 a 320 °C; a una velocidad espacial comprendida desde 8000 a 15 000 h^{-1} ; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 8:1 a 20:1.

En una realización alternativa, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 90 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 80 %, en el que: el procedimiento se lleva a cabo en presencia de la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (I), o la mezcla (II), a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida desde 250 a 320 °C; a una velocidad espacial comprendida desde 8000 a 15 000 h^{-1} ; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 8:1 a 20:1. Preferentemente, en presencia de la mezcla (IIA).

En una realización más preferente, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 95 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 98 %, en el que: el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida desde 250 a 300 °C; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 10:1 a 20:1.

En una realización alternativa, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 95 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 98 %, en el que: el procedimiento se lleva a cabo en presencia de la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (I), o la mezcla (II), a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida desde 250 a 300 °C; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 10:1 a 20:1. Preferentemente, en presencia de la mezcla (IIA).

En una realización más preferente, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 95 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 98 %, en el que: el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 350 a 400; a una temperatura

comprendida desde 250 a 300 °C; a una velocidad espacial comprendida desde 8000 a 15 000 h⁻¹; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 10:1 a 20:1.

5 En una realización alternativa, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 95 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 98 %, en el que: el procedimiento se lleva a cabo en presencia de la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (I), o la mezcla (II), a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida desde 250 a 300 °C; a una velocidad espacial comprendida desde 8000 a 15 000 h⁻¹; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 10:1 a 20:1; preferentemente en presencia de la mezcla (IIA).

10

En otra realización preferente, el procedimiento de la invención tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 85 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 95 %, en el que: el procedimiento se lleva a cabo en presencia de la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (I), o la mezcla (II), a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida desde 250 a 300 °C; a una
15 velocidad espacial comprendida desde 5000 a 50 000 h⁻¹; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 10:1 a 20:1; preferentemente en presencia de la mezcla (IIC).

El dióxido de carbono usado en el procedimiento de la invención puede proceder de la atmósfera o, de forma alternativa, de un procedimiento químico, por ejemplo, combustión. En una realización preferente, cuando el
20 procedimiento de la invención se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, entonces el procedimiento comprende además la etapa previa de capturar el dióxido de carbono de la atmósfera. Esto es ventajoso ya que el dióxido de carbono así obtenido se puede almacenar antes de su uso en la síntesis de metanol.

El hidrógeno usado en el procedimiento de la invención se puede preparar a partir de cualquier procedimiento
25 conocido en el estado de la técnica. En particular, el hidrógeno se puede preparar a partir de agua. La generación de hidrógeno a partir de agua se puede llevar a cabo mediante reacciones químicas, fotoquímicas o electroquímicas conocidas en el estado de la técnica. Así, en otra realización, el procedimiento de la invención comprende además una etapa previa de preparación de hidrógeno, preferentemente mediante electrolisis o mediante la reacción de disociación del agua. La reacción de disociación del agua permite la generación de hidrógeno y oxígeno a partir de
30 moléculas de agua.

El procedimiento de la invención proporciona metanol junto con una molécula de agua por molécula de metanol formada, entre otros subproductos. El agua así formada se puede separar del metanol mediante métodos conocidos en el estado de la técnica. Así, en otra realización, el procedimiento de la invención comprende además una etapa
35 adicional de separación del metanol de la mezcla de reacción, preferentemente mediante destilación.

Cuando el procedimiento de la invención es un procedimiento continuo, la cantidad de la mezcla (I), o la mezcla (II), varía dependiendo del número de ciclos del procedimiento. Así, la cantidad de la mezcla (I), o la mezcla (II), puede estar comprendida desde una cantidad catalíticamente eficaz hasta una cantidad superestequiométrica eficaz. En
40 una realización preferente, la cantidad de la mezcla (I), o la mezcla (II), es una cantidad catalíticamente eficaz.

La cantidad total de la mezcla (I), o la mezcla (II), usada en el procedimiento de la invención permite mayores tasas de producción de metanol con respecto a los procedimientos descritos en el estado de la técnica, haciendo así esta
45 reacción más rentable puesto que, para cantidades iguales de metanol producido, el procedimiento de la invención requiere menos cantidad de la mezcla (I), o la mezcla (II), que los procedimientos del estado de la técnica.

Los procedimientos para la conversión del metanol en otros compuestos valiosos tales como, por ejemplo, dimetil éter (DME), alcanos o alquenos, son conocidos en el estado de la técnica.

50 El DEM es industrialmente importante como material de partida en la producción de un agente de metilación, el sulfuro de dimetilo, y se usa también en aerosoles como gas propulsor. El DME se puede usar también como gasóleo o combustible de cocina, como refrigerante o como materia prima química. El DME se prevé actualmente como un aditivo o un sustituto del gasóleo prometedor y, por tanto, tiene aplicaciones en la industria de la automoción, en la generación de energía eléctrica y en la calefacción doméstica. El DME se forma habitualmente
55 mediante deshidratación del metanol en presencia de un compuesto resistente a la presencia de agua.

En una realización de la invención, el procedimiento definido anteriormente comprende además convertir el metanol en dimetil éter, con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 50 %, y una selectividad por la formación de dimetil éter igual o superior al 70 %, en presencia de un compuesto (IV) seleccionado entre el grupo
60 que consiste en alúmina, sílice-alúmina, zeolitas naturales, zeolita de aluminosilicato sintética, y aluminofosfocilatos.

Este procedimiento comprende preparar metanol siguiendo el procedimiento de la invención. Posteriormente, el metanol así obtenido se puede aislar o se puede transformar directamente en presencia de un compuesto (IV) para
65 proporcionar dimetil éter. La transformación del metanol en dimetil éter se puede llevar a cabo en el mismo reactor

que el de la síntesis de metanol, o en otro reactor, conectado preferentemente en serie. El metanol se puede almacenar antes de la síntesis del dimetil éter o bien se puede usar directamente en la síntesis del dimetil éter. La combinación de la temperatura, la presión, la velocidad espacial y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono usados en el procedimiento de la invención para la síntesis de metanol, se pueden usar en la síntesis del dimetil éter a partir del metanol. Esto es ventajoso ya que no es necesario llevar a cabo la purificación del metanol para la preparación de dimetil éter con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 50 %, y una selectividad por la formación de dimetil éter igual o superior al 70 %. El progreso de la reacción se puede controlar mediante técnicas cromatográficas habituales conocidas en la técnica tal como, por ejemplo, la cromatografía de gases (GC).

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además convertir el metanol en dimetil éter a una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono es de 10:1.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además preparar el dimetil éter, haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (I), o alternativamente la mezcla (II), y en presencia del compuesto (IV). Esto es ventajoso ya que la preparación de metanol y la preparación de dimetil éter se efectúan en el mismo reactor. Preferentemente, el procedimiento de la invención comprende además preparar el dimetil éter, haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos en presencia de la mezcla (I), o alternativamente la mezcla (II), y en presencia del compuesto (IV).

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además convertir el metanol en dimetil éter, añadiendo por separado el compuesto (IV). Así, la mezcla (I), o la mezcla (II), en primer lugar se coloca y se empaqueta en el lado del reactor más próximo a la entrada del mismo, y después se coloca el compuesto (IV) y se empaqueta en el mismo reactor, pero en el lado más próximo a la salida del mismo, estando el lecho de la mezcla (I), o la mezcla (II), separado físicamente del lecho del compuesto (IV). En una realización más preferente, en la conversión previa del metanol en dimetil éter, la conversión por paso de óxidos de carbono es igual o superior al 70 %, y una selectividad por la formación de dimetil éter es igual o superior al 75 %.

En otra realización preferente, el procedimiento para la preparación de dimetil éter definido anteriormente que comprende añadir por separado un compuesto (IV), comprende además la etapa previa de granular la mezcla (I), o la mezcla (II), y la etapa previa de granular por separado el compuesto (IV). Después, la mezcla (I), o la mezcla (II), y el compuesto (IV) se incorporan al mismo reactor, estando la mezcla (I), o la mezcla (II), y el compuesto (IV) físicamente separados.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además convertir el metanol en dimetil éter, llevando a cabo el procedimiento definido anteriormente para preparar metanol en presencia de una mezcla (I), o una mezcla (II), y un compuesto (IV). Así, se prepara previamente una mezcla física de la mezcla (I), o la mezcla (II), y el compuesto (IV), y la mezcla así formada se añade al reactor.

En una realización más preferente, en la conversión previa del metanol en dimetil éter, la conversión por paso de óxidos de carbono es igual o superior al 50 %, y una selectividad por la formación de dimetil éter es igual o superior al 70 %.

En una realización más preferente, el procedimiento para la preparación de dimetil éter definido anteriormente mediante la adición de una mezcla de la mezcla (I), o la mezcla (II), y el compuesto (IV), comprende además las etapas previas de preparar la mezcla de mezcla (I), o mezcla (II), y compuesto (IV) que comprenden:

- (a) granular la mezcla (I); o alternativamente la mezcla (II);
- (b) granular el compuesto (IV); y
- (c) mezclar físicamente la mezcla (I), o la mezcla (II), obtenida en la etapa (a), con el compuesto (IV) obtenido en la etapa (b).

Así, la combinación de la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono, la presión, la temperatura, y la velocidad espacial definidos anteriormente para el procedimiento de la invención permiten tener una elevada conversión por paso de óxidos de carbono global, una elevada selectividad por la formación de DME, y una mayor cantidad de DME obtenida por gramo de la mezcla (I), o la mezcla (II), y compuesto (IV) por unidad de tiempo.

- Los dos procedimientos alternativos mencionados anteriormente para la preparación de DME a partir de metanol tienen una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 50 %, y una selectividad por la formación de DME igual o superior al 70 %. Por consiguiente, el procedimiento de la invención para la preparación de DME puede proporcionar una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior a los siguientes porcentajes: 55 %, 60 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, y 99 %. Además, el procedimiento para la preparación de DME de la presente invención puede proporcionar una selectividad por la formación de DME igual o superior a los siguientes porcentajes: 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, y 99 %.
- 10 En una realización particular, en el procedimiento para convertir el metanol anteriormente obtenido en DME, la mezcla (II) usada para preparar metanol a partir de dióxido de carbono, o monóxido de carbono, o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, es la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (IIB).
- 15 En una realización particular, en el procedimiento para convertir el metanol anteriormente obtenido en DME, el compuesto (IV) se selecciona entre el grupo que consiste en alúmina y zeolitas de aluminosilicato. Preferentemente, el compuesto (IV) es una zeolita de aluminosilicato sintética. Más preferentemente, el compuesto (IV) es una zeolita de aluminosilicato sintética seleccionada entre el grupo que consiste en pentasil zeolita y una sal de la misma tal como, por ejemplo, la zeolita de aluminosilicato cristalina definida en la reivindicación 1 de la patente en Estados Unidos número US3702886, que tiene las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 1 de la memoria descriptiva de la patente US3702886:

TABLA 1

Distancia interplanar $d(A)$:	Intensidad relativa
11,1 ± 0,2	fuerte
10,0 ± 0,2.	fuerte
7,4 ± 0,15	débil
7,1 ± 0,15	débil
6,3 ± 0,1	débil
6,04	
} ± 0,1	débil
5,97	
5,56 ± 0,1	débil
5,01 ± 0,1	débil
4,60 ± 0,08	débil
4,25 ± 0,08	débil
3,85 ± 0,07	muy fuerte
3,71 ± 0,05	fuerte
3,04 ± 0,03	débil
2,99 ± 0,02	débil
2,94 ± 0,02	débil

- 25 La zeolita definida en la reivindicación 1 de la patente US3702886 está disponible en el mercado con el nombre ZSM-5 (IVA) o su sal de amonio (NH₄-ZSM-5).

En una realización preferente, en el procedimiento para convertir el metanol anteriormente obtenido en DME, la mezcla (II) es la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (IIB), y el compuesto (IV) es el compuesto (IVA).

- 30 Cuando el procedimiento de la invención es un procedimiento continuo, la cantidad del compuesto (IV) varía dependiendo del número de ciclos del procedimiento. Así, la cantidad del compuesto (IV) puede estar comprendida desde una cantidad catalíticamente eficaz hasta una cantidad superestequiométrica eficaz. En una realización preferente, la cantidad del compuesto (IV) es una cantidad catalíticamente eficaz.

- 35 El rendimiento del compuesto (IV) usado en el procedimiento de la invención es resistente a la presencia de agua. Esto es ventajoso ya que el procedimiento para la preparación de DME definido anteriormente se puede llevar a cabo en un único reactor en el que el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, o una mezcla de monóxido de carbono y dióxido de carbono con hidrógeno proporciona DME siguiendo una de las alternativas anteriormente mencionadas.

Normalmente se usan alcanos (C₁-C₈) para fines de calefacción y cocina así como para la generación de electricidad.

Los alquenos (olefinas) tales como un alqueno (C₂-C₈) son industrialmente importantes como materiales de partida en la producción de muchos compuestos químicos, tales como polímeros, entre otros.

- 5 En una realización de la invención, el procedimiento definido anteriormente comprende además convertir el metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₃), en presencia de un compuesto (IV) seleccionado entre el grupo que consiste en una zeolita de aluminosilicato sintética y aluminofosfosilicatos a una temperatura comprendida desde una temperatura superior a 320 a 600 °C; a una presión comprendida desde 1 a 400 bar.
- 10 Este procedimiento comprende preparar metanol siguiendo el procedimiento de la invención. La transformación de metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) se puede llevar a cabo en el mismo reactor que el de la síntesis de metanol o, alternativamente, en otro reactor, conectado preferentemente en serie. El metanol se puede almacenar antes de la síntesis de la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) o bien se puede usar directamente en la síntesis de la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈). Posteriormente, el metanol así obtenido se puede
- 15 aislar o se puede transformar directamente en presencia de un compuesto (IV), seleccionado entre el grupo que consiste en una zeolita de aluminosilicato sintética y aluminofosfosilicatos, para proporcionar una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈). Esto es ventajoso ya que no es necesario llevar a cabo la purificación del metanol para la preparación de una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) a partir de hidrógeno y dióxido de carbono, o a partir de hidrógeno y una mezcla de monóxido de carbono y dióxido de carbono, o a partir de hidrógeno y monóxido de
- 20 carbono. El progreso de la reacción se puede controlar mediante técnicas cromatográficas habituales conocidas en la técnica tal como, por ejemplo, la cromatografía de gases (GC).

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además convertir el metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈), poniendo en contacto por separado el metanol con el compuesto (IV)

25 seleccionado entre el grupo que consiste en una zeolita de aluminosilicato sintética y aluminofosfosilicatos. Así, la mezcla (I), o la mezcla (II), se añade a un primer reactor, y el compuesto (IV) se añade a un segundo reactor conectado en serie. El metanol formado en el primer reactor se introduce en el segundo reactor en el que se lleva a cabo la transformación del metanol en la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈). Esto es ventajoso ya que este procedimiento permite usar condiciones de temperatura, presión, velocidad espacial para la preparación de una

30 mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) a partir de metanol diferentes a las usadas en el procedimiento de preparación de metanol de la presente invención tal como se ha definido anteriormente, permitiendo de este modo un ajuste de la selectividad y del rendimiento del producto. Preferentemente, la mezcla (I), o la mezcla (II), o la mezcla (III), se añaden a un primer reactor, y el compuesto (IV) se añade a un segundo reactor conectado en serie.

35 En una realización preferente, el procedimiento para la preparación de una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) definido anteriormente comprende además la etapa previa de granular la mezcla (I), o la mezcla (II), y la etapa previa de granular por separado el compuesto (IV). Después, la mezcla (I), o la mezcla (II), y el compuesto (IV) se incorporan al reactor correspondiente.

40 En otra realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además convertir el metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈), llevando a cabo el procedimiento tal como se ha definido anteriormente para preparar metanol en presencia de una mezcla de una mezcla (I), o una mezcla (II), y el compuesto (IV) seleccionado entre el grupo que consiste en una zeolita de aluminosilicato sintética y aluminofosfosilicatos. Así, se prepara previamente una mezcla física de la mezcla (I), o la mezcla (II), y el compuesto (IV), y la mezcla así formada

45 se añade al reactor. Esto es ventajoso ya que la preparación de la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) se puede llevar a cabo en un único reactor. Preferentemente, el procedimiento de la invención comprende además convertir el metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈), llevando a cabo el procedimiento tal como se ha definido anteriormente para preparar metanol en presencia de una mezcla de una mezcla (I), o una mezcla (II), y un compuesto (IV).

50 En otra realización preferente, cuando el procedimiento de la invención comprende además convertir el metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) tal como se ha definido anteriormente mediante la adición de una mezcla física de la mezcla (I), o la mezcla (II), y el compuesto (IV), entonces el procedimiento comprende además las etapas previas de preparar la mezcla de mezcla (I), o mezcla (II), y compuesto (IV) que comprenden:

- 55 (a) granular la mezcla (I); o alternativamente la mezcla (II);
 (b) granular el compuesto (IV); y
 (c) mezclar físicamente la mezcla (I), o la mezcla (II), obtenida en la etapa (a), con el compuesto (IV) obtenido en la etapa (b).

60 En una realización preferente, el procedimiento definido anteriormente comprende convertir el metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈), en el que el alqueno (C₂-C₈) se selecciona entre el grupo que consiste en etileno, propileno, y buteno; y el alcano (C₁-C₈) se selecciona entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano e isobutano.

65

El porcentaje de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) en la mezcla resultante puede variar dependiendo de las condiciones de reacción.

5 Cuando el procedimiento para transformar el metanol obtenido siguiendo el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 200 a 400 bar, entonces la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) es una mezcla enriquecida en alcano (C₁-C₈). Por tanto, esto es ventajoso ya que la preparación de una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) enriquecida en alcano (C₁-C₈) se puede llevar a cabo en un único reactor, o en un procedimiento multirreactor mediante el cual los óxidos de carbono proporcionan alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) siguiendo una de las alternativas anteriormente mencionadas.

10 Cuando el procedimiento para transformar el metanol obtenido siguiendo el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión comprendida desde 1 a 10 bar, entonces la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) es una mezcla enriquecida en alqueno (C₂-C₈). Por tanto, la preparación de una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) enriquecida en alcano (C₁-C₈) se lleva a cabo en un procedimiento multirreactor definido anteriormente.

15 En una realización particular, en el procedimiento para convertir el metanol anteriormente obtenido en la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano, la mezcla (II) usada para preparar el metanol es la mezcla (IIA).

20 En una realización particular, en el procedimiento para convertir el metanol anteriormente obtenido en la mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈), el compuesto (IV) es una zeolita de aluminosilicato sintética. Preferentemente, el compuesto (IV) es una zeolita de aluminosilicato sintética seleccionada entre el grupo que consiste en pentasil zeolita y una sal de la misma tal como, por ejemplo, el compuesto ZSM-5 (IVA) definido anteriormente o su sal de amonio (NH₄-ZSM-5).

25 En otra realización particular, el compuesto (IV) es un aluminofosfosilicato tal como, por ejemplo, el aluminofosfosilicato cristalino definido en el Ejemplo 38 de la patente en Estados Unidos número US4440871, que tiene las líneas de difracción de rayos X de la TABLA XII de la memoria descriptiva de la patente US4440871:

TABLA XII

2θ	d	100 x I/I ₀
9,45-9,65	9,36-9,17	81-100
12,8-13,05	6,92-6,78	8-20
13,95-14,2	6,35-6,24	8-23
16,0-16,2	5,54-5,47	25-54
17,85-18,15	4,97-4,89	11-76
19,0	4,67	0-2
20,55-20,9	4,32-4,25	44-100
22,05-22,5	4,03-3,95	0-5
23,0-23,15	3,87-3,84	2-10
24,95-25,4	3,57-3,51	12-87
25,8-26,0	3,45-3,43	14-26
27,5-27,7	3,243-3,220	1-4
28,05-28,4	3,181-3,143	1-12
29,2-29,6	3,058-3,018	3-9
30,5-30,7	2,931-2,912	19-75
31,05-31,4	2,880-2,849	15-28
32,2-32,4	2,780-2,763	1-5
33,4-33,85	2,683-2,648	0-6
34,35-34,65	2,611-2,589	4-15
36,0-36,5	2,495-2,462	2-11
38,8-38,9	2,321-2,315	0-2
39,6-39,7	2,276-2,270	2-4
43,1-43,5	2,099-2,080	3-6
47,4-47,7	1,918-1,907	2-6
48,8-49,2	1,866-1,852	4-7
49,9-50,45	1,828-1,809	0-2
50,65-51,3	1,802-1,781	1-8

53,0-53,25	1,728-1,720	2-7
54,25-54,7	1,691-1,678	0-4
55,7-55,9	1,650-1,645	2-5

El aluminofosfosilicato definido en el Ejemplo 38 de la patente en Estados Unidos número US4440871 está disponible en el mercado con el nombre SAPO-34 (IVB) o sus sales.

- 5 En una realización preferente, en el procedimiento para convertir el metanol anteriormente obtenido en la mezcla de alqueno (C_2-C_8) y alcano (C_1-C_8), la mezcla (II) es la mezcla obtenida tras la activación de la mezcla (IIA), y el compuesto (IV) es el compuesto (IVA).

10 Cuando el procedimiento de la invención es un procedimiento continuo, la cantidad del compuesto (IV) varía dependiendo del número de ciclos del procedimiento. Así, la cantidad del compuesto (IV) puede estar comprendida desde una cantidad catalíticamente eficaz hasta una cantidad superestequiométrica eficaz. En una realización preferente, la cantidad del compuesto (IV) es una cantidad catalíticamente eficaz.

15 El compuesto (IV) usado en el procedimiento de la invención es estable a la presencia de agua para la preparación de metanol tal como se ha definido anteriormente. Esto es ventajoso ya que el procedimiento para la preparación de la mezcla de alqueno (C_2-C_8) y alcano (C_1-C_8) definida anteriormente se puede llevar a cabo en un reactor único o sin purificación previa del metanol.

20 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y variaciones de la palabra no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Además, la palabra "comprende" incluye el caso de "consiste en". Objetos, características y ventajas adicionales de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica tras el examen de la descripción o se pueden aprender con la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferentes descritas en
25 el presente documento.

Ejemplos

Las siguientes abreviaturas se usan en los ejemplos que siguen:

30

MeOH: metanol
MF: Formiato de metilo
DME: dimetil éter

35 Procedimiento para la preparación de la mezcla (IIA) CuO/ZnO/Al₂O₃.

Se añadieron soluciones acuosas de nitrato de cobre hexahidrato (0,2 M), nitrato de zinc hexahidrato (0,2 M), nitrato de aluminio nonahidrato (0,2 M) con hidróxido de potasio (0,5 M) conjuntamente a un matraz de fondo redondo para precipitar los hidróxidos correspondientes (método de coprecipitación). Durante la precipitación, el matraz de fondo
40 redondo se calentó a 80 °C con agitación constante, y el pH del precipitado se mantuvo entre 9,5 y 10,5. El precipitado se envejeció durante dos días y después de este tiempo el precipitado se filtró, y se lavó con agua hasta que el pH alcanzó el valor de 7,5. Después, el precipitado se secó en un horno a 100 °C durante la noche, se trituroó y se calcinó al aire en un horno de mufla a 400 °C durante 4 h para dar CuO/ZnO/Al₂O₃ (IIA). El CuO/ZnO/Al₂O₃ (IIA) se determinó mediante análisis elemental por ICP: 27,8 % en peso de CuO, 26,5 % en peso de ZnO, y 45,7 % de
45 Al₂O₃. El área superficial BET de la mezcla (IIA) era de 125 m²/g.

Procedimiento para la preparación de la mezcla (IIIA) CuO/Al₂O₃. (mezcla de referencia)

50 El procedimiento para la preparación de la mezcla (IIIA) comprende seguir el procedimiento descrito anteriormente mediante la preparación de la mezcla (IIA) usando como materiales de partida nitrato de cobre hexahidrato, nitrato de aluminio nonahidrato, e hidróxido de potasio. La composición del catalizador CuO/Al₂O₃ se determinó mediante análisis elemental por ICP: 43,3 % en peso de CuO y 56,7 % en peso de Al₂O₃. El área superficial BET de la mezcla (IIIA) era de 168 m²/g.

55 Procedimiento para la preparación de metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono (Ejemplos 1 a 23)

Consideración general

60 El reactor tubular tiene un diámetro interno de 1,74 mm, un diámetro externo de 3,24 mm y la longitud del lecho es de aproximadamente 10 cm). La presión en el reactor fue regulada mediante un regulador de contrapresión automático (Jasco, BP 2080 plus). Se usó una bomba de jeringa de CO₂ líquido (Isco Teledyne 260D) para alimentar el CO₂

licuado. Se empleó un controlador de flujo de masa térmica a alta presión (Bronkhorst) a fin de mantener el flujo constante de la mezcla H₂/Ar (90/10 % en volumen). El compresor de H₂ (Haskel AG75) se operó mediante aire comprimido con un tubo metálico largo que funcionaba como depósito para el H₂ comprimido, y se conectaron en serie dos reguladores de presión (GO Regulator PR57 y TESCOM 44-1100) para eliminar las fluctuaciones de presión, instalados antes del controlador de flujo de masa del H₂. La corriente de efluente se analizó mediante un instrumento de GC en línea (Bruker 450) equipado con una columna de tamiz Porapak Q+ Mol con detector TCD para el análisis de los productos gaseosos, y una columna capilar CP Wax 52 CB con detector FID para el análisis del metanol y otros oxigenados. La línea del reactor al GC se calentó hasta 150 °C para evitar la condensación de productos.

10

Procedimiento

A) Procedimiento general para la activación de la mezcla (IIA) o la mezcla (IIIA) (Mezcla de referencia).

15 En primer lugar, la mezcla (IIA), o la mezcla (IIIA), se granuló y se tamizó a un tamaño de 100-300 µm. Se cargaron 170 mg de la mezcla (IIA), o la mezcla (IIIA), en un reactor tubular y se redujeron en la corriente de argón (10 % en volumen) y H₂ (90 % en volumen) a 330 °C durante 2 horas a presión atmosférica. Tras la reducción previa, el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

20 B) Hidrogenación del dióxido de carbono

Se introdujo después la mezcla de reacción de hidrógeno y CO₂ en la mezcla del reactor resultante de la etapa (A) a un caudal total de 30 Nml/min a una GHSV de aprox. 10 471 h⁻¹. La presión y la temperatura se regularon para mantenerlas en el reactor en los valores descritos a continuación mostrados en la Tabla 1. Después, se analizó la composición de la corriente de efluente mediante cromatografía de gases.

C) Resultados

30 Las condiciones de reacción de presión, temperatura, y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, así como la conversión por paso de óxidos de carbono, y la cantidad de metanol y su selectividad en la corriente de efluente se muestran en la Tabla 1.

En la Tabla 2 se muestran los valores de mmoles de metanol producidos por gramo de la mezcla (II) o por gramo de la mezcla de referencia (III), por hora.

35

Tabla 1

Exp. N.º	Relación H ₂ /CO ₂ ¹	T (°C)	P (x 0,1 MPa)	Conv. CO ₂ (%)	Selectividad (% mol)				
					MeOH	CO	CH ₄	MF	DME
1 ²	3,3:1	170	100	1,3	77,8	22,3	0,0	0,0	0,0
2 ²	3,3:1	200	100	5,8	64,7	35,3	0,0	0,0	0,0
3 ²	3,3:1	230	100	9,3	22,6	77,4	0,0	0,0	0,0
4 ²	3,3:1	260	100	16,4	9,2	90,1	0,0	0,0	0,7
5 ²	3,3:1	280	100	28,0	6,1	93,4	0,0	0,0	0,5
6 ²	10:1	260	200	66,62	83,24	16,37	0,00	0,00	0,39
7 ²	10:1	280	200	78,72	87,61	11,94	0,00	0,00	0,45
8 ²	10:1	300	200	72,34	80,96	18,27	0,38	0,00	0,38
9 ²	10:1	230	360	78,91	89,90	8,95	1,05	0,00	0,10
10 ²	10:1	260	360	95,36	98,29	1,42	0,28	0,00	0,00
11 ²	7:1	260	360	75,95	85,55	13,60	0,18	0,00	0,67
12 ²	12:1	260	360	96,21	98,83	1,10	0,07	0,00	0,00
13 ²	14:1	260	360	95,98	99,12	0,83	0,05	0,00	0,00
14 ²	16:1	260	360	96,49	99,13	0,87	0,00	0,00	0,00
15 ²	18:1	260	360	96,91	99,33	0,67	0,00	0,00	0,00

Exp. N.º	Relación H ₂ /CO ₂ ¹	T (°C)	P (x 0,1 MPa)	Conv. CO ₂ (%)	Selectividad (% mol)				
					MeOH	CO	CH ₄	MF	DME
16 ²	20:1	260	360	96,52	99,23	0,73	0,05	0,00	0,00
17 ²	1,1:1	280	360	27,2	60,5	39,0	0,0	0,2	0,3
18 ²	3,6:1	280	360	69,8	84,6	14,4	0,7	0,1	0,3
19 ²	5,8:1	280	360	87,3	89,5	8,9	1,2	0,0	0,4
20 ²	7,8:1	280	360	90,9	92,6	5,9	1,1	0,0	0,4
21 ²	10:1	280	360	93,34	91,71	7,97	0,32	0,0	0,0
22 ²	10:1	300	360	91,36	84,25	12,82	1,12	0,0	1,80
23 ³	10:1	280	360	82,62	92,03	6,09	0,79	0,00	1,09

¹ Se obtuvieron mezclas de alimentación de H₂/CO₂ con la relación molar descrita en la Tabla 1 variando los valores de ajuste de CO₂ y H₂.

² La mezcla (IIA) se usó en la etapa A.

³ La mezcla de referencia (IIIA) se usó en la etapa A.

Tabla 2

Exp. N.º	(mmol/g-cat.h)				
	MeOH	CO	CH ₄	MF	DME
1	0,98	0,28	0,00	0,00	0,00
2	3,55	1,92	0,00	0,00	0,00
3	1,92	6,84	0,00	0,00	0,00
4	1,43	13,95	0,00	0,00	0,11
5	1,61	24,70	0,00	0,00	0,14
6	20,53	4,04	0,00	0,00	0,10
7	28,11	3,83	0,00	0,00	0,14
8	21,89	4,94	0,10	0,00	0,10
9	27,70	2,76	0,32	0,00	0,03
10	36,61	0,53	0,11	0,00	0,00
11	34,83	5,61	0,07	0,00	0,27
12	31,33	0,35	0,02	0,00	0,00
13	27,25	0,23	0,01	0,00	0,00
14	24,13	0,21	0,00	0,00	0,00
15	21,71	0,15	0,00	0,00	0,00
16	19,52	0,14	0,01	0,00	0,00
17	6,61	0,53	0,11	0,00	0,00
22	30,06	4,58	0,40	0,00	0,64
23	29,78	1,88	0,25	0,00	0,35

Los procedimientos de los Ejemplos comparativos 1-5 se llevaron a cabo a una presión de 100 bar y a una temperatura comprendida desde 170 a 280 °C. La presión del procedimiento estaba fuera del intervalo reivindicado.

El procedimiento del Ejemplo comparativo 17 se llevó a cabo a una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono de 1,1:1 que está fuera del intervalo reivindicado.

Los procedimientos de los Ejemplos 6-16, y 18-23 se llevaron a cabo a una presión, una temperatura, y una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono en el intervalo reivindicado.

Los resultados de la Tabla 1 y la Tabla 2 mostraban que el procedimiento de la invención (Ejemplos 6-16, y 18-23) permite obtener metanol con una elevada conversión por paso de óxidos de carbono, una elevada selectividad por la formación del metanol, y con una cantidad de metanol por gramo de mezcla (II), o de mezcla de referencia (III), por hora mayor que las descritas en el estado de la técnica.

Sin embargo, los procedimientos de los Ejemplos comparativos 1-5, y 17 que estaban fuera del intervalo reivindicado dieron lugar a una menor conversión por paso de óxidos de carbono y a una menor selectividad por la formación de metanol.

Así, los Ejemplos ilustran el hecho de que la combinación de las cuatro características técnicas, esto es, una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono igual o superior a 3:1; una presión igual o superior a 200 bar; una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 20 000 h⁻¹ en presencia de una mezcla (II), o una mezcla de referencia (III), da como resultado un procedimiento para la preparación de metanol con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 65 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 75 %.

20 Procedimiento para la preparación de dimetil éter (Ejemplos 24-43)

Procedimiento A: Mezcla física de la mezcla (II), y el compuesto (IVA) H-ZSM-5. (Ejemplos 24-38)

El compuesto (IVA) se preparó mediante tratamiento térmico de ZSM-5 de amonio a 500 °C durante 4 horas. Antes de mezclarlos, la mezcla (II) y el compuesto (IV) se granularon, se trituraron y se tamizaron a un tamaño de 100-300 µm cada uno por separado. A continuación, la mezcla física de la mezcla (II) y el compuesto (IVA) así obtenida se añadió al mismo reactor tubular.

Se introdujo después la mezcla de reacción de hidrógeno y CO₂ en el reactor tubular a un caudal total de 30 Nml/min a una GHSV de aprox. 10 471 h⁻¹. Las condiciones de reacción de presión, temperatura, y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, así como la conversión por paso de óxidos de carbono, y la cantidad de dimetil éter obtenido y su selectividad en la corriente de efluente se muestran en la Tabla 3.

Los valores de los mmoles de dimetil éter producidos por gramo de la mezcla (II) por hora se muestran en la Tabla 4.

Procedimiento B: Adición separada de CuO/ZnO/Al₂O₃ (II) y H-ZSM-5 (IVA) (Ejemplos 39-43)

El compuesto (IVA) se preparó mediante tratamiento térmico de ZSM-5 de amonio a 500 °C durante 4 horas. La mezcla (II) y el compuesto (IV) se granularon, se trituraron y se tamizaron a un tamaño de 100-300 µm cada uno por separado. Ambos compuestos se añadieron después al mismo reactor tubular aunque físicamente separados. En primer lugar la mezcla (II), se colocó y se empaquetó en el lado del reactor más próximo a la entrada del mismo, y después el compuesto (IVA) se colocó en el reactor en el lado más próximo a la salida del mismo. Los lechos catalíticos de los dos compuestos estaban separados físicamente con lana de cuarzo.

Se introdujo después la mezcla de reacción de hidrógeno y CO₂ en el reactor tubular a un caudal total de 30 Nml/min a una GHSV de aprox. 10 471 h⁻¹.

Las condiciones de reacción de presión, temperatura, y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, así como la conversión por paso de óxidos de carbono, y la cantidad de dimetil éter obtenido y su selectividad en la corriente de efluente se muestran en la Tabla 3.

Los valores de los mmoles de dimetil éter producidos por gramo de la mezcla (II) por hora se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3

Exp. N.º	Relación H ₂ /CO ₂	T (°C)	P (x 0,1 MPa)	Conv. CO ₂ (%)	Selectividad (% mol)				
					DME	CO	CH ₄	MF	MeOH
24 ^{a,d,e}	10:1	260	360	71,33	85,77	7,79	0,08	0,00	6,36
25 ^{a,d,e}	10:1	280	360	90,97	88,03	2,90	0,11	0,00	8,96
26 ^{a,d,e}	10:1	300	360	94,36	88,75	2,63	0,18	0,00	8,44
27 ^{a,d,e}	10:1	260	200	73,02	82,55	6,46	0,18	0,00	10,81

Exp. N.º	Relación H ₂ /CO ₂	T (°C)	P (x 0,1 MPa)	Conv. CO ₂ (%)	Selectividad (% mol)				
					DME	CO	CH ₄	MF	MeOH
28 ^{a,c,e}	10:1	260	360	50,31	70,59	23,10	0,19	0,00	6,12
29 ^{a,c,e}	10:1	280	360	68,49	80,98	11,67	0,06	0,00	7,28
30 ^{b,d,e}	10:1	260	360	83,29	85,75	1,88	0,00	0,00	12,37
31 ^{b,d,e}	10:1	280	360	96,66	87,13	0,21	0,02	0,00	12,64
32 ^{a,c,e}	10:1	300	360	86,29	87,83	4,70	0,27	0,00	7,20
33 ^{b,d,e}	10:1	280	200	80,38	81,79	8,35	0,12	0,00	9,74
34 ^{b,d,e}	10:1	300	200	77,02	70,24	16,01	1,69	0,37	11,70
35 ^{b,d,e}	10:1	300	360	95,97	88,87	0,27	0,02	0,00	10,83
36 ^{b,d,e}	3:1	280	360	55,83	77,92	9,42	0,00	0,00	12,66
37 ^{a,d,e}	10:1	230	360	52,49	75,74	19,42	0,25	0,00	4,59
38 ^{b,d,e}	10:1	230	360	58,18	83,54	9,17	0,28	0,00	7,00
39 ^{b,d,f}	10:1	230	360	54,85	78,30	17,48	0,22	0,00	4,00
40 ^{b,d,f}	10:1	260	360	88,20	90,09	4,57	0,06	0,00	5,27
41 ^{b,d,f}	10:1	280	360	93,06	87,91	3,58	0,00	0,00	8,51
42 ^{b,d,f}	10:1	300	360	92,42	82,86	4,98	0,32	0,00	11,84
43 ^{b,d,f}	10:1	260	200	72,89	79,20	10,61	0,06	0,00	10,13

^a El catalizador usado es una mezcla de 100 mg de la mezcla (II) + 70 mg del compuesto (IV).

^b El catalizador usado es una mezcla de 170 mg de la mezcla (II) + 170 mg del compuesto (IV).

^c La mezcla (II) es la mezcla (IIA).

^d La mezcla (II) es la mezcla (IIB).

^e La mezcla (II) y el compuesto (IV) se granularon, se tritularon y se tamizaron por separado y se añadieron como una mezcla física al reactor (Procedimiento A: lecho mixto)

^f La mezcla (II) y el compuesto (IV) se granularon, se tritularon y se tamizaron por separado y se añadieron al mismo reactor pero separados físicamente (Procedimiento B)

Tabla 4

Exp. N.º	(mmol/g-cat.h)				
	DME	CO	CH ₄	MF	MeOH
24	23,90	2,17	0,02	0,00	1,77
25	31,28	1,03	0,04	0,00	3,18
26	32,70	0,97	0,07	0,00	3,11
27	23,52	1,81	0,05	0,00	3,14
28	13,89	4,52	0,04	0,00	1,20
29	21,67	3,12	0,02	0,00	1,95
30	27,90	0,61	0,00	0,00	4,02
31	32,88	0,08	0,01	0,00	4,78
32	29,60	1,58	0,09	0,00	2,42
33	25,67	2,59	0,04	0,00	3,09
34	20,94	4,87	0,54	0,12	3,61
35	33,31	0,10	0,01	0,00	4,06
36	47,33	5,72	0,00	0,00	7,70

Exp. N.º	(mmol/g-cat.h)				
	DME	CO	CH ₄	MF	MeOH
37	15,52	3,98	0,05	0,00	0,95
38	18,98	2,07	0,07	0,00	1,61
39	16,78	3,74	0,05	0,00	0,85
40	31,04	1,57	0,02	0,00	1,81
41	31,95	1,30	0,00	0,00	3,09
42	29,91	1,80	0,12	0,00	4,26
43	22,56	2,95	0,02	0,00	2,93

Así, los Ejemplos ilustran el hecho de que la combinación de las cuatro características técnicas en la etapa de la preparación de metanol a partir de dióxido de carbono, esto es, una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono igual o superior a 3:1; una presión igual o superior a 200 bar; una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 20 000 h⁻¹ en presencia de una mezcla (II) combinada con la transformación del metanol en dimetil éter en presencia de un compuesto (IV), da como resultado una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 50 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 70 %.

10 Procedimiento para la preparación de una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) (Ejemplos 44-45)

La síntesis de una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 39-43 para la preparación de dimetil éter, aunque usando 170 mg de CuO/ZnO/Al₂O₃ (IIA), y 170 mg de H-ZSM-5 (VA) en un sistema de dos reactores conectados en serie y una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono de 10:1.

El primer reactor para la síntesis de metanol contenía (IIA), y la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 260 °C. El segundo reactor para la síntesis de alquenos (C₂-C₈) y alcanos (C₁-C₈) contenía (VA) y la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 375 °C.

Se introdujo después la mezcla de reacción de hidrógeno y CO₂ en el reactor tubular (primer reactor) a un caudal total de 30 Nml/min a una GHSV de aprox. 10 471 h⁻¹.

La presión y la conversión por paso de óxidos de carbono, y la cantidad de varios alquenos (C₂-C₈) y alcanos (C₁-C₈) y su selectividad en la corriente de efluente se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Exp.	Conv. CO ₂ (%)	Selectividad									
		CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	isobutano	MeOH	DME
44 ^a	93,56	2,60	5,21	20,35	1,46	24,13	0	9,93	26,36	6,41	3,55
45 ^b	97,45	2,01	0,49	4,20	9,26	4,23	33,48	11,30	4,27	20,54	10,23

^a Ambos reactores se operaron a 360 bar, esta presión se reguló mediante un regulador de contrapresión colocado después del segundo reactor que contenía el compuesto (VA).

^b El primer reactor se operó a 360 bar y el segundo reactor se operó a presión atmosférica. Los productos del efluente de salida del regulador de contrapresión del primer reactor pasaron directamente al segundo reactor a presión atmosférica sin ningún procedimiento de separación entre el regulador de presión y el reactor.

Ensayo de estabilidad del compuesto (IIA)

30

Condiciones de reacción

Presión: 360 bar;

Temperatura: 260, y 280 °C;

35

Tiempo: de 0 a 128 h

La relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono se modificó en momentos dados del experimento tal como se indica en la Tabla 6.

Resultados

5

Tras llevar a cabo el procedimiento para la preparación de metanol divulgado en la presente invención en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, no se detectó desactivación del compuesto (IIA) tal como se muestra en la Tabla 6.

10

Tabla 6

Tiempo (h)	Relación H ₂ /CO ₂	T (°C)	P (x 0,1 MPa)	Conv. CO ₂ (%)	Selectividad (% mol)				
					DME	CO	CH ₄	MF	MeOH
0-20	3,6:1	280	360	69,98	0,00	14,20	0,62	0,00	85,19
20-43	3,6:1	280	360	70,67	0,00	14,55	0,71	0,00	84,75
43-60	9,98:1	280	360	94,49	0,46	3,24	0,69	0,00	95,60
60-84	5,84:1	280	360	86,98	0,44	9,67	1,10	0,00	88,79
84-96	7,84:1	280	360	91,39	0,43	5,63	1,08	0,00	92,86
96-100	1,11:1	280	360	26,70	0,26	38,80	0,00	0,26	60,68
100-113	9,98:1	280	360	94,13	0,49	3,45	0,99	0,00	95,07
113-120	9,98:1	280	360	94,25	0,48	3,57	1,19	0,00	94,76
120-128	9,98:1	260	360	95,17	0,00	2,18	0,49	0,00	97,33

Procedimiento para la preparación de metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono (Ejemplos 46 a 47) usando la mezcla (IIA)

15 El procedimiento para la preparación de metanol es el mismo procedimiento que el descrito para los Ejemplos 1-23, usando la mezcla (IIA) y llevando a cabo el procedimiento a una temperatura de 260 °C, a una presión de 360 bar, y a una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono de 10:1.

Los valores de la GHSV así como la conversión por paso de óxidos de carbono, y la cantidad de metanol y su selectividad en la corriente de efluente se muestran en la Tabla 7.

20

Tabla 7

Exp.	GHSV (h ⁻¹)	Conv. CO ₂ (%)	Selectividad (% mol)			
			CO	CH ₄	MeOH	CH ₃ OCH ₃
46	20 000	86,5	6,3	0,00	92,2	1,5
47	5000	96,6	3,5	0,00	93,2	3,2

25 Los resultados de la Tabla 7 muestran que la combinación de las características técnicas en la etapa de la preparación de metanol a partir de dióxido de carbono, esto es, una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono igual o superior a 3:1; una presión igual o superior a 200 bar; una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 20 000 h⁻¹, permite obtener metanol con una elevada conversión por paso de óxidos de carbono, una elevada selectividad por la formación del metanol, y con una cantidad de metanol por mg de mezcla (II) por hora mayor que las descritas en el estado de la técnica.

30

Procedimiento para la preparación de metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono (Ejemplos 48 a 53) usando la mezcla (IIC)

35 **A) Procedimiento general para la activación de la mezcla (IIC)**

La mezcla (IIC), proporcionada en forma de gránulos por Alfa Aesar (número de catálogo 45776, número de lote C18W019), se trituró y se tamizó a un tamaño de 100-300 µm. La cantidad indicada en la Tabla 8 de (IIC) se cargó en un reactor tubular y se redujo en la corriente de argón (10 % en volumen) y H₂ (90 % en volumen) a 330 °C

durante 2 horas a presión atmosférica. Tras la etapa de reducción/activación previa, el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

B) Hidrogenación del dióxido de carbono

5 Se cargó una bomba de jeringa con una mezcla comprimida de hidrógeno, dióxido de carbono y argón que tenía una relación molar $H_2:CO_2:Ar$ de 10:1:1,2. La mezcla de gases de alimentación se introdujo después en el reactor a diferentes valores de velocidad espacial, tal como se indica en la Tabla 8. La presión y la temperatura se regularon para mantenerlas en el reactor a 360 bar y 260 °C. Después, se analizó la composición de la corriente de efluente
10 mediante cromatografía de gases.

C) Resultados

La conversión por paso de óxidos de carbono, y la cantidad de metanol y su selectividad en la corriente de efluente
15 se muestran en la Tabla 8.

En la Tabla 9 se muestra la productividad de metanol y otros productos, expresada en milimoles de producto por gramo de la mezcla (IIC) por hora.

20

Tabla 8

Exp.	Selectividad (% mol%)							
	GHSV (h^{-1})	peso cataliz/mg	Conv. CO_2 (%)	DME	CO	CH_4	MF	MeOH
48	10 000	85	95,79	0,00	1,44	0,00	0,00	98,56
49	20 000	85	95,65	0,00	1,77	0,00	0,00	98,23
50	40 000	85	89,94	0,00	4,85	0,00	0,00	95,15
51	81 000	42,5	78,83	0,00	10,28	0,00	0,00	89,72
52	131 000	42,5	71,79	0,00	19,89	0,00	0,00	80,11
53	182 000	42,5	65,80	0,00	22,73	0,00	0,00	77,27

Tabla 9

Exp.	(mmol/g-cat.h)				
	DME	CO	CH_4	MF	MeOH
48	0,00	0,04	0,00	0,00	24,62
49	0,00	0,88	0,00	0,00	48,83
50	0,00	4,56	0,00	0,00	89,20
51	0,00	16,87	0,00	0,00	147,48
52	0,00	48,38	0,00	0,00	194,89
53	0,00	70,19	0,00	0,00	238,55

25 Los resultados de las Tablas 8 y 9 mostraban que el procedimiento de la invención permite obtener metanol con una elevada conversión por paso de óxidos de carbono, una elevada selectividad por la formación del metanol, y con una cantidad de metanol por gramo de mezcla (II) por hora mayor que las descritas en el estado de la técnica.

30 Así, los Ejemplos ilustran el hecho de que la combinación de las cuatro características técnicas, esto es, una relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono igual o superior a 3:1; una presión igual o superior a 200 bar; una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 20 000 h^{-1} en presencia de una mezcla (II) da como resultado un procedimiento para la preparación de metanol con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 65 %, y una selectividad por la formación de metanol
35 igual o superior al 75 %.

Referencias citadas en la solicitud

- V. N. Ipatieff, et al. "Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Hydrogen over Copper-Alumina Catalysts. Mechanism of Reaction", *Journal of the American Chemical Society*, 1945, vol. 67, págs. 2168-2171.
- F. Pontzen, et al. "CO₂-based methanol and DME -Efficient technologies for industrial scale production" *Catalysis Today*, 2011, vol. 171, págs. 242-250.
- Tian-Sheng Zhao, et al. "A novel low-temperature methanol synthesis method from CO/H₂/CO₂ based on the synergistic effect between solid catalyst and homogeneous catalyst". *Catalysis Today*. 2010, vol. 149, págs. 98-104.
- 10 - Prasert Reubroycharoen, et al. "Methanol Synthesis in Inert or Catalytic Supercritical Fluid". *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, vol. 163, págs. 367-378.
- Patente de Estados Unidos número US3702886
- 15 - Patente de Estados Unidos número US4440871
- Solicitud de Patente de Estados Unidos número US20100088951
- Patente de Estados Unidos número US4477594
- 20 - K.P. de Jong, "Synthesis of Solid catalyst", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.. KGaA., 2009, Weinheim, Cap. 7. *Coprecipitation*, págs. 135-151.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de metanol, con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 65 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 75 %, que comprende hacer reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono, monóxido de carbono o mezclas de los mismos; a una presión igual o superior a 200 bar; a una temperatura comprendida desde 230 a 320 °C; y a una velocidad espacial comprendida desde 5000 a 200 000 h⁻¹ en presencia de una mezcla (I) que comprende M₁ y M₂ o, alternativamente, en presencia de una mezcla (II) que comprende M₁, M₂ y al menos un compuesto de fórmula A_nO_m, en el que:
- 10 la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono es igual o superior a 3:1;
M₁ es Cu, CuO, Cu₂O o una mezcla de los mismos;
M₂ es Zn, ZnO o una mezcla de los mismos;
- 15 A es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Mg²⁺, Al³⁺, Si²⁺, Si⁴⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, V²⁺, V³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zr⁴⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Mn⁶⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, y Th⁴⁺; y
n es un número entero seleccionado de 1 a 3; m es un número entero seleccionado de 1 a 9; siendo la suma de cargas positivas de A_n igual a la suma de cargas negativas de O_m.
- 20 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la conversión por paso de óxidos de carbono es igual o superior al 65 %, la selectividad por la formación de metanol es igual o superior al 80 %, y la velocidad espacial está comprendida desde 5000 a 20 000 h⁻¹.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que M₁ es CuO y M₂ es ZnO.
- 25 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de una mezcla (II).
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que A es Al³⁺, n es 2 y m es 3.
- 30 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que M₁ está comprendido desde 20 a 90 % en peso.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el procedimiento para la preparación de metanol se lleva a cabo en presencia de la mezcla (II), en la que M₁ está comprendido desde 20 a 90 % en peso y A_nO_m está comprendido desde 4 a 50 % en peso.
- 35 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la mezcla (II) es:
- 40 la mezcla (IIA) en la que M₁ es CuO, M₂ es ZnO, y A es Al, el contenido de M₁ es 29 % en peso, el contenido de M₂ es 28 % en peso, y el contenido de Al₂O₃ es 43 % en peso; o alternativamente, la mezcla (IIB) en la que M₁ es CuO, M₂ es ZnO, y A es Al, el contenido de M₁ es 48 % en peso, el contenido de M₂ es 47 % en peso, y el contenido de Al₂O₃ es 5 % en peso.
- 45 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la mezcla (II) es la mezcla (IIC) en la que M₁ es CuO, M₂ es ZnO, y A es Al, el contenido de M₁ es 63,5 % en peso, el contenido de M₂ es 24,7 % en peso, y el contenido de Al₂O₃ es 10,1 % en peso.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la mezcla (IIC) comprende además un compuesto de fórmula A'_{n'}O_{m'}, en la que A' es Mg, n' es 1 y m' es 1, siendo el contenido de MgO de 1,3 % en peso.
- 50 11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la mezcla (I), o alternativamente la mezcla (II), son mezclas obtenibles mediante coprecipitación.
- 55 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una presión comprendida desde 200 a 1000 bar, y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono, la relación molar del hidrógeno con respecto a la mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, o la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono está comprendida desde 3:1 a 20:1.
- 60 13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que el procedimiento se lleva a cabo haciendo reaccionar hidrógeno con dióxido de carbono.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, que tiene una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 90 %, y una selectividad por la formación de metanol igual o superior al 80 %, en el que: el procedimiento se lleva a cabo a una presión comprendida desde 350 a 400 bar; a una temperatura comprendida
- 65

desde 250 a 320 °C; y la relación molar del hidrógeno con respecto al dióxido de carbono está comprendida desde 8:1 a 20:1.

15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que comprende además convertir el metanol en dimetil éter, con una conversión por paso de óxidos de carbono igual o superior al 50 %, y una selectividad por la formación de dimetil éter igual o superior al 70 %, en presencia de un compuesto (IV) seleccionado entre el grupo que consiste en alúmina, sílice-alúmina, zeolitas naturales, zeolita de aluminosilicato sintética, y aluminofosfosilicatos; o alternativamente,
- 5 el procedimiento que comprende además convertir el metanol en una mezcla de alqueno (C₂-C₈) y alcano (C₁-C₈),
- 10 en presencia de un compuesto (IV) seleccionado entre el grupo que consiste en una zeolita de aluminosilicato sintética y aluminofosfosilicatos a una temperatura comprendida desde una temperatura superior a 320 a 600 °C; a una presión comprendida desde 1 a 400 bar.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 1569775 A
- US 1558559 A
- US 2010088951 A
- US 4477594 A
- US 3702886 A
- US 4440871 A
- US 2010088951 A

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- **V. N. IPATIEFF et al.** "Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Hydrogen over Copper-Alumina Catalysts. Mechanism of Reaction". *Journal of the American Chemical Society*, 1945, vol. 67, 2168-2171
- **F. PONTZEN, et al.** "CO₂-based methanol and DME -Efficient technologies for industrial scale production" *Catalysis Today*, 2011, vol. 171, 242-250
- **TIAN-SHENG ZHAO, et al.** "A novel low-temperature methanol synthesis method from CO/H₂/CO₂ based on the synergistic effect between solid catalyst and homogeneous catalyst". *Catalysis Today*, 2010, vol. 149, 98-104
- **PRASERT REUBROYCHAROEN, et al.** "Methanol Synthesis in Inert or Catalytic Supercritical Fluid". *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, vol. 163, 367-378
- *Co-precipitation*. **K.P. DE JONG**. "Synthesis of Solid catalyst". Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 135-151
- *Co-precipitation*. **K.P. DE JONG**. "Synthesis of Solid catalyst". Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.. KGaA, 2009, 135-151