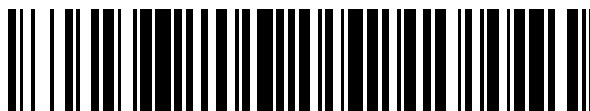


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 253**

51 Int. Cl.:

**C07C 303/06** (2006.01)

**C07C 309/04** (2006.01)

**C07C 29/00** (2006.01)

**C07C 31/04** (2006.01)

**C01B 3/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2003 PCT/US2003/035396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2004 WO04041399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2003 E 03778140 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 1558353**

54 Título: **Conversión anhidra de metano y otros alcanos ligeros en metanol y otros derivados, que utiliza vías de radicales y reacciones en cadena con productos de desecho mínimos**

30 Prioridad:

**05.11.2002 US 424091 P**

**21.06.2003 US 480183 P**

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

**25.11.2016**

73 Titular/es:

**RICHARDS, ALAN K. (100.0%)**

**1169 Dyer Point Road  
Palm City, Florida 34990, US**

72 Inventor/es:

**RICHARDS, ALAN K.**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 591 253 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Conversión anhidra de metano y otros alcanos ligeros en metanol y otros derivados, que utiliza vías de radicales y reacciones en cadena con productos de desecho mínimos.

5

**Antecedentes**

La presente invención está relacionada con la química orgánica, y es relevante en el contexto de la conversión del metano (u otros alcanos ligeros) en metanol u otros derivados. A pesar de los intensos esfuerzos de numerosos equipos de investigación durante más de 60 años, anteriormente nadie logró descubrir e identificar un esquema de reacción química efectiva y económica para la conversión del metano en metanol u otros derivados.

10

El metano (CH<sub>4</sub>) es un gas volátil y explosivo, y su presencia en el petróleo crudo hace que el petróleo crudo sea más difícil, peligroso y costoso de manipular y de transportar. Si se bombea petróleo crudo en una tubería, un alto contenido de metano induciría la formación de grandes burbujas de gas en la tubería. Estas burbujas de gas comenzarían a actuar de una manera comparable a las fuentes, y cada bombeo solo comprimiría las burbujas, en lugar de conducir el líquido hacia adelante. Por lo tanto, es necesario retirar el metano antes de que se pueda bombear el petróleo crudo en una tubería.

15

Asimismo es necesario retirar el metano antes de poder cargar el crudo en un tanque cisterna o en un tanque contenedor. De lo contrario, las altas presiones generadas por el gas metano, cuando se trata de fugarse del petróleo, requerirían tanques más fuertes y más caros, así como sistemas de manipulación de vapor costosos, y la emisión constante de metano del petróleo aumentaría en gran medida el riesgo de explosión o de incendios.

20

En muchos campos de petróleo en todo el mundo (incluyendo muchos campos de petróleo en alta mar y en las plataformas), no existen gasoductos cercanos que puedan transportar el gas metano a los mercados comerciales. Como consecuencia, se suele denominar el metano producido en los yacimientos de petróleo con términos como gas inmovilizado, desperdiciado, remoto, o gas en dificultades. Fracciones relativamente pequeñas del mismo se queman como combustible, para mantener el equipo de producción de petróleo en funcionamiento, sin embargo, sobran grandes volúmenes de gas, y no pueden utilizarse de manera eficiente. El gas no puede liberarse en la atmósfera, ya que puede constituir un riesgo de explosión cerca del lugar de liberación, y porque es aproximadamente 20 veces más potente que el dióxido de carbono, sobre la base del peso, en la contribución al efecto invernadero y el calentamiento global.

25

30

Por lo tanto, es necesario desechar todos los meses miles de millones de dólares en gas metano, como gas de residual. Gran parte de ello se quema en antorchas que emiten grandes cantidades de dióxido de carbono, un gas de efecto invernadero que agrava el problema del calentamiento global. Además, se vuelven a inyectar grandes cantidades en el suelo.

35

También se encuentran fuentes importantes de gas «inmovilizado» en los yacimientos de gas natural que no producen grandes cantidades de petróleo crudo. Es conocido que existen numerosos yacimientos de gas similares en varios lugares alrededor del mundo, pero no es posible extraer el gas de los mismos, y transportarlo después a mercados comerciales lejanos de una manera económicamente viable.

40

Además existen otras fuentes de metano inutilizado, que se encuentran en las minas de carbón, ya que el metano se asocia comúnmente con el carbón. Además, se producen cantidades más pequeñas de metano en diversos tipos de instalaciones de manejo de residuos, incluidos los vertederos que manejan los desechos orgánicos, e instalaciones ganaderas que manejan grandes cantidades de estiércol animal. Aunque, cuando aquellos que se centran en las enormes reservas de gas inmovilizado en los yacimientos de petróleo y gas remotos tratan el tema del gas «inmovilizado» suelen excluir estas fuentes, esas innumerables fuentes más pequeñas, sin embargo, suman cantidades muy grandes a nivel mundial.

45

50

Muchas personas y empresas han intentado crear diversos procedimientos para utilizar el gas metano «inmovilizado»; sin embargo, todos estos esfuerzos se han visto gravemente limitados por los gastos tan elevados y los costes operativos. Por ejemplo, se han construido buques cisterna especialmente diseñados para el transporte del «gas natural licuado» (GNL) a través de los océanos. El gas natural licuado requiere temperaturas extremadamente frías («criogénicas»), muy por debajo del punto de congelación del agua (el GNL se suele transportar a temperaturas de aproximadamente -260 °Fahrenheit). Por lo tanto, los buques cisterna del GNL contienen normalmente tres o cuatro tanques grandes y esféricos aislados (a menudo se denominan «termos»), que por lo general son parcialmente visibles como una fila de tres o cuatro semicírculos gigantes por encima de las cubiertas de estos tipos de buques transoceánicos.

55

60

Los metaneros especializados, las instalaciones de fabricación necesarias para refrigerar el gas natural hasta cientos de grados bajo cero, y los tipos especializados de bombas y conductos que se requieren para almacenar, manipular, y bombear el GNL de manera segura, son extremadamente caros, ya que una instalación grande y una flota de camiones cisterna cuestan miles de millones de dólares. Igual de importante es que queman una gran

65

- fracción de la materia prima, el metano, para accionar el equipo de refrigeración y calefacción. Para accionar los sistemas de refrigeración que enfrían el metano a una temperatura en la que se licua, tales instalaciones, por lo general, queman aproximadamente el 40% de su carga total de metano; después, una vez que el metano licuado se ha cargado en un camión cisterna, enviado a un puerto de destino, y descargado del buque, es necesario quemar otra parte sustancial del metano para volver a vaporizar el resto y llevarlo hasta temperaturas de operación razonables que puedan ser manejadas por conductos convencionales. Por lo tanto, los sistemas de GNL normalmente deben quemar hasta casi la mitad de la totalidad de su materia prima de partida, con el fin de ofrecer la otra mitad a un mercado comercial.
- Asimismo se aplican economías de operación similares a un producto que generalmente se llama gas de síntesis, gas sintético, o sencillamente «sintegás». Este gas es principalmente una mezcla de monóxido de carbono y de hidrógeno. Se puede crear mediante el uso del metano como la principal materia prima, por lo general mediante «reformado con vapor» utilizando un catalizador de níquel, pero este proceso requiere grandes cantidades de energía para impulsarlo. Por lo tanto, es necesario quemar aproximadamente entre el 20 y el 30% de un suministro de gas natural, para convertir el resto en gas de síntesis. El problema de los residuos se agrava aún más, debido a que el gas de síntesis resultante normalmente requiere otra reacción altamente endotérmica (consumidora de energía) para convertir el gas de síntesis en hidrocarburos líquidos y/o hidróxidos de alcano (por ejemplo, metanol, etc.). El procesamiento del gas de síntesis se describe en numerosos artículos, patentes, y capítulos de libros (véase, por ejemplo, Olah, Hydrocarbon Chemistry, 1995, p. 15).
- Otros esfuerzos para generar usos económicos para el metano «inmovilizado» implican la conversión del metano en el lugar en materias primas químicas provechosas. Por ejemplo, los átomos de hidrógeno de las moléculas de metano se pueden procesar químicamente para convertir el nitrógeno (presente como  $N_2$  en la atmósfera) en amoníaco ( $NH_3$ ). El amoníaco se puede convertir en abono. Sin embargo, esto no es un uso eficiente, y no se ha generalizado, incluso en países en desarrollo que realmente necesitan fertilizantes.
- Dado que ninguna de las reacciones anteriores es eficiente, muchos investigadores han tratado de encontrar maneras de convertir el metano en metanol (es decir, alcohol metílico). El metanol tiene una fórmula que puede escribirse de las siguientes maneras:  $CH_3OH$ ,  $H_3COH$ , o  $H_3C-OH$ ; como se indica mediante las tres fórmulas, el metano tiene tres átomos de hidrógeno, y un grupo hidroxilo ( $-OH$ ), todo unido a un átomo de carbono central. En la presente memoria se prefiere la fórmula  $H_3C-OH$ , ya que esta versión ayuda a centrar la atención en un determinado enlace.
- Por razones similares, se escriben varias fórmulas en este documento de manera que centren la atención en determinados componentes o enlaces. Por ejemplo, la fórmula preferida para el ácido metanosulfónico en la presente memoria es  $H_3C-SO_3H$ , y la fórmula preferida para el ácido de Marshall en la presente memoria es  $HO_3S-O-SO_3H$ , mejor que la versión más sencilla de  $H_2S_2O_8$ .
- En principio, la conversión del metano en metanol es una reacción muy atractiva, por dos razones. En primer lugar, únicamente requiere la adición de un solo átomo de oxígeno al metano, y los átomos de oxígeno existen en la atmósfera en abundancia. En segundo lugar, el metanol es un líquido que puede manipularse con facilidad y de forma segura a temperaturas y presiones normales que no requieren un equipo especial y caro para llegar a temperaturas criogénicas o mantener presiones muy altas.
- La vía del metanol es aún más atractiva, ya que el metanol tiene numerosas aplicaciones importantes y valiosas. Por ejemplo, es un buen combustible, de combustión limpia e independiente, y se puede utilizar directamente en motores de combustión interna que hayan sido «optimizados» para el metanol; de hecho, es el combustible preferido para ciertos tipos de coches de carreras, incluyendo los *dragsters* de alta potencia que necesitan un combustible limpio. Dado que los motores de esos coches por lo general se ejecutan solo por períodos muy cortos de tiempo, necesitan un combustible limpio que no genere partículas o residuos que se acumulan y ensucian un motor poco a poco. Por lo tanto, si estuviera disponible una cantidad suficiente de metanol, podría quemarse en automóviles limpios como combustible principal o único.
- El metanol también se puede utilizar como un aditivo para la gasolina convencional, de una manera directamente comparable con el etanol. Cuando se utiliza de esa manera, el metanol aumenta el volumen de la gasolina (de ese modo se requiere menos gasolina para llenar un tanque), y también puede ayudar a reducir la contaminación del aire debida a esos coches.
- El metanol es también una materia prima muy conveniente para una amplia variedad de operaciones de fabricación química. En efecto, en el metanol el grupo hidroxilo ejerce como una forma de «mango», que permite que varios otros reactivos puedan agarrar y manipular el metanol con facilidad, en una manera que no sería posible en el caso del metano, una molécula completamente simétrica que no dispone de un mango adecuado.
- Por todas estas razones, se desarrollarían rápidamente enormes mercados de metanol si fuera posible convertir el metano «inmovilizado» en metanol de forma económica. La creación de metanol a gran escala en yacimientos remotos de petróleo o de gas y otras fuentes que generan residuos no deseados o metano, proporcionaría enormes

beneficios comerciales y generadores de empleo, al hacer un uso eficiente de un suministro de energía valiosa y de materia prima química. También proporcionaría importantes beneficios ambientales, mediante la eliminación de las emisiones de grandes cantidades de dióxido de carbono a la atmósfera.

5 Incluso si el suministro de gas en un yacimiento de gas muy grande puede justificar la construcción y operación de un gasoducto, podrían evitarse los gastos de construcción y de operación, los problemas medioambientales, y otros costos y las cargas creadas por ese gasoducto (que puede incluir la vigilancia contra posibles ataques terroristas), si pudiera lograrse de manera eficiente la conversión del metanol. Por ejemplo, los EE.UU. y los gobiernos de Canadá, y varias empresas, deben decidir si se construye un gasoducto con un costo estimado de al menos 15 mil millones de dólares, desde la ladera norte de Alaska, a través de las regiones árticas sensibles y frágiles en Alaska y Canadá, a los conductos existentes en el sur de Canadá y el norte de los Estados Unidos. Sin embargo, el oleoducto de Alaska existente (que se extiende casi directamente hacia el sur, hasta el puerto de Valdez en la costa sur de Alaska) ya no está funcionando a plena capacidad. Ha ayudado a drenar el depósito gigante de Prudhoe Bay durante casi 30 años, y después de tantos años ese depósito se está acercando a un estado de agotamiento.

15 Por lo tanto, el conducto de Alaska podría manejar tanto el petróleo crudo como el metanol por un proceso bien conocido en el que se bombean los lotes alternos de petróleo crudo y metanol a través de un conducto individual. Para evitar que el petróleo crudo se mezcle con el metanol, es posible separar los lotes alternos de los diferentes líquidos mediante tapones mecánicos que puedan emitirse a través de un conducto. Estos tipos de tapones que se desplazan dentro de los conductos generalmente se denominan «cerdos», y se utilizan de forma generalizada para limpiar e inspeccionar el interior de los oleoductos.

20 Por lo tanto, si se pudiera convertir el metano de manera eficiente en metanol en las instalaciones de producción de petróleo de Prudhoe Bay ya existentes, se podría prescindir de la necesidad de construir un enorme gasoducto nuevo a través de las regiones árticas de Alaska y Canadá. De esa manera se ahorrarían costes de miles de millones de dólares, se evitarían grandes trastornos ambientales en las zonas árticas sensibles y frágiles, y se eludirían y evitarían una serie de luchas y distracciones políticas divisorias, negativas, e inútiles.

25 Del mismo modo, si fuera posible convertir el metano de manera eficiente y económica en metanol, se podría utilizar como un combustible de liberación de energía en varios tipos de pilas de combustible. En general, el término «pila de combustible» se utiliza para referirse a cualquier tipo de reactor que utiliza reacciones químicas controladas para liberar energía, sin llegar a quemar el combustible de maneras que crean ráfagas explosivas de energía (como ocurre en los motores de combustión interna).

30 Las pilas de combustible que utilizan metanol nunca se han comercializado a gran escala, ya que los suministros existentes de metanol no podían justificar grandes inversiones en investigación, desarrollo o comercialización. Sin embargo, si fuera posible poner los grandes suministros de metanol a disposición mediante un proceso eficiente que convierta el metano inmovilizado en metanol, los esfuerzos de investigación que se dedican en la actualidad a los intentos de crear pilas de combustible de hidrógeno para automóviles serían, probablemente, desviados hacia la creación de pilas de combustible que utilicen metanol en su lugar, ya que el metanol ofrece una serie de ventajas importantes con respecto al combustible de hidrógeno. Estas ventajas incluyen: (i) un contenido mucho más alto de energía y densidad, en un tanque lleno de metanol en comparación con un tanque lleno de hidrógeno; y (ii) una reducción considerable de los requisitos de las presiones extremadamente altas que son necesarias para las pilas de combustible de hidrógeno.

35 A pesar de todos estos potenciales, incentivos y oportunidades, anteriormente nadie ha sido capaz de descubrir y crear un procedimiento eficiente y económico para la conversión de metano en metanol, o en otros derivados químicos provechosos y funcionales. A pesar de al menos 60 años de esfuerzos concentrados por literalmente miles de investigadores de las principales universidades y las empresas petroleras de todos los tamaños, se están desperdiciando enormes cantidades de metano por la quema en antorchas improductivas, o de bombearlo de nuevo a la tierra.

40 En numerosos artículos de revisión se proporciona un resumen de los esfuerzos anteriores para convertir el metano en metanol (incluyendo Srivastava *et al.*, 1992, Fierro 1993, Crabtree 1995, y Labinger 1995) y libros (por ejemplo, Olah *et al.*, 1995). Estos esfuerzos también se resumen en la solicitud de patente PCT publicada, WO 2004/041399, por el mismo solicitante de la presente solicitud. Además, el Gas Utilization Research Forum (*Foro de investigación sobre el uso del gas*) ha sido formado por investigadores académicos y gerentes de la industria, y la empresa Zeus Development Corporation organiza todos los años una serie de conferencias anuales, denominadas «Monetizing Stranded Gas Reserves» (MRGR). La información puede obtenerse a través de la página de internet [www.remotegasstrategies.com](http://www.remotegasstrategies.com), que es gestionada por la Zeus Development Corporation. Las agendas y las listas de conferenciantes para esas conferencias anuales pueden servir para identificar numerosas empresas, expertos y áreas de investigación enfocada activas en este campo.

45 Debe apreciarse que un problema importante que ha bloqueado todos los esfuerzos anteriores para convertir el metano en metanol de manera eficiente en grandes volúmenes comerciales, implica el rendimiento y la selectividad. Todos los procedimientos propuestos anteriormente generan mezclas de diferentes productos de reacción, que no

son convenientes en los sistemas comerciales. El objetivo de cualquier sistema eficiente es producir un único producto deseado, en las cantidades más elevadas posibles, y cualquier producto secundario debe considerarse un competidor no deseado, un parásito y un problema, ya que disminuiría el rendimiento del producto requerido, y aumentaría los costos totales de operación. En la evaluación de este factor hay dos cuestiones que son de vital importancia. La «selectividad» se refiere al grado en que una determinada etapa (o un sistema completo) crea un único producto deseado e intencionado, con cantidades mínimas de productos secundarios competidores y no deseados. El «rendimiento» está relacionado, y puede expresarse en términos tales como (i) los porcentajes de reactivos convertidos en productos intencionados, o (ii) el peso de los productos, divididos por el tiempo (como kilogramos por minuto, o toneladas por hora).

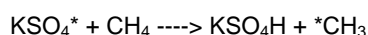
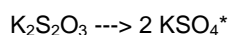
Estos temas se tratan claramente en Periana *et al.*, 1993, y describen un profundo deseo de evitar la creación de radicales metilo. Según lo descrito por Periana, son los radicales metilo más reactivos que el metano, y cualquier radical metilo intermedio tenderá a reaccionar, de manera rápida e incontrolable, con otros reactivos en el sistema, antes de que esos reactivos puedan reaccionar del modo deseado con metano. En palabras de Perlana, «los radicales pertenecen a las especies más reactivas, y la química de radicales se ha utilizado tradicionalmente para la reacción con el metano. Estas especies pueden generarse en condiciones muy forzosas o con reactivos altamente reactivos. Sin embargo, bajo estas condiciones, los productos iniciales (y más convenientes) de la reacción son más reactivos que el metano, y la reacción selectiva del metano con un alto rendimiento resulta muy difícil. Por lo tanto, pueden lograrse reacciones con el oxígeno, pero requieren temperaturas superiores a 700 °C. En estas condiciones, solo se ha informado de selectividades bajas (<30%) hacia el metanol, en las conversiones de metano superiores al 10%, aportando un 3% de rendimientos globales [nota 6]. Las reacciones con especies más reactivas tales como el cloro se pueden llevar a cabo a 350 °C, pero la selectividad de la reacción hacia el cloruro de metilo sigue siendo baja y se generan cantidades significativas de metanos policlorados [nota 7]. Dada la baja afinidad protónica y la acidez del metano, no se espera que se produzca una reacción de ácidos o bases típicos con el metano a temperaturas más bajas que aquellas de los procesos de radicales. Se ha informado de esta falta de reactividad. Sólo con especies muy reactivas, tales como los protones en los medios 'superácidos' (SbF<sub>5</sub>/HF) [fluoruro de antimonio en ácido fluorhídrico] son reacciones con metano que se habían observado a temperaturas más bajas [nota 8]. Sin embargo, estas reacciones son estequiométricas o utilizan reactivos caros y por lo tanto no son prácticas para la oxidación del metano a gran escala».

El factor de conversión del 3% citado por Perlana *et al.*, 1993, puede matizarse mediante dos observaciones adicionales. En su texto, afirma que «la comunidad científica y de ingeniería acepta como una directriz general y conservadora que un proceso de alta selectividad (al menos el 85%) y de alta eficiencia de conversión (al menos el 30%) para la oxidación del metano a metanol, con oxígeno molecular como oxidante final, podría proporcionar la base para un procedimiento económico para la conversión del metano a un material transportable». Además, la nota 3 de Perlana afirma: «El logro de una alta selectividad a una conversión del 30% es mucho más difícil que a baja conversión del metano (<5%) debido a que el producto se acumula con el aumento de la conversión, y puede convertirse en el sustrato preferido para una oxidación excesiva».

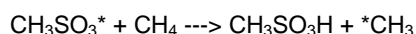
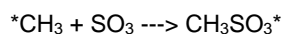
También cabe señalar que se han propuesto varios sistemas que pueden utilizar o crear ácido sulfúrico o de otros compuestos de azufre. Estos sistemas podrían generar grandes cantidades de productos secundarios corrosivos y peligrosos y otros desechos potencialmente tóxicos. Incluso si los productos secundarios o residuos pueden ser reciclados, suponen grandes obstáculos para la economía y la eficacia de cualquier sistema, especialmente cuando se compara con los sistemas de reacción mejorados que se describen en la presente memoria.

Basickes *et al.*, 1996, exponen uno de estos esfuerzos, ya que describen el ensayo de varios compuestos «iniciadores» para convertir el metano en un compuesto denominado ácido metanosulfónico, y su fórmula es H<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>H. Esos compuestos iniciadores incluyen varias sales de metales, como el HgSO<sub>4</sub> (sulfato de mercurio), el Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (sulfato de cesio), y el PdSO<sub>4</sub> (sulfato de paladio), así como la sal de potasio de un compuesto llamado ácido de Marshall. La fórmula del ácido de Marshall puede escribirse H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; la fórmula HO<sub>3</sub>SO-OSO<sub>3</sub>H indica su estructura simétrica de di-ácido con un enlace de peróxido (doble de oxígeno) en el centro. La sal de potasio es KO<sub>3</sub>SO-OSO<sub>3</sub>K.

Vale la pena señalar, en particular, un pasaje en Basickes *et al.*, 1996. Este pasaje postula que dos reacciones de «iniciación» se producen de la siguiente manera:



A continuación, postula que también se producen dos reacciones de «propagación» del modo siguiente:



Este trabajo, citado por Basickes *et al.*, 1996, lo realizó el grupo de investigación dirigido por el Prof. Ayusman Sen, en la Penn State University. Esa línea de investigación fue retomada posteriormente por un grupo de investigación dirigido por el Prof. Alexis Bell, de la University of California, Berkeley, y al parecer está siendo comercializada por una empresa italiana, Atofina Chemicals Inc., como procedimiento para la fabricación comercial del MSA. Los informes de investigación sobre la producción del MSA que se han publicado hasta la fecha por el grupo de Bell incluyen Lobree y Bell, 2001 y Mukhopadhyay y Bell, 2002 (ambos utilizan la sal de potasio del ácido de Marshall,  $K_2S_2O_8$ ), así como Mukhopadhyay y Bell, 2003a y 2003b (que cambiaron a un sistema que evalúa una serie de iniciadores de radicales, incluyendo  $K_2S_2O_8$ ,  $K_4P_2O_8$ ,  $H_2O_2$ ,  $CaO_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$ , e  $I_2$ , en presencia de cloruros metálicos tales como el cloruro de calcio, el cloruro de hierro, y el cloruro de rodio especialmente,  $RhCl_3$ ).

Deben tenerse en cuenta tres puntos importantes acerca de ese trabajo, para diferenciarlo de la presente invención.

En primer lugar, los artículos citados anteriormente, desde Basickes *et al.*, 1996 y Mukhopadhyay y Bell 2003b, describen procedimientos para la fabricación del MSA, un producto químico importante que se utiliza en galvanoplastia, para la fabricación de placas de circuitos impresos, y en la fabricación de detergentes. Ninguno de los artículos ha propuesto algún procedimiento para la producción del metanol, que es mucho menos valioso que el MSA, como se evidencia si se comparan sus precios. A finales de octubre de 2003, el precio del metanol fue de aproximadamente 22 centavos de dólar por kilogramo, de proveedores como Methanex. Por el contrario, el precio del MSA fue aproximadamente diez veces mayor, para el mismo peso. Por lo tanto, si un esquema de reacción está diseñado para la producción del MSA como un producto, sería absurdo tomar el MSA y degradarlo mediante su ruptura para formar metanol, que tiene tan sólo alrededor de 1/10 parte del valor de MSA, por kilogramo.

Sin embargo, también debe apreciarse que, si bien sólo existe un pequeño y limitado mercado de MSA, existe un mercado realmente ilimitado para el metanol, como reactivo químico, y como combustible de combustión limpia (ya sea por sí mismo, o como un aditivo de la gasolina). Por lo tanto, un esquema de reacción que procede a través del MSA como únicamente una etapa en una serie de productos intermedios que luego pueden pasar más allá del MSA para formar metanol en grandes cantidades como un producto final (mientras que también permiten el reciclaje indefinido del grupo del ácido sulfónico, ya que constantemente pasa más metano a través del sistema y se convierte en metanol) es un sistema de reacción muy diferente, con un propósito totalmente diferente.

Una segunda diferencia importante entre los procedimientos de producción de MSA que se abordaron anteriormente (inicialmente por el grupo de investigación de Ayusman Sen, a continuación, por el grupo de investigación de Alexis Bell), en comparación con la presente invención, implica el uso de compuestos de sales como iniciadores de radicales, en un medio ácido. El solicitante considera y sospecha en este respecto que los compuestos de sales (como la sal de potasio del ácido de Marshall) no pueden tener un rendimiento eficiente en los sistemas de reacción descritos en la presente memoria si se utilizan en un medio ácido.

Se cree que las razones para esto deben implicar al menos tres factores, que son complejos, pero que pueden resumirse de la siguiente manera: Primero, cuando los aniones del ácido de Marshall ( $S_2O_8^{2-}$ ) son liberados por una sal de potasio (u otra sal) del ácido de Marshall, en un medio ácido que contiene una gran cantidad de protones  $H^+$ , los aniones y los protones llegan a concentraciones de equilibrio entre diversas especies iónicas, incluyendo ciertos compuestos iónicos que puedan saciar y terminar los mecanismos de reacción en cadena iniciada por los radicales que están implicados en la presente invención.

El segundo factor se refiere a la tendencia de los iones metálicos (tales como los iones de potasio) de interferir con ciertas reacciones que están implicadas en la presente invención.

El tercer factor, que también se aborda a continuación en un análisis sobre los productos secundarios y residuos no deseados, es que los compuestos de sal tienden a generar productos secundarios no deseados, incluyendo (en muchos casos) capas de depósitos cristalinos que se acumulan en las tuberías y recipientes y obstaculizan las tasas de flujo, transferencia de calor, etc.

Debido a estos y otros factores, se realizan los estudios que utilizan reactivos como las sales del ácido de Marshall únicamente en ensayos a pequeña escala en la investigación académica, más que en la investigación industrial orientada hacia el comercio. Un investigador que trabaja para Shell International Exploración y Producción, filial de una de las compañías más grandes y exitosas de petróleo a nivel mundial, aportó una observación directa sobre el potencial industrial de las reacciones que utilizan  $K_2S_2O_8$  como iniciador de radicales. En un artículo titulado «A Chemical Alternative to Natural Gas Flaring» afirmaron ese investigador y un coautor sin rodeos que «en todo caso, la reacción sólo sería de interés industrial con un oxidante aeróbico. Por esa razón, nunca examinamos lo que sucedió con el  $K_2S_2O_8$ , que uno nunca se utilizaría en un proceso industrial». (Golombok *et al.*, 2003).

Por estas y otras razones, el solicitante seleccionó dedicarse a la utilización de los «ácidos libres», los peroxo-ácidos, como el ácido de Caro o el ácido de Marshall, en lugar de utilizar las sales de estos ácidos. Posteriormente, se confirmó este presentimiento del solicitante con los indicios experimentales directos, que utilizaron pruebas paralelas en condiciones idénticas para demostrar que la sal de potasio del ácido de Marshall resultó ineficiente en el desencadenamiento de las reacciones que se describen la presente memoria, mientras que la forma del ácido

libre del ácido de Marshall resultó muy efectiva y selectiva. Esas pruebas de laboratorio las llevó a cabo un profesional experto en este campo de investigación a iniciativa propia, ya que él creía que un sistema basado en  $K_2S_2O_8$  funcionaría, hasta que vio la prueba experimental real que decía lo contrario.

5 Una tercera diferencia importante entre los procedimientos de producción de MSA de la técnica anterior, y los reactivos y procedimientos de la presente invención además revelan, por qué los sistemas de reacción descubiertos por grupo de investigación de Sen, y refinados por el grupo de investigación de Bell, se aceptan como muy adecuados para la producción de cantidades limitadas de MSA, pero no resultaron adecuados para la producción de grandes cantidades de metanol. Este factor implica los productos de desecho generados como un producto secundario de las sales de potasio y otros reactivos probados por los grupos de investigación Sen y Bell. Por cada kilogramo de MSA que se creó a partir del metano, estos esquemas de reacción producen cantidades sustanciales de ácidos y sales, como desechos inevitables y generalmente corrosivos, tóxicos, y/o sucios.

15 Por el contrario, el esquema de reacción que se describe en la presente memoria es muy eficiente y económico, en gran parte debido a que utiliza una combinación de reacciones en cadena y las etapas de reciclaje que generan una cantidad notablemente pequeña y fácilmente manejable de productos secundarios químicos no deseadas y residuos.

20 Sobre una base teórica, si las reacciones en cadena pueden continuar de forma indefinida, es posible que este sistema no produzca absolutamente ningún producto de desecho. Sin embargo, dado que no existe ningún sistema de reacción en cadena que sea perfecto o que pueda continuar para siempre, se presume que: (i) es necesario añadir una pequeña cantidad «compuesta» de un iniciador de radicales al sistema de forma continua, presumiblemente mediante la pulverización de una niebla fina de gotitas de líquido en una corriente rápida de gas, con el fin de mantener las selectividades y los rendimientos de las reacciones requeridas lo más altas posible; y (ii) un producto de desecho (siendo lo más probable que comprenda una mezcla de varios productos químicos) se acumula progresivamente, en proporción a las pequeñas cantidades de iniciadores de radicales que deberán añadirse continuamente al sistema para que siga funcionando en condiciones óptimas.

25 Se espera que este tipo de generación de residuos, en niveles muy bajos, como resultado únicamente de las limitaciones en la reacción en cadena, sea decenas de veces menor que la generación de desechos ácidos y sales que se generan como productos secundarios inevitables de los sistemas de reacción que utilizan sales de potasio y otros iniciadores de radicales, como se describe en los documentos citados anteriormente que incluyen Basickes *et al.*, 1996 a través de Mukhopadhyay y Bell 2003b.

35 Para completar, hay que señalar que otros esfuerzos para convertir el metano en derivados funcionales han utilizado otros procedimientos que no implican el azufre. Por ejemplo, las patentes US nº 3.979.470 (Firnhaber *et al.*, 1976), nº 4.523.040 (Olah 1985), nº 4.804.797 (Minet *et al.*, 1989), y nº 6.452.058 (Schweitzer *et al.*, 2002, asignada a Dow Global Technologies) describen procedimientos de halogenación que pueden crear cloruro de metilo, fluoruro de metilo, bromuro de metilo, u otros derivados del metano que contienen átomos de halógeno. Estos sistemas tienen sus propios tipos de utilidad industrial valiosa pero limitada en la formación de los productos químicos halogenados; sin embargo, no son adecuados para la creación de un producto químico como el metanol, que tiene mercados efectivamente ilimitados, ya sea como reactivo, o como fuente de combustible y aditivo de la gasolina.

45 A pesar de los muchos esfuerzos durante más de medio siglo, anteriormente nadie dio a conocer un esquema de reacción que fuera lo suficientemente eficiente para justificar el uso comercial generalizado para la creación de metanol a partir de metano inmovilizado. En cambio, en miles de campos de petróleo y carbón en todo el mundo que no están cubiertos por gasoductos, las compañías que producen petróleo o carbón siguen quemando grandes cantidades de metano en las antorchas improductivas (agravando el calentamiento global, mediante el bombeo de grandes cantidades de dióxido de carbono al aire), y bombean grandes cantidades de metano de nuevo a la tierra. Las compañías petroleras multinacionales planean gastar muchos miles de millones de dólares para crear instalaciones de gas natural licuado (GNL) y flotas, a pesar de que el procesamiento del GNL aprovecha aproximadamente la mitad del metano, para impulsar los procesos de refrigeración y calefacción. Además, las empresas y los políticos en los EE.UU. y Canadá luchan con decisiones muy difíciles y divisionistas sobre la conveniencia de construir un gasoducto enorme y extremadamente caro través de las regiones árticas frágiles en Canadá, porque no conocen ninguna manera de convertir ese gas en metanol que podría enviarse fácilmente a través del oleoducto existente que ya cruza Alaska.

55 Estos y otros grandes problemas podrían evitarse por completo, y resolverse fácilmente si existiera un procedimiento eficiente y económico para la conversión de gas metano en metanol.

60 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es divulgar un sistema de reacción que pueda ser útil en el empeño de la conversión del metano en metanol de una manera más eficiente, más selectiva, y menos cara que cualquier sistema de reacción anteriormente conocido.

65 Otro objetivo de la presente invención es generar solamente cantidades muy pequeñas de residuos o productos secundarios no deseados.

Estos y otros objetivos de la invención resultarán más evidentes a partir del sumario, la descripción y las figuras que se presentan a continuación.

### Sumario de la invención

5 A partir de lo expuesto anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento según la reivindicación 1. Las formas de realización convenientes pueden implementarse conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2-4. Aunque el alcance de la invención está definido únicamente por las reivindicaciones, se dan a conocer los reactivos y procedimientos con bajas barreras termodinámicas para la conversión de pequeños hidrocarburos como el metano  
10 en productos o productos intermedios oxigenados u otras formas, tales como metanol. Este sistema de reacción utiliza una pequeña cantidad de un iniciador de radicales, como el ácido de Marshall, que puede generarse en el lugar y luego se divide en radicales mediante calentamiento suave. Estos radicales extraen un átomo de hidrógeno (un protón y un núcleo) del metano, para generar radicales metilo ( $\text{H}_3\text{C}^*$ ) y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico. Se añade el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), y los radicales metilo se unirán a éste para formar radicales sulfonato de metilo.  
15 Se añade metano adicional, y los radicales sulfonato de metilo lo atacarán, para formar el ácido metanosulfónico (MSA,  $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{H}$ ), en una reacción que regenera un abastecimiento renovado de radicales metilo ( $\text{H}_3\text{C}^*$ ). Esto permite la continuación del proceso, en una reacción en cadena, por la adición continua de más trióxido de azufre y metano. Se puede retirar el MSA y venderlo como un producto, pero también se puede calentar, para dividirlo en metanol y dióxido de azufre. El dióxido de azufre se regenera en trióxido de azufre, que puede introducirse de nuevo  
20 en el sistema. El metanol se condensa, y se transporta al mercado en forma líquida a través de conductos, tanques, etc. Dado que el proceso genera sólo cantidades muy pequeñas de productos secundarios (principalmente ácido sulfúrico a partir del ácido de la Marshall), este sistema puede utilizarse para convertir grandes cantidades de gas metano inmovilizado y desperdiciado, a partir de instalaciones de producción de petróleo o de carbón y otras fuentes, en productos provechosos que puedan servir a mercados ilimitados.

25 También se exponen procedimientos y reactivos para el uso de reactivos bifuncionales (tales como un compuesto de sulfato de bromato,  $\text{HO}_3\text{S-O-BrO}_2$ ) con dominios electrófilos y nucleófilos posicionados adyacentes entre sí en la misma molécula. Dichos reactivos pueden crear desplazamientos de protones y electrones coordinados en el metano u otros hidrocarburos, utilizando efectos sinfóricos, anquiméricos, u otros efectos de «grupo vecino», para  
30 crear productos intermedios de transición con barreras termodinámicas reducidas. Esto puede mejorar la selectividad y el rendimiento de los sistemas de reacción para la conversión de metano u otros alcanos inferiores en metanol u otros productos intermedios o productos valiosos.

### Breve descripción de los dibujos

35 La figura 1 representa un esquema de reacción química que utiliza el peróxido de hidrógeno y el trióxido de azufre para crear el ácido de Marshall,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , que se calienta moderadamente para romper la unión peroxídica. Esto libera radicales,  $\text{HO}_3\text{SO}^*$ , que «activan» el metano mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno, y convierten el metano ( $\text{CH}_4$ ) en un radical metilo ( $\text{H}_3\text{C}^*$ ).  
40

La figura 2 representa una reacción química que utiliza radicales metilo ( $\text{H}_3\text{C}^*$ ) y trióxido de azufre, para formar el ácido metanosulfónico (MSA), mediante un proceso de múltiples etapas en el que también se va a crear un nuevo radical metilo. Esto establece una reacción en cadena, y los radicales metilo de nueva creación reaccionan con el  $\text{SO}_3$  recién añadido. El MSA estable se puede extraer del recipiente mediante condensación.  
45 Se puede vender como producto, utilizar como reactivo, o «craquear» para liberar el metanol y el dióxido de azufre que pueden regenerarse nuevamente en trióxido de azufre.

La figura 3 representa un conjunto de recipientes de reacción que se pueden utilizar para convertir el metano en metanol, utilizando la ruta del ácido del Marshall.  
50

La figura 4 representa dos posibles reacciones secundarias no deseadas, que implican los radicales libres que podrían plantear preocupaciones para un sistema iniciador de radicales tal y como se muestra en la figura. 1. Sin embargo, la modelización informática indica que cualquiera de estas dos posibles reacciones realmente vuelve al estado deseado, mediante la reformación de los reactivos deseados, en lugar de degenerar en productos secundarios no deseados.  
55

La figura 5 representa un sistema de reacción que utiliza un reactivo de bromato-sulfato bi-funcional que puede activar alcanos inferiores, como el metano mediante el uso del desplazamiento coordinado de protones y electrones para crear productos intermedios con barreras termodinámicas bajas.  
60

La figura 6 representa el perfil de energía de una ruta para la conversión del metano en metanol que utiliza el reactivo bromato-sulfato, en comparación con un sistema de yodo de la técnica anterior.  
65

### Descripción detallada

Como se resume brevemente anteriormente, se exponen los reactivos y procedimientos para la conversión de

hidrocarburos pequeños (como el metano) en productos o productos intermedios oxigenados (como el metanol o el ácido metanosulfónico) u otros.

Las vías que se proporcionan mediante estos reactivos y procedimientos ofrecen varias ventajas importantes. Estos se enumeran brevemente y, a continuación, se analizan e ilustran con mayor detalle mediante el uso de un sistema a título de ejemplo que utiliza el ácido de Marshall como un iniciador de radicales para desencadenar una reacción en cadena que utiliza radicales metilo para convertir metano en metanol, en grandes cantidades, sin generar cantidades importantes de los residuos.

Las ventajas que ofrece este sistema incluyen:

1. Estas rutas tienen bajas barreras termodinámicas. Esto incluye niveles bajos de «energía de activación», y rutas de «energía libre de Gibbs» baja o negativa.
2. Como resultado directo de sus bajas barreras termodinámicas, es posible llevar a cabo estas reacciones a combinaciones de temperatura y presión relativamente bajas y suaves, y suponen una eficiencia, una selectividad y un rendimiento relativamente altos, siendo todo ello altamente valioso.
3. Estas rutas pueden generar grandes cantidades del producto sin generar al mismo tiempo grandes cantidades de residuos, mediante el uso de una pequeña cantidad de un compuesto «iniciador de radicales» para establecer una reacción en cadena en movimiento, y luego permitiendo que la reacción en cadena pueda sostener el proceso, mientras que se añaden solamente pequeñas cantidades «compuestas» del iniciador de radicales.
4. Estas rutas permiten la regeneración inagotable y el reciclaje de todos los compuestos de azufre que se utilizan o se producen por el sistema. En concreto, se bombea el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) al recipiente de reacción. Este reacciona con radicales metilo para formar radicales de ácido metanosulfónico (MSA), que luego reaccionan con más metano para formar MSA estabilizado. El MSA se retira del reactor, y se «craquea» para liberar metanol (producto principal) y dióxido de azufre. El dióxido de azufre se regenera nuevamente en trióxido de azufre, y el trióxido de azufre regenerado se puede bombear directamente de vuelta al recipiente de reacción. Este ciclo ( $\text{SO}_3$  a MSA a  $\text{SO}_2$  y, a continuación, nuevamente a  $\text{SO}_3$ ) se puede repetir un número infinito de veces, sin generar ácido sulfúrico u otros desechos ácidos o tóxicos.
5. Estas rutas se ejecutan de una manera totalmente anhidra, que no utiliza ni produce agua, y estas rutas también evitan el uso de las sales. Este enfoque anhidro sin sales ofrece numerosas ventajas; entre otras cosas, hace que el sistema sea más eficiente, menos corrosivo y menos sujeto a ensuciamiento por depósitos minerales en el interior de los recipientes o tuberías, y reduce la formación de productos secundarios y residuos no deseados.

Estos factores y ventajas se pueden entender más claramente si se contempla, a título de ejemplo, un sistema de reacción que se describe a continuación.

La solicitud de patente PCT publicada, WO 2004/041399, describe la secuencia de los esfuerzos, ideas y puestas en práctica que condujeron al sistema que se describe en el presente documento. Es decir, el solicitante inicialmente comenzó a estudiar reactivos que pueden utilizar efectos sinfóricos, anquiméricos, u otros efectos «grupo vecino» para ejercer dos efectos diferentes en una molécula de metano. Ese trabajo condujo a un sistema de bromato-sulfato que crea bisulfato de metilo,  $\text{H}_3\text{COSO}_3\text{H}$ , con un átomo de oxígeno entre los átomos de carbono y de azufre, como se muestra en la figura 5. El solicitante comenzó a estudiar la manera de convertir ese sistema para el procesamiento anhidro, para evitar el agua y el ácido sulfúrico, y se encontró con una referencia a una antigua patente británica de la década de 1940, la patente GB 632 820. Eso lo condujo a tres patentes US correspondientes (no 2.493.038; no 2.492.983; no 2.553.576) coinventadas por John Snyder y Aristid Grosse. Estas patentes describen la síntesis de compuestos con enlaces directos carbono-azufre, sin oxígeno en el centro. Estudios adicionales le llevaron a Basickes *et al* 1996 y Mukhopadhyay y Bell 2002 y 2003a, que utilizan la sal de potasio del ácido de Marshall.

Dado que el solicitante quería evitar las sales y el agua, comenzó a considerar la versión (no salina) del ácido de Caro como iniciador de radicales, y luego el ácido de Marshall, después de encontrar la patente US no 3.927.189 (Jayawant 1975, asignada a DuPont). Con la ayuda de un estudiante de posgrado que era experto en el modelado químico, mediante el uso del programa Amsterdam Density Functional (versión 2.3.3, por Scientific Computation and Modelling ([www.scm.com](http://www.scm.com)), descrito en artículos como el de te Velde *et al.*, 2001), el solicitante decidió modelar un posible enfoque utilizando el ácido de Marshall, descompuesto para liberar radicales, para desencadenar una reacción en cadena que podría utilizar radicales metilo. Los resultados indicaron que este sistema es factible y práctico, con un rendimiento y una selectividad sorprendentemente altos. El solicitante dio a conocer los resultados a ciertas personas seleccionadas en la confianza, entre ellos el profesor Sen Ayusman de la Penn State University cuyo grupo de investigación realizó las pruebas de laboratorio que se describen en los ejemplos. Los resultados de estas pruebas confirmaron que este sistema efectivamente funciona de la manera prevista.

Esa serie de etapas y puntos de vista se describen con mayor detalle en la solicitud de patente PCT WO 2004/041399.

#### 5 La conversión del metano en ácido metanosulfónico (MSA)

Una forma de realización preferida de esta invención que se denomina en la presente memoria «sistema del ácido de Marshall» utiliza una pequeña cantidad de un compuesto llamado ácido de Marshall para iniciar una reacción en cadena que implica la conversión del metano en radicales metilo «activados». Esta parte del proceso se ilustra en la figura 1.

Como se muestra en la parte superior de la figura 1, se realiza la producción del ácido de Marshall mediante la reacción de peróxido de hidrógeno (HOOH) con trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>), para formar un compuesto denominado ácido peroxosulfúrico, que tiene el nombre común de ácido de Caro. Los recipientes de reacción y las condiciones preferidas para llevar a cabo esta reacción se describen en las patentes US nº 2.789.954 (Fell, 1957), nº 3.900.555 y nº 3.939.072 (Jourdan-Laforte, 1975 y 1976), y nº 5.304.360 (Lane *et al.*).

A continuación, se hace reaccionar el SO<sub>3</sub> adicional con el ácido de Caro, para convertirlo en ácido peroxisulfúrico, que tiene el nombre común de ácido de Marshall. Esta reacción puede llevarse a cabo tal y como se describe en la patente US nº 3.927.189 (Jaywant 1975, asignada a DuPont). La patente US nº 3.927.189 que da a conocer procedimientos para crear el ácido de Marshall en una forma relativamente estable, que podría almacenarse durante algún período de tiempo, indica que la reacción debe realizarse bajo condiciones suaves, con temperaturas que no excedan los 45°C, dado que temperaturas más altas implicarían la descomposición más rápida del producto resultante.

Sin embargo, el objetivo de la producción de ácido de Marshall en el contexto de la presente memoria no es crear un producto estable y almacenable, sino crear un compuesto que se divida inmediatamente a la mitad, para liberar radicales libres que luego reaccionen con el metano, para retirar al metano los átomos de hidrógeno. En consecuencia, no entrarán entonces en juego ciertas precauciones descritas en la patente US nº 3.927.189, y es necesario probar y evaluar diversas modificaciones de estos procedimientos (tales como el uso de temperaturas de reacción más elevadas, que puedan incluir sencillamente la omisión de cualquier esfuerzo para eliminar el calor del recipiente de reacción, ya que el calor se liberará mediante la creación exotérmica de ácido de Marshall), dado que pueden ser capaces de acelerar y/o aumentar las eficiencias y rendimientos de las reacciones que se emplean para crear el ácido de Marshall.

Si el ácido de Marshall se utiliza en instalaciones industriales a gran escala para la conversión de grandes cantidades de metano en metanol u otros productos, es probable que se desarrollen varios procedimientos y dispositivos para mejorar los procedimientos de producción en el lugar seguido por el uso inmediato. En particular, es necesario evaluar las temperaturas más altas de lo normal y las combinaciones de presión que están diseñadas para conducir, no a la formación de ácido de Caro fresco y estable, sino a la conversión rápida del ácido de Caro en ácido de Marshall, preferentemente a temperaturas que ayuden a promover la ruptura del ácido de Marshall, para liberar los radicales HSO<sub>4</sub>\*.

Independientemente de si se desarrolla cualquiera de esos procedimientos mejorados, el ácido de Marshall es un compuesto bien conocido, y ya se han descrito los procedimientos para prepararlo en cantidades comerciales (en particular, la patente US nº 3.927.189, Jaywant 1975, se dedica por completo a un procedimiento para la producción de ácido de Marshall). Por lo tanto, puede realizarse la producción de ácido de Marshall mediante equipos y procedimientos conocidos.

Después de crear el ácido de Marshall, a continuación se divide en dos mitades iguales e idénticas, mediante la ruptura del enlace peróxido. Esto puede hacerse por calentamiento suave; alternativamente, es posible conseguirlo de forma aún más rápida y controlada por otros medios, como la radiación ultravioleta, o mediante el uso de radiación con una longitud de onda específica, de un láser «sintonizado» (véase, por ejemplo, la patente US nº 4.469.574, Keehn *et al.*, 1984).

Los radicales de los ácidos de Marshall resultantes (HO<sub>3</sub>SO\*) son altamente inestables y altamente reactivos, debido a la presencia de un electrón desapareado en uno de sus átomos de oxígeno. Esto los hace muy adecuados para el uso como «iniciadores de radicales» en las reacciones que se describen en la presente memoria. Cuando se mezcla con metano, el radical del ácido de Marshall extrae un átomo de hidrógeno completo (un protón, y un electrón) del metano. Esta transferencia de un átomo de hidrógeno convierte un radical del ácido de Marshall en ácido sulfúrico estable (HSO<sub>4</sub>), que genera un radical metilo, H<sub>3</sub>C\*.

Como muestra la figura 1, cada mol del ácido de Marshall libera dos radicales libres «fuertes» que son idénticos entre sí, en lugar de sólo un radical «fuerte» como el que se crea mediante el ácido de Caro y la mayoría de otros iniciadores de radicales. La referencia a los radicales libres «fuertes» incluye los radicales libres con un átomo inorgánico altamente electronegativo, como HS<sub>3</sub>SO\*; que tienen suficiente «reactividad» para extraer de forma

rápida y eficiente un átomo de hidrógeno del metano. Los radicales «fuertes» no incluyen los radicales hidroxilo ( $\text{HO}^*$ ) sencillos como los que se liberan por el peróxido de hidrógeno o ácido de Caro, ya que los radicales hidroxilo no son lo suficientemente fuertes como para extraer de forma rápida y eficaz un átomo de hidrógeno del metano en condiciones de procesamiento que puedan ser preferidas para su uso en la presente memoria.

Después de la creación de un conjunto de radicales metilo por un iniciador de radicales, los radicales metilo ponen en marcha una reacción en cadena, como se ilustra en la figura 2, lo que conduce a la formación de ácido metanosulfónico (MSA). Este proceso requiere una secuencia de múltiples etapas. Se bombea un compuesto oxidante seleccionado, como el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), al reactor, y los radicales metilo reaccionan con éste para formar radicales sulfonato de metilo. A medida que se añade más gas metano, los radicales sulfonato de metilo atacan el metano añadido, y extraen un solo átomo de hidrógeno de cada molécula de metano, creando así un nuevo radical metilo.

Este proceso permite que los radicales de MSA creen moléculas completas y estabilizadas de MSA, que luego pueden ser retiradas del sistema, para su posterior procesamiento.

Al mismo tiempo, esa transferencia de hidrógeno también genera un suministro renovado de radicales metilo ( $\text{H}_3\text{C}^*$ ). Por lo tanto, esta serie de reacciones permite realizar el proceso de manera continua y sostenida, como una reacción en cadena. Mientras se siga añadiendo al sistema más trióxido de azufre y metano, se puede seguir formando MSA.

Debido a ciertos tipos de desplazamientos de electrones, un radical metilo ( $\text{H}_3\text{C}^*$ ) que ya ha perdido un átomo de hidrógeno no renunciará fácilmente a un segundo átomo de hidrógeno. Esta es una característica importante de esta invención, y contrasta directamente con ciertas otras reacciones químicas que implican metano. Por ejemplo, cuando se trata el metano con un halógeno como el cloro, la pérdida y el desplazamiento de un primer átomo de hidrógeno tiende a activar o incluso acelerar la pérdida de átomos de hidrógeno adicionales, lo que conduce a mezclas de dicloruro, tricloruro, y tetracloruro de carbono. Sin embargo, ocurre lo contrario cuando el metano pierde un átomo de hidrógeno y se convierte en un radical. Esa realización fue otra perspectiva de crucial importancia que ayudó al solicitante a desarrollar el esquema de reacción que se describe en la presente memoria, de manera que puede conducir a un único producto con una buena selectividad, en lugar de ser empujado en cuatro direcciones diferentes, una vez iniciada la reacción.

Como se ha mencionado anteriormente, se puede extraer el MSA del recipiente de reacción utilizando dispositivos de condensación convencionales. Después de su extracción del reactor, tiene varias utilidades como se indica en la figura 2.

Una de las opciones es vender el MSA como un producto valioso independiente. Otra opción es utilizar el MSA como materia prima para otros procesos químicos.

Sin embargo, el mercado para MSA, y las utilidades conocidas del MSA son limitadas. Se cree que ascienden solo a unas pocas decenas de millones de dólares al año en todo el mundo, mientras que el metano que tiene un valor de billones de dólares está siendo quemado y malgastado en antorchas, o reinyectado a la tierra cada mes.

Por lo tanto, lo más valioso de este sistema es el hecho de que el MSA se puede craquear para liberar metanol y dióxido de azufre. Esta ruptura se puede realizar mediante termólisis (también llamada pirólisis) a elevadas temperaturas, como lo describen Grosse y Snyder en la patente US nº 2.553.576, que utilizaron carbonato de plata como catalizador, y manteniendo las temperaturas entre 300 y 350°C.

Si se desea, se pueden evaluar otros catalizadores, intervalos de temperatura y parámetros de funcionamiento, y si repentinamente los suministros de MSA aumentasen a nivel mundial en gran magnitud debido a la síntesis del metano desechado, es muy probable que se logren desarrollar procedimientos y refinamientos mejorados para el craqueo del MSA en compuestos más simples, incluidos varios procedimientos que puedan ser patentados de manera independiente.

El dióxido de azufre liberado mediante el craqueo del MSA puede volver a generar  $\text{SO}_3$  mediante el contacto con oxígeno ( $\text{O}_2$ , que se puede obtener en forma pura del aire) en presencia de catalizadores como el pentaóxido de vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . El  $\text{SO}_3$  regenerado se puede volver a bombear, sin generar residuos, directamente al recipiente de reacción para mantener el proceso en marcha.

El metanol liberado del MSA mediante craqueo térmico tiene un mercado virtual ilimitado; entre otras cosas, se puede utilizar como materia prima química, como combustible limpio y como aditivo para gasolina que reduzca la contaminación de los automóviles y su consumo de gasolina. Como compuesto que se mantiene en estado líquido incluso a temperatura ambiente y baja presión, se puede bombear a través de tuberías y cargar en tanques, camiones cisterna y barcos petroleros, para así entregarlo a los mercados comerciales.

Debido a que este proceso sólo genera pequeñas cantidades de productos secundarios (principalmente una

pequeña cantidad de ácido sulfúrico, que proviene de la pequeña cantidad de ácido de Marshall que se añade al sistema en volúmenes limitados y «compuestos») se puede utilizar este sistema para transformar grandes cantidades de gas metano inmovilizado y desperdiciado, de instalaciones para la producción de crudo o carbón y otros recursos a productos valiosos para un número infinito de mercados.

En relación a los volúmenes «compuestos» del ácido de Marshall, ninguna reacción en cadena puede alcanzar el rendimiento ideal y teórico del 100%, y siempre tiene pérdidas menores en el interior de cualquier recipiente de reacción del mundo real. Solo a título de ejemplo, si resulta que dos radicales metilos colisionan y reaccionan, simplemente formarían etano,  $C_2H_6$ , que es un alcano inferior estable. Esto acabaría con los dos radicales y dejarían de ser reactivos.

Debido a estas y otras pérdidas y a las terminaciones de las cadenas, será necesario introducir durante la reacción (y preferentemente de manera continua) una cantidad relativamente pequeña de radicales libres del ácido de Marshall u otro iniciador de radicales en el sistema. Esto, normalmente, puede hacerse inyectando una nebulización fina de líquido dentro del recipiente de reacción.

En consecuencia, un procedimiento para convertir metano en un derivado oxigenado puede comprender las siguientes etapas:

- a. la extracción de los átomos de hidrógeno del metano, y por tanto, la generación de radicales metilo intermedios, cada uno con un número impar de electrones, dentro de un dispositivo de reacción.
- b. el contacto entre los radicales metilo intermedios con un compuesto oxigenado seleccionado (como el trióxido de azufre, como se muestra en el sistema), bajo condiciones que hagan reaccionar a los radicales metilo con el compuesto oxidado, de manera que produzcan radicales de óxido metilado donde estos radicales de óxido metilado tengan suficiente reactividad como para extraer los átomos de oxígeno del metano añadido recientemente, y,
- c. haciendo reaccionar los radicales metilo intermedios con el metano, bajo condiciones que provoquen la extracción de los átomos de hidrógeno del metano, y por tanto, formando moléculas de óxido metilado estables, a la vez que se generan radicales metilo recién formados.

Expresado en términos alternativos, este sistema comprende un procedimiento para la conversión de un alcano inferior en un derivado oxigenado, que incluye las siguientes etapas:

- a. la extracción de los átomos de hidrógeno de al menos un compuesto alcano inferior, generando de ese modo los radicales de alcano;
- b. el contacto entre los radicales de alcano y un compuesto de óxido seleccionado en condiciones que ocasionen que los radicales de alcano se unan al compuesto del óxido seleccionado, formando de ese modo radicales de óxido alquilados;
- c. la reacción de los radicales de óxido alquilados con al menos un alcano inferior, en condiciones que provoquen la extracción de los átomos de hidrógeno del alcano inferior, formando de ese modo moléculas de óxido alquilado estabilizadas, a la vez que se generan radicales de alcano recién formados.

#### Sistema de producción (estructura de planta)

La figura 3 proporciona un diseño esquemático de un sistema de producción 100 (que a menudo se denomina «planta» en la industria petroquímica) que se puede utilizar para llevar a cabo las reacciones de esta invención. Comenzando en la parte superior izquierda, el recipiente de suministro de reactivo 110 contiene peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ . El recipiente de suministro de reactivo 120 contiene  $SO_3$  líquido anhidro estabilizado, o un agente de sulfonación alternativo que puede convertirse en ácido de Caro y/o ácido de Marshall. Ambos reactivos se bombean a un recipiente adecuado para la formación de ácidos 150, en el que se unen y reaccionan para formar inicialmente ácido de Caro y, preferentemente para formar a continuación ácido de Marshall,  $H_2S_2O_8$ , en una segunda etapa de la reacción de sulfonación. El recipiente para la formación de ácidos 150 es el modelo de un recipiente similar que dispone de zonas de reacción anulares que se muestran en la patente US nº 5.304.360, y se utiliza para generar ácido de Caro; se ha modificado mediante la adición de una entrada independiente y adicional, que permite añadir  $SO_3$  adicional al recipiente, para convertir el ácido de Caro en ácido de Marshall.

El ácido del Marshall emerge de la parte inferior del recipiente de formación de ácido 150, y se calienta sometándolo a radiación UV o láser, o mediante otro tratamiento, para dividirlo en radicales libres  $HSO_4^*$ , como se muestra en la figura 1. Estos radicales libres se bombean, presumiblemente en forma de una fina niebla, líquido arrastrado, etc., a un recipiente de reacción principal 200, que preferentemente debería contener deflectores, agitadores, y/o otras estructuras internas que promuevan altos niveles de líquidos/contacto al gas e interacción.

5 El recipiente de reacción principal 200 recibe un suministro constante de metano y de SO<sub>3</sub>, a partir de los depósitos de suministro 210 y 220 (a través de la bomba 225), y también de uno o varios conductos de reciclaje 250 que recogen cualquier fracción de metano que no haya reaccionado o SO<sub>3</sub> que emerja del reactor 200. En la mayor parte de las instalaciones que se ocupan de grandes volúmenes de metano que haya sido separado del crudo en un yacimiento de petróleo, la bomba de suministro del metano 210 supuestamente recibe su suministro de gas metano a partir de un tanque de almacenamiento o de una cámara de compensación que recibe y retiene el gas metano semipresurizado, después de que se haya extraído el gas del petróleo crudo en un recipiente de separación.

10 En los casos en que los productos sulfonados no se retiren y se vendan, se recicla el suministro del SO<sub>3</sub> de forma continua; Por lo tanto, los volúmenes del «compuesto» necesarios para reemplazar las pérdidas pequeñas y graduales no son tan grandes como los volúmenes de metano que se vayan a procesar.

15 Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que el ácido metanosulfónico (MSA, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) es un producto químico valioso y provechoso por sí mismo; de hecho, vale aproximadamente 10 veces más que el metanol, en igualdad de peso. Por lo tanto, se puede vender como un producto valioso, o se utiliza como materia prima química valiosa.

20 Cabe señalar que el valor mucho más alto del MSA, en comparación con el metanol, puede ayudar a explicar por qué los resultados observados por el grupo de Sen y el grupo de Bell, que implican procedimientos para la producción de MSA con K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, a priori no fueron reconocidos como una indicación de posibles rutas que puedan ofrecer un procedimiento económico para la producción de metanol. Como se mencionó anteriormente, el metanol tiene solo aproximadamente 1/10 parte del valor del MSA.

25 Sin embargo, habiéndose descrito este nuevo enfoque para la producción del metanol, debe tenerse en cuenta que también se da a conocer un procedimiento nuevo y valioso para la creación del MSA, como producto, más que solo como un producto intermedio. Por lo tanto, si es necesario, se puede retirar el MSA (o varios otros productos sulfonados o intermedios, si se lleva a cabo un procesamiento adicional) directamente del nuevo sistema que se describe en la presente memoria, sencillamente enviando una parte o todo el MSA que abandona el recipiente de reacción principal 200 a un tanque de almacenamiento, en lugar de enviarlo a un recipiente de calentamiento y craqueo 300 que rompa el MSA en metanol y SO<sub>2</sub>. También debería reconocerse que, si se retira el MSA u otro producto sulfonado del sistema como productos, también será necesario aumentar los suministros de SO<sub>3</sub> que deben introducirse en el sistema de forma correlativa.

35 Cualquier procedimiento o máquina conocida para aumentar el contacto y las interacciones entre los reactivos dentro del recipiente de reacción principal 200 pueden evaluarse, mediante experimentos rutinarios para determinar su idoneidad para el uso como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, el metano y el SO<sub>3</sub> de las bombas de suministro 210 y 220 podrían estar mezclados previamente, antes de que entren en el recipiente de reacción 200; alternativamente, es posible introducirlos de una manera a contracorriente, mediante la introducción de metano gaseoso en la parte inferior del recipiente 200 para que burbujee y se eleve hacia arriba, mientras que se bombea el SO<sub>3</sub> líquido a la parte superior del recipiente 200, de manera que fluya hacia abajo debido a la fuerza de gravedad. Del mismo modo, cualquiera de los sistemas, tipos o combinaciones de deflectores, bandejas, mallas, reactores de lecho de partículas fluidizadas, reactores de lecho rotatorio, partículas recubiertas de SO<sub>3</sub>, y otros dispositivos, procedimientos o formulaciones pueden ser evaluados para su uso como se describe en la presente memoria, para determinar si se pueden mejorar los rendimientos de las reacciones descritas en la presente memoria.

45 En particular, una clase de recipientes de reacción examinadas que pueden ser muy adecuadas para ese uso incluye reactores de lecho giratorio, como se describe en la patente US nº 4.283.255 (Ramshaw *et al.*, 1981, asignada a Imperial Chemicals), y la patente US nº 6.048.513 (Quarderer *et al* 2000, asignada a Dow Chemical Company). Estos dispositivos utilizan normalmente un disco bastante ancho y grueso que gira a una velocidad muy alta, y actúan como una centrífuga que impulsa gases y líquidos desde un punto de entrada central hacia el exterior del lecho. A menudo utilizan una malla metálica porosa como medio. Los alambres que forman la malla pueden ser de acero inoxidable o de otro material relativamente fuerte y económico y están recubiertos con una capa delgada de un catalizador más caro, como un óxido de vanadio, mediante galvanización, recubrimiento de pulverización, u otros medios.

55 Otra clase de recipientes de reacción candidato que pueden ser muy adecuados para ese uso incluye los reactores de «bucle», como se describe en la patente US nº 5.159.092 (Leuteritz 1992, asignadas a Buss AG de Suiza). Estos se conocen como reactores bus (pronunciado «bus»). Una subcategoría de los reactores de bucle que también merece atención incluye los reactores de bucle «monolíticos», como lo describen Broekhuis *et al.*, 2001. Los reactores de bucle suelen utilizar una combinación de (i) un recipiente de reacción principal, que contiene una boquilla de expulsión del mezclado, un lecho de catalizador sólido, o algún otro dispositivo que no puede retirarse del recipiente principal; y, (ii) un recipiente "secundario", independiente que por lo general es más pequeño, y recibe un líquido o un gas que haya sido retirado del recipiente principal, y que trata ese líquido o gas por algunos medios elegidos (como mediante un proceso de intercambio de calor) antes de devolverlo al recipiente de reacción principal. De esta manera, puede utilizarse el dispositivo secundario (junto con sus tuberías y bombas, que forman un bucle que está conectado en ambos extremos con el recipiente principal) para ayudar a controlar y regular lo que está

ocurriendo en el interior del recipiente principal, sin interrumpir un lecho catalizador u otro sistema o dispositivo que esté operando en el interior del recipiente principal.

También debe tenerse en cuenta que diferentes tipos de solventes pueden y deben ser evaluados para el funcionamiento del sistema descrito en la presente memoria. El trióxido de azufre líquido y estabilizado, el ácido metanosulfónico, o una mezcla de trióxido de MSA-azufre ofrecen candidatos prometedores para la evaluación como medios líquidos que pueden permitir que todo siga funcionando sin problemas y de manera eficiente en el interior del recipiente de reacción principal 200, ya que cada uno de estos compuestos ya está presente en el recipiente de reacción, ya sea como reactivos o como productos. Alternativamente, cualquier otro tipo de disolvente candidato o medio líquido que pueda ser de interés puede ser simulado por ordenador a muy bajo coste, y los que parecen interesantes sobre la base de esos modelos informáticos pueden ser probados, en plantas en ampliación o plantas piloto.

El MSA ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) que se genera dentro del recipiente de reacción principal 200 se recoge (mediante el uso de trampas de condensación), y se bombea a un recipiente de calentamiento o de "craqueo" 300 independiente, donde se calienta para inducir que se rompa en metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Si se desea, la reacción de descomposición en el interior del recipiente de craqueo 300 puede ser catalizada o promovida de cualquier manera adecuada, como mediante el uso de un catalizador de platino u otro catalizador de metal. Este tipo de reacción, en la que una molécula más grande se divide en fragmentos más pequeños (sin la adición de componentes de agua en cualquiera de las moléculas más pequeñas) puede denominarse pirólisis, termólisis, «craqueo», o términos similares.

El metanol, que es el producto deseado, generalmente se bombea a un tanque de recolección o tanque contenedor que se muestra como el tanque 500 en la figura. 3 si están involucrados volúmenes importantes para el bombeo posterior a un conducto, camión cisterna o buque, en las inmediaciones de la fábrica, etc. Dependiendo de varios factores (incluyendo la pureza de la corriente del metano que se está procesando, así como los parámetros de la reacción dentro de los vasos 200 y 300), pueden ser arrastradas otros compuestos orgánicos en la corriente del metanol que sale del recipiente de calentamiento 300. Esas impurezas pueden incluir alcanos inferiores o derivados de alcanos, olefinas, alquenos, u otros compuestos insaturados o derivados, y benceno u otros compuestos aromáticos. Si se desea, es posible separarlos de la corriente del metanol, y retirarlos para su venta o uso como valiosos productos independientes. Este tipo de separación puede llevarse a cabo mediante, por ejemplo, un lecho de reactor 510 que contenga un compuesto «zeolita» (aluminosilicato), como «ZSM-5», comercializado por la ExxonMobil Corporation. Este material funciona de una manera comparable a un tamiz molecular, por la separación de los diferentes componentes de una corriente de líquido orgánico mixto. Esto puede permitir que se dividan varios productos separados entre los diferentes depósitos de recogida 512 (que pueden recibir y mantener, por ejemplo, los lotes que hayan sido separados en categorías principales, como alcanos, olefinas y aromáticos, como se muestra en la figura 3, o que pueden contener diferentes lotes que hayan sido separados sobre la base de cualquier otro criterio).

También emergerá  $\text{SO}_2$  gaseoso del recipiente de calentamiento 300. Es posible pasarlo a través de un reactor adecuado 400, que también recibirá oxígeno ( $\text{O}_2$ ) desde un recipiente de suministro de oxígeno independiente 410, para oxidar el  $\text{SO}_2$  a su estado de oxidación más elevado,  $\text{SO}_3$ . El reactor 400 preferentemente debería contener un catalizador, como el pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), para facilitar la reacción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  para formar  $\text{SO}_3$ . El  $\text{SO}_3$  será devuelto al recipiente de reacción principal 200.

Durante el análisis de sobremesa y los ensayos u otros usos a pequeña escala de estas reacciones, el recipiente de suministro de oxígeno 410 puede utilizar oxígeno embotellado, o cualquier otra fuente que esté disponible. En los procesos de producción a gran escala, el recipiente de suministro de oxígeno 410, preferentemente, debería utilizar un dispositivo que pueda extraer el  $\text{O}_2$  directamente de la atmósfera, como un sistema de adsorción por cambio de presión (PSA), comercializado por empresas como IGS, Holtec, y otros fabricantes conocidos por los expertos en la materia.

La manipulación y la utilización de  $\text{SO}_3$  pueden implicar cualquier procedimiento conocido o descubierto en el futuro que aumente la eficiencia de las operaciones descritas en la presente memoria, o que mejore de otra manera estas operaciones de cualquier otra forma significativa (por ejemplo, mediante la reducción de los productos de desecho, etc.). Se conocen numerosos procedimientos y reactivos que facilitan diferentes aspectos de la generación o el manejo del  $\text{SO}_3$ , incluyendo (por ejemplo):

- (i) la utilización de diversos derivados del boro, fósforo o azufre para estabilizar el  $\text{SO}_3$  en forma líquida, como se describe en artículos como Gilbert 1965; y,
- (ii) la utilización de soportes sólidos (que pueden ser en forma de pequeñas partículas, para permitir el bombeo y la manipulación dentro de un «lecho» fluidizado o restringido, una columna o cualquier otro dispositivo), para crear capas relativamente delgadas de  $\text{SO}_3$  líquido que recubran las superficies de las partículas.

Cualquiera de estos procedimientos o reactivos, y cualquier combinación de dichos procedimientos y reactivos,

pueden ser evaluados para determinar su idoneidad para el uso tal y como se describe en la presente memoria.

#### Valores calculados de entalpía y de energía libre

5 Como es conocido por cualquiera que trabaje en la modelización informática de las reacciones químicas, ciertos valores numéricos que pueden calcularse por ordenador pueden indicar la rapidez y la eficiencia en la que se seguirá una ruta propuesta. Uno de esos valores se suele denominar  $\Delta$ -H. El símbolo griego  $\Delta$ - (denominado «delta») indica que un valor numérico para  $\Delta$ -H indica la diferencia entre dos estados de energía, en lugar de un valor absoluto. En términos químicos, «H» se refiere a algo que puede ser considerado como energía; sin embargo, este tipo de energía se refiere a la posible energía almacenada en forma de enlaces químicos, en lugar de la temperatura actual de un compuesto o un material en particular. Para distinguir esta cantidad de la temperatura, los químicos la suelen denominar entalpía.

15 Para muchas clases de reacciones químicas, es necesario calcular dos valores diferentes de  $\Delta$ -H (entalpía), y ambos son de una importancia fundamental. Un valor, denominado «energía de activación» (en adelante abreviado como  $\Delta$ -H<sub>ACT</sub>) indica la cantidad de energía que debe aplicarse a un material o mezcla para comenzar una reacción a lo largo de una determinada ruta. En una analogía muy sencilla, la «energía de activación» es comparable a cuando se dice que antes de que un pedazo de papel o madera comience a arder, es necesario iniciar la reacción de la quema aportando en primer lugar energía al sistema. Esto se puede llevar a cabo encendiendo una hoja de papel o de madera con un fósforo, o alguna otra fuente inflamable o de calor.

25 La energía de activación ( $\Delta$ -H<sub>ACT</sub>) para una reacción química se puede mostrar en un gráfico, mediante el trazado de varios números calculados en un perfil de energía, tal como se muestra en la figura. 6. Cuando se dibuja en este tipo de gráfico, el estado de energía de un material de partida (o combinación de reactivos) comienza en un valor base o punto de partida que se establece arbitrariamente en cero. Este valor inicial de cero simplifica los cálculos y hace que sea más fácil de interpretar con rapidez los números que siguen.

30 La energía del material de partida o de la mezcla para los reactivos que no hayan reaccionado debe subir primero, desde un punto cero sobre una especie de pendiente, o pico, lo que requiere que se introduzca energía de activación en el sistema, para conseguir que comience la reacción. Esta pendiente inicial, o pico, representa un aumento de energía, y la altura de esta pendiente o pico representa la energía de activación ( $\Delta$ -H<sub>ACT</sub>). Para utilizar la analogía anterior, este aumento inicial de la entalpía es lo que sucede cuando se pone una cerilla encendida sobre un pedazo de papel o madera; la llama de la cerilla proporciona la energía de activación que provoca que el papel o la madera para comience a arder.

35 Cuando un material o la mezcla que se está calentando alcanza un «estado de transición» (abreviado como TS en los gráficos), comenzará la quema (o de otro modo la reacción química) por sí misma, en una manera que libera más energía de la que se requiere para iniciar el proceso de combustión o de otro tipo de reacción. Esto es lo que permite que un pedazo de papel o de madera siga ardiendo, y comience a liberar la energía, una vez que haya comenzado a arder. Esta reacción se representa por la gran pendiente hacia abajo en el lado derecho del perfil de energía que se puede trazar mediante el cálculo de los estados de energía en cada punto importante a lo largo de una ruta de reacción.

40 Si se permite que la reacción continúe hasta el final, puede medirse (o calcularse, por el software del ordenador) la cantidad de energía que ha sido liberada por la reacción global. Esta cantidad de «liberación total de energía» se expresa generalmente como «energía de reacción», abreviada en la presente memoria como  $\Delta$ -H<sub>RXN</sub>. Por convención, se mide y se expresa, no en comparación con el pico que representa el estado de transición de energía más alto con la energía de activación, sino en comparación con el valor base de cero que se aplica al material o mezcla inicial, sin calentar y sin reaccionar. Por lo tanto, representa una producción de energía «neta».

50 La energía global (neta) de reacción ( $\Delta$ -H<sub>RXN</sub>) para una reacción química, es de una importancia fundamental en el análisis de la reacción, ya que indica el grado de «estabilidad» de los productos de reacción, en comparación con el material de partida sin reaccionar. Proporciona una indicación numérica de la facilidad con la que un determinado material o mezcla pueden convertirse en un cierto conjunto de productos de reacción deseados. Además, en un modelo informático sofisticado que también es capaz de reconocer rutas competidoras (además de productos intermedios competidores y productos que pueden ser más estables que los productos intermedios y productos deseados), este tipo de modelado también puede proporcionar indicadores convenientes del grado de eficiencia del(de los) rendimiento(s), y las cantidades de los productos secundarios no deseados o reactivos sin reaccionar que puedan ser generados por el proceso.

60 Ambos valores (la energía de activación,  $\Delta$ -H<sub>ACT</sub>, y la energía de reacción,  $\Delta$ -H<sub>RXN</sub>) son fundamentales en cualquier reacción química compleja, y ambos valores deben calcularse mediante un programa informático que se utiliza para modelar reacciones químicas complejas.

65 Sin embargo, como es conocido por los químicos, los valores  $\Delta$ -H solo cuentan parte de la historia, cuando se simula una reacción química por ordenador. El otro cálculo fundamental implica  $\Delta$ -G, un término denominado

«energía de Gibbs», que introduce cambios en la entropía provocados por una cierta reacción química, conforme a la fórmula  $\Delta-G = \Delta-H - T\Delta-S$ , donde T significa temperatura, y  $\Delta-S$  es el cambio en la entropía. En términos sencillos, la entropía es un valor que indica la energía inutilizable o desperdiciada, la que se pierde en el entorno cuando se produce una cierta reacción química. Este valor generalmente está relacionado con el cambio de la entropía que se genera con una determinada reacción química. En términos sencillos, la entropía es un valor que indica la energía inutilizable o desperdiciada, la que se pierde en el entorno cuando se produce una cierta reacción química, en términos que puede considerarse como energía residual, «desorden», o «energía libre» (libre, no en el buen sentido, sino en la forma en que sería utilizada por un propietario de una ganadería cuyo ganado o caballos que habían sido seleccionados rigurosamente y encerrados en un corral han roto una valla y están corriendo libremente). Este tipo de energía «libre» o inutilizable a menudo es denominada por los químicos como «gastos indirectos», ya que es similar en algunos aspectos a los impuestos, cosas de pensiones, tiempo que hay que desviar de otros trabajos para rellenar los formularios del gobierno, y las pérdidas de inventario debido a los robos. Estos son algunos de los costes «indirectos» de la gestión de una empresa, y si aumentan hasta alcanzar niveles inaceptables o intolerables, pueden hacer que un negocio no sea rentable y, finalmente lo conducen a la quiebra.

Dado que los valores  $\Delta-G$  representan los costes «indirectos» o «no productivos», los valores  $\Delta-G$  bajos o negativos para una determinada reacción indican que la reacción es prometedor, y que es probable que continúe con facilidad y con buenos rendimientos. Por lo contrario, los valores  $\Delta-G$  altos son malos, e indican que una reacción será perturbada por la lentitud, los bajos rendimientos, y otros problemas.

A título de ejemplo de la forma en que los valores  $\Delta-G$  pueden indicar si una ruta de reacción transcurrirá de manera eficiente, se proporcionan en la figura 6 de la presente solicitud los gráficos de varios valores  $\Delta-G$  sucesivos para ciertos estados intermedios que se producirán en un sistema de bromato-sulfato como lo ha desarrollado el solicitante, y en un sistema de yodo descrito en la técnica anterior. Los «picos» elevados que representan los estados de transición (TS) para ambas rutas indican que es necesario poner energía en el sistema para comenzar la reacción, como se indicó anteriormente. Los valores finales negativos indican que las reacciones pueden proceder, si consiguen llegar más allá de las «pendientes» del estado de transición; mediante la comparación de los estados de energía libre del sistema bromato-sulfato frente a los estados de energía libre del sistema de yodo, como se muestra en la figura. 6, queda claro que los cálculos indican que el sistema de bromato-sulfato ofrece un sistema más prometedor, que probablemente pueda generar mejores rendimientos que el sistema de yodo, ya que el estado de transición del sistema de bromato-sulfato no es tan alto (y por lo tanto, no tan difícil de alcanzar y cruzar, y no es tan probable que conduzca a cualquier reactivo o producto intermedio hacia rutas alternativas que se puedan tomar con menos energía) como el estado de transición que se produce en el sistema de yodo.

Los valores calculados de  $\Delta-H_{ACT}$ ,  $\Delta-H_{RXN}$ , y  $\Delta-G$  para las rutas de reacción descritas en la presente memoria resultan ser excepcionalmente o incluso extraordinariamente prometedor, basado en la modelización informática realizada hasta la fecha. Esos números calculados no se adjuntan a esta solicitud de patente, ya que los números específicos y detallados realmente no son necesarios para llevar a cabo esta invención una vez que se han dado a conocer las conclusiones, las rutas y los mecanismos, y porque el solicitante todavía no tiene un sentido fuerte y fiable del punto hasta el que uno puede confiar en esos números calculados (que fueron generados por un estudiante de posgrado). Sin embargo, esos números han sido presentados en la U.S. Patent and Trademark Office, en un apéndice que se incluye junto con la solicitud provisional 60/480.183. El archivo que contiene esta aplicación provisional, incluido el apéndice con los cálculos de  $\Delta-H$  y de la energía  $\Delta-G$ , está abierto a la inspección y copia por parte del público, y cualquiera es libre para revisar esos números. Sin embargo, debe entenderse que: (i) estas simulaciones por ordenador no son perfectas, y dependen de varios supuestos simplificadores y otros supuestos que deben seleccionarse como parte de la programación antes de que se pueda ejecutar la simulación de un sistema complejo; (ii) la única prueba real de una ruta simulada debe proceder del rendimiento real del sistema de reacción, tanto a nivel de sobremesa a pequeña escala, como en las instalaciones ampliadas de mayor tamaño; y, (iii) esta invención no reposa o confía en los números de  $\Delta-H$  o  $\Delta-G$  simulados por ordenador, sino se basa en el descubrimiento de nuevas y valiosas rutas químicas que pueden ser entendidas, seguidas, y utilizadas por los expertos en la materia, basándose en los datos que se dan a conocer en esta solicitud complementado por el nivel de competencia en la materia, entre aquellos que se especializan en la química de los hidrocarburos.

#### Reacciones competidoras potenciales

El solicitante ha identificado varias reacciones potencialmente competidoras que pueden interferir con la ruta del metano al MSA o metanol si fueran a producirse en grandes cantidades. Sin embargo, los modelos computarizados hasta la fecha indican que estas reacciones potencialmente competidoras en general, no deben crear grandes problemas que pudieran obstaculizar seriamente los esquemas de reacción descritos en la presente memoria, por las razones que se describen a continuación. Sin embargo, cualquier persona que ponga a prueba cualquiera de los esquemas de reacción que se describen en la presente memoria, ya sea a nivel de sobremesa a pequeña escala o en ensayos a mayor escala, debería tener en cuenta estas rutas potencialmente competidoras, de modo que puedan tomarse las medidas adecuadas para controlarlas, y para evitarlas o reducirlas al mínimo, si fuera necesario, por los medios apropiados (como mediante la adición de uno o varios aditivos o inhibidores, mediante el ajuste de uno o varios parámetros de la reacción para alejar una energía o un equilibrio del compuesto(s) no deseado(s), haciendo pasar una corriente fluidizada a través de un lecho inmovilizado que atrape los compuestos no deseados, etc.).

En la figura 4 se muestran dos vías potencialmente competidoras, incluyendo la figura 4A y la figura 4B. En la ruta superior que se muestra en la figura 4A, puede reaccionar un radical del ácido metilsulfónico ( $\text{H}_3\text{CSO}_3^*$ ) con una molécula completa de MSA,  $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{H}$ , de modo que transferiría de manera efectiva (como el resultado neto de un proceso de dos etapas) uno de los átomos de hidrógeno de un grupo metilo en el ácido metilsulfónico completo, a un átomo de oxígeno en un radical metilsulfónico. Así se transferiría de forma efectiva el electrón desapareado altamente reactivo de un átomo de oxígeno, a un grupo metilo, como se muestra en la figura. 4A. Sin embargo, las simulaciones por ordenador que se realizaron hasta la fecha indican que, si esto sucede, el radical  $\text{HO-SO}_2\text{-CH}_2^*$  resultante o bien (i) se reorganiza espontáneamente por sí mismo, o (ii) reacciona con otra molécula de MSA, de modo que transfiere el electrón desapareado nuevamente al átomo de oxígeno, en lugar de dejarlo en un grupo metilo. Cualquier reordenamiento regenera el mismo tipo de radical MSA que inició el proceso en el que el electrón desapareado está en un átomo de oxígeno, en lugar de estar en un grupo metilo.

En otra ruta potencialmente competidora, que se muestra en la figura 4B, una molécula completa de MSA,  $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ , podría reaccionar en cambio con un radical metilo ( $^*\text{CH}_3$ ), de modo que se regenera un radical MSA ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^*$ ), a la vez que también se regenera el metano ( $\text{CH}_4$ ) a partir del radical metilo. Sin embargo, las simulaciones por ordenador que se realizaron hasta la fecha indican que, si se produce esta reacción no deseada, el radical MSA recién creado ataca rápidamente una molécula completa de metano (dado que supuestamente se están suministrando en todo momento nuevas cantidades de metano al sistema, a granel), y el radical MSA extraerá un átomo de hidrógeno del metano para crear MSA completo junto con un nuevo radical metilo ( $^*\text{CH}_3$ ). En un sistema bien optimizado y bien dirigido, que suministra constantemente más  $\text{SO}_3$  al sistema a la vez que elimina el condensado de MSA, el nuevo radical metilo será mucho más propenso a atacar una molécula  $\text{SO}_3$  que acaba de entrar en el sistema frente a una molécula MSA recién formada que está saliendo del sistema.

#### Sistemas sinfóricos y anquiméricos: el sistema de bromato-sulfato

Aunque no está relacionado con una forma de realización de la invención, a fin de ilustrar un contexto más amplio, la figura 5 representa un sistema de reacción sinfórico y anquimérico desarrollado por el solicitante, que utiliza un reactivo bifuncional que posee ambos dominios, uno electrófilo (es decir, cargado positivamente, en busca de electrones), y uno nucleófilo (es decir, cargado negativamente, en busca de protones). Para poder calificar estos dos dominios como sinfóricos y/o anquiméricos deben (i) estar contenidos en la misma molécula, y (ii) debe haber una separación entre ambos que sea suficiente para permitir que el reactivo provoque desplazamientos coordinados de protones y electrones en una molécula de hidrocarburo concreta y específica, de manera que se creen intermediarios de transición habiendo reducido las barreras termodinámicas. Este tipo de desplazamientos coordinados de protones y electrones puede mejorar la selectividad y el rendimiento de un sistema de reacción para convertir lo que, de otra manera sería, un hidrocarburo estable y/o simétrico (tal como el metano, u otros alcanos inferiores), en otros intermediarios o productos que sean más reactivos, más fáciles de manejar y con los que sea más fácil trabajar.

El solicitante estableció que un reactivo bromato-sulfato particular, con fórmula  $\text{HO}_3\text{S-O-BrO}_2$ , sería excepcionalmente idóneo para ejercer efectos sinfóricos y anquiméricos sobre el metano. Puede conducir el metano a través de una ruta de reacción dirigida a generar bisulfato de metilo ( $\text{H}_3\text{COSO}_3\text{H}$ ), como se muestra en la figura 5. El bisulfato de metilo se puede hidrolizar para liberar metanol, que puede ser utilizado o vendido. Esta hidrólisis también libera ácido sulfúrico, que se puede reciclar, sin producir desperdicios, para generar el reactivo bromato-sulfato.

En consecuencia, el reactivo bromato-sulfato y el sistema que se muestra en la figura 5 revelan un sistema ejemplar para convertir el metano en otros productos como el metanol. Aunque se cree que el sistema iniciador de radicales (utilizando el ácido de Marshall), que fue posteriormente desarrollado por el solicitante, ofrece un mejor procedimiento para convertir el metano en metanol, el sistema de bromato-sulfato estaba considerado como el mejor procedimiento conocido anterior a este descubrimiento por parte del solicitante. Por lo tanto, como se menciona anteriormente, debería ser estudiado cuidadosamente por cualquier químico orgánico interesado en el metano o hidrocarburos inferiores, ya que puede ofrecer una importante serie de herramientas y opciones capaces de lograr diversos resultados de utilidad, de forma que complemente el sistema iniciador de radicales, y que se pueda aplicar en las situaciones en las que el sistema iniciador de radicales no funcione (como, particularmente, cuando se estén manipulando mezclas de reactivos, en los que los radicales libres altamente reactivos reaccionarían con demasiados compuestos diferentes, y que por ello proporcionarían selectividades y rendimientos bajos e insatisfactorios).

El reactivo bromato-sulfato (o cualquier otro reactivo sinfórico y/o anquimérico similar, dotado tanto de dominios electrófilos como nucleófilos, y con la separación adecuada entre ellos) también puede ser modelado por ordenador y examinado en el laboratorio con el fin de evaluar su capacidad para manipular etano, propano, o cualquier otra molécula de alcanos inferiores (los términos «alcano inferior» e «hidrocarburo inferior» utilizados en la presente memoria incluyen compuestos formados con hasta cuatro átomos de carbono). Dichos reactivos, sinfóricos y/o anquiméricos, también se pueden modelar y poner a prueba con cualquier otro tipo de compuesto que contenga tanto átomos de hidrógeno como de carbono (el término «hidrocarburo» generalmente se utiliza en la presente memoria para incluir cualquier compuesto que contenga ambos átomos, hidrógeno y carbono, independientemente

de si el compuesto contiene además oxígeno, azufre, nitrógeno o cualquier otro elemento). Entre los compuestos candidatos se incluyen: (i) alcanos sustituidos; (ii) cicloalcanos, que comprenden los cicloalcanos heteros y/o sustituidos que contengan átomos no carbonatados y no hidrogenados, bien formando parte del anillo o unidos a él; (iii) hidrocarburos aromáticos; e (iv) hidrocarburos insaturados.

### Ejemplo 1: Equipo y reactivos

Todos los ensayos que se describen a continuación se llevaron a cabo en los laboratorios del Prof. Ayusman Sen, en el Departamento de Química de la Pennsylvania State University. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo gas inerte (nitrógeno,  $N_2$ ) o bien en una guantera o en una bolsa de guantes.

Con excepción de lo señalado a continuación, se realizaron las reacciones en un recipiente sellado, diseñado para soportar altas presiones (estos dispositivos se denominan comúnmente en los laboratorios de química «bombas») que contiene un tubo de vidrio (este tubo se puede retirar con facilidad para su limpieza a fondo y la esterilización, y no se rompe cuando se alcanzan altas presiones en el interior de la bomba, debido a que las presiones serán iguales en ambos lados de las paredes del tubo de vidrio). La bomba utilizada posee unas paredes de acero inoxidable de 0,95 cm (3/8 pulgadas), y una cámara interna con un diámetro de 3,81 cm (1,5 pulgadas) y una altura de 11,43 cm (4,5 pulgadas). El tubo de vidrio tenía un diámetro interno de 3,15 cm (1,24 pulgadas), una altura de 10,16 cm (4 pulgadas) y un espesor de pared de 0,16 cm (1/16 pulgadas). En algunos experimentos se utilizó una barra de agitación con una longitud de 2,54 cm (1 pulgada) y con una sección transversal más o menos circular con un diámetro de 0,48 cm (3/16 pulgadas).

En una serie de experimentos, se colocó un vial en el interior del tubo, para asegurar que no se producía ninguna mezcla directa de un primer líquido que se había cargado en la parte inferior del tubo de vidrio, y un segundo líquido que se había cargado en el vial. El vial que se utilizó tenía un diámetro exterior de 2,54 cm (1 pulgada), un espesor de pared de 0,16 cm (1/16 pulgada), y una altura de 5,72 cm (2,25 pulgadas). El diámetro de la abertura en la parte superior (con roscas externas, para alojar un tapón de rosca) fue de 1,59 cm (5/8 pulgadas). Algunas veces se colocó una pequeña barra de agitación en el interior del vial, cuya longitud era de 1,27 cm (1/2 pulgada) y el diámetro de 0,32 cm (1/8 pulgada).

### Ejemplo 2: Preparación del ácido de Marshall

Para preparar ácido de Marshall (ácido peroxi-disulfúrico), se cargó una mezcla gaseosa de  $SO_3$ , en nitrógeno inerte ( $N_2$ ) en un recipiente que contenía una solución de peróxido de hidrógeno al 70% en agua, a una temperatura entre 13 y 15°C. Se continuó la reacción, con agitación, hasta que se consumieron prácticamente todos los reactivos líquidos; esto se confirmó por la presencia de una solución viscosa consistente que contenía algunos cristales sólidos, pero no contenía líquidos no homogéneos.

En la realización nº 1, se absorbieron 6,9 g (86,3 mmol) de  $SO_3$  en 1,1 g de  $H_2O_2$  al 70% (22,7 mmol) en agua (17,7 mmol), durante 5,5 horas. Tras considerar la derivación de algo del  $SO_3$  en  $H_2SO_4$ , la relación molar entre  $SO_3$  y  $H_2O_2$  fue de 3:1. Se suponía que todo el  $H_2O_2$  se convirtió en ácido de Marshall ( $H_2S_2O_8$ ), y todo el agua se convirtió en  $H_2SO_4$ . Estos cálculos e hipótesis indicaron que la solución contenía 22,7 mmol de ácido de Marshall (el 56,2% de la solución total, en peso), y 17,7 mmol de ácido sulfúrico (el 21,3%), en presencia de 23,2 mmol de  $SO_3$  (el 22,5%) sin reaccionar.

En la realización nº 2, se absorbieron 5,2 g (65 mmol) de  $SO_3$  en 1,2 g de  $H_2O_2$  al 70% (25 mmol) en agua (19,4 mmol), durante 5,5 horas. Puesto que la relación molar entre  $SO_3$  (después de restar un número de mmoles de  $SO_3$  para la formación de  $H_2SO_4$ ) y  $H_2O_2$  es de 1,8:1, se suponía que el primer equivalente de  $SO_3$  reaccionó con  $H_2O_2$  para formar ácido de Caro ( $H_2SO_5$ ), y el resto de los 0,8 equivalentes de  $SO_3$  reaccionó con el ácido de Caro para formar ácido de Marshall. Estos supuestos indicaron una solución con 20,6 mmol de ácido de Marshall (el 62,5%), 19,4 mmol de ácido sulfúrico (el 29,7%), y 4,4 mmol de ácido de Caro (el 7,8%).

En la realización nº 3, se absorbieron 8,3 g (103,8 mmol) de  $SO_3$  en 1,8 g de  $H_2O_2$  al 70% (37,0 mmol) en agua (30,0 mmol), durante 7 horas. Después de restar una cantidad de mmol de  $SO_3$  para la formación de  $H_2SO_4$ , la relación molar entre  $SO_3$  y  $H_2O_2$  fue de 2:1. Esto significaba una solución de 37,0 mmol de ácido de Marshall (el 71,3%), y 30 mmol de ácido sulfúrico (el 28,7%).

En la realización nº 4, se absorbieron 8,3 g (103,8 mmol) de  $SO_3$  en 2,1 g de  $H_2O_2$  al 70% (43,2 mmol) en agua (35,0 mmol), durante 7 horas. La relación molar entre  $SO_3$  (después contabilizar la parte necesaria para la formación de  $H_2SO_4$ ) y  $H_2O_2$  fue de 1,6:1. Esto significaba una solución 25,6 mmol de ácido de Marshall (el 47,7%), 35 mmol de ácido sulfúrico (33%), y 17,6 mmol de ácido de Caro (el 19,2%).

### Ejemplo 3: Procedimientos para analizar la formación de msa

Los ensayos que se describen a continuación utilizaron mezclas de MSA y  $SO_3$  como el medio líquido. El  $SO_3$  gaseoso puede ser absorbido eficientemente en ácido metanosulfónico (MSA), en relaciones de aproximadamente

10:1, por lo que se depositó una solución de SO<sub>3</sub> absorbida en MSA líquido en un vial de vidrio, tal y como se ha descrito anteriormente. En el mismo vial se depositaron entre 1 y 2 gramos de una solución de ácido de Marshall (preparado como se describe en el ejemplo 2).

- 5 El vial se colocó dentro del tubo de vidrio algo mayor (también se ha descrito anteriormente) en el interior de la bomba, y se cargaron entre 3 y 5 g de SO<sub>3</sub> líquido estabilizado en el tubo.

Se adoptó este enfoque (que reparte el SO<sub>3</sub> entre dos zonas diferentes) para evitar que el ácido de Marshall se sobrecargue con SO<sub>3</sub>, ya que las altas concentraciones de SO<sub>3</sub> pueden desencadenar la degradación del ácido de Marshall, provocando la liberación de oxígeno, y la ruptura del enlace peróxido.

La bomba fue sellada y presurizada con 55-97 bar (800-1400 psi) de metano. Se calentó a 48-52 °C, y se supervisó la presión según iba bajando. Se continuó aplicando calor hasta que la presión ya no bajaba más, y alcanzó un nivel asintótico.

15 Entonces se dejó que la bomba se enfriara progresivamente a temperatura ambiente, durante un par de horas. La presión se liberó lentamente, se abrió la bomba, y se diluyó la solución en el vial con 5-10 ml de agua. A continuación, se analizó el líquido mediante resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>1</sup>H.

20 En la mayoría de los casos, fue el MSA el único producto que se encontraba en la fase líquida. Se cuantificó mediante la integración de la máxima intensidad en comparación con un estándar máximo de dimetilsulfóxido, en un tubo capilar, para confirmar que realmente se había formado MSA adicional, además del MSA que ya estaba presente en el líquido que se había cargado inicialmente en el vial.

25 Además se analizó mediante cromatografía de gases la mezcla de gases que estaba presente en la bomba enfriada. En ninguna realización de los ensayos se detectó el dióxido de carbono en la fase gaseosa.

#### **Ejemplo 4: Primera realización: Rendimiento del metano del 40,4%, rendimiento de SO<sub>3</sub> del 96,0%**

30 En el primer ensayo de reacción que se realizó como se describió anteriormente, se utilizaron 1,0 gramos de la preparación del ácido de Marshall descrita en la realización nº 1 (anteriormente) (con ácido de Marshall al 56,2%, ácido sulfúrico al 21,3%, y SO<sub>3</sub> al 22,5%). Esto se añadió a un vial que contenía 50 mmol de MSA y 63 mmol de SO<sub>3</sub>. Se añadieron al tubo 2,8 g (35 mmol) de SO<sub>3</sub> líquido estabilizado, fuera del vial. La bomba se presurizó a 55 bar (800 psi) con metano purificado y se calentó a 48-52 °C.

35 Al cabo de 2 horas se observó una bajada de la presión de 4,8 bar (70 psi), y se volvieron a cargar 3,45 bar adicionales (50 psi) de metano. La caída total de la presión aumentó 8,3 bar (120 psi) en las 2 horas siguientes (es decir, después de 4 horas en total), y se volvió a recargar el recipiente con 3,45 bar (50 psi) de metano adicionales. La caída de presión total fue de 17 bar (250 psi) durante 14 horas.

40 El total del metano que se inyectó en la bomba se midió y se calculó en 240 mmol, y la cantidad total del SO<sub>3</sub> en los medios líquidos (es decir, disueltos en MSA y depositados dentro del vial) fue de 101 mmol.

45 Se calcula y mide que el rendimiento del MSA recién formado es de 97 mmol (147 mmol totales, menos 50 mmol ya presentes en el medio líquido MSA/SO<sub>3</sub>).

Esto significa un rendimiento de la conversión del metano del 40,4%, y un rendimiento de conversión del SO<sub>3</sub> del 96,0%.

#### **Ejemplo 5: Segunda realización: Rendimiento del metano del 40,6%, rendimiento de SO<sub>3</sub> del 99,1%**

50 En el segundo ensayo de reacción que se realizó tal y como se describió anteriormente, se cargaron 1,0 g de la solución de ácido del Marshall de la realización nº 2 (anteriormente) en un vial que contenía 48 mmol de MSA y 71 mmol de SO<sub>3</sub>. Se cargaron 3,0 g (38 mmol) de SO<sub>3</sub> líquido estabilizado en el tubo, fuera del vial. La bomba se presurizó a 69 bar (1000 psi) con metano, y se calentó a 48-52°C.

60 Al cabo de 2 horas se observó una bajada de la presión de 6,9 bar (100 psi); al cabo de 4 horas se observó una bajada de la presión de 10,3 bar (150 psi), y al cabo de 12 horas se observó una bajada de la presión de 19 bar (280 psi).

Se calcula y mide que el total de metano es de 266 mmol. Se calculó que el total del SO<sub>3</sub> en los medios líquidos fue de 109 mmol. Según las mediciones y los cálculos, el rendimiento del MSA fue de 108 mmol (156 mmol menos 48 mmol).

65 Esto significa un rendimiento de la conversión del metano del 40,6%, y un rendimiento de conversión del SO<sub>3</sub> del 99,1%.

**Ejemplo 6: Tercera realización: Rendimiento del metano del 43,3%, rendimiento de SO<sub>3</sub> del 92,6%**

5 En el tercer ensayo de reacción que se realizó tal y como se describió anteriormente, se cargaron 1,5 g de la solución de ácido del Marshall de la realización nº 3 (anteriormente) en un vial que contenía 43 mmol de MSA y 99 mmol de SO<sub>3</sub>. Se cargaron 4,0 g (50 mmol) de SO<sub>3</sub> líquido estabilizado en el tubo, fuera del vial. La bomba se presurizó a 83 bar (1200 psi) con metano, y se calentó a 48-52 °C.

10 Al cabo de 2 horas se observó una bajada de la presión de 10,3 bar (150 psi); al cabo de 4 horas se observó una bajada de la presión de 17 bar (250 psi), y al cabo de 10 horas se observó una bajada de la presión de 21 bar (300 psi).

15 Se mide y calcula que el total del metano en la bomba es de 319 mmol. Se calculó que el total del SO<sub>3</sub> en los medios líquidos fue de 149 mmol. Según las mediciones y los cálculos, el rendimiento del MSA fue de 138 mmol (181 mmol menos 43 mmol).

Esto significa un rendimiento de la conversión del metano del 43,3%, y un rendimiento de conversión del SO<sub>3</sub> del 92,6%.

**20 Ejemplo 7: Cuarta realización: Rendimiento del metano del 33,6%, rendimiento de SO<sub>3</sub> del 92,6%**

25 En el cuarto ensayo de reacción que se realizó tal y como se describió anteriormente, se cargaron 2,4 g de la solución de ácido del Marshall de la realización nº 4 (anteriormente) en un vial que contenía 43 mmol de MSA y 77 mmol de SO<sub>3</sub>. Se cargaron 4,6 g (58 mmol) de SO<sub>3</sub> líquido estabilizado en el tubo, fuera del vial. La bomba se presurizó a 97 bar (1400 psi) con metano, y se calentó a 48-52 °C.

30 Al cabo de 1 hora se observó una bajada de la presión de 6,9 bar (100 psi); al cabo de 2 horas se observó una bajada de la presión de 12,4 bar (180 psi); al cabo de 3 horas se observó una bajada de la presión de 16,5 bar (240 psi), y al cabo de 6 horas se observó una bajada de la presión de 21 bar (300 psi).

Se mide y calcula que el total del metano en la bomba es de 372 mmol. Se calculó que el total del SO<sub>3</sub> en los medios líquidos fue de 135 mmol. Según las mediciones y los cálculos, el rendimiento del MSA fue de 125 mmol (168 mmol menos 43 mmol).

35 Esto significa un rendimiento de la conversión del metano del 33,6%, y un rendimiento de conversión del SO<sub>3</sub> del 92,6%.

40 Tras el análisis y la comparación de estos datos, parece que la concentración del metano en la bomba fue el factor determinante de la velocidad, puesto que el aumento de presión del metano aumentó la velocidad de la reacción. Según nuestro cálculo anterior, la concentración molar del CH<sub>4</sub> (83 bares) en H<sub>2</sub>O a 50°C es 0,078 M, la solubilidad de CH<sub>4</sub> podría ser mayor en la mezcla MSA/SO<sub>3</sub>, pero sigue estando bastante baja en comparación con la cantidad de SO<sub>3</sub> en la fase líquida. Por lo tanto, la etapa clave para aumentar la velocidad de la reacción consiste en aumentar la solubilidad del CH<sub>4</sub> en la fase líquida.

45 Además, diversos cálculos (incluyendo un coeficiente de velocidad calculado de  $3,0 \times 10^{-5}$  por segundo, para la homólisis del ácido de Marshall en SO<sub>3</sub> a 50°C) indica que la tasa de conversión del metano en MSA es aproximadamente 20 veces más rápida que la tasa de la homólisis del ácido de Marshall. Esto ayuda a explicar por qué la presión seguía disminuyendo durante períodos de 10 horas (en las condiciones de ensayo de laboratorio que se utilizaron) y por qué de la conversión del SO<sub>3</sub> estaba en intervalos muy altos, hasta un 99%. Cuando están selladas hasta niveles industriales, donde se utilizan los dispositivos de flujo continuo que están diseñados para un rendimiento de alto nivel (como los reactores de bucle y/o reactores de lecho giratorio) en lugar de los reactores de pequeño volumen, se prevé que se pueden lograr niveles de reacción eficientes y económicos en cuestión de minutos o incluso segundos, en lugar de en un lapso de horas.

**55 Ejemplo 8: No se produce ninguna conversión con la sal de potasio del ácido de Marshall**

60 Como experimento comparativo, se cargaron 270 mg de la sal de potasio del ácido de Marshall (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 1,0 mmol) en el vial, y se cargaron 13,5 g de SO<sub>3</sub> estabilizado en el tubo, utilizando procedimientos idénticos al ensayo con la forma de ácido libre del ácido de Marshall, tal como se indica anteriormente. La bomba se presurizó a 55 bar (800 psi) con metano, y se calentó a 48-52 °C durante 20 horas. Sin embargo, no se observó ninguna bajada de la presión. A continuación, se aumentó la temperatura a 75-80°C, durante 16 horas adicionales, pero aun así no se observó ninguna caída de la presión.

65 La ausencia de la bajada de presión indica que la sal de potasio del ácido de Marshall no logró iniciar ninguna reacción entre el metano y el SO<sub>3</sub>.

Por lo tanto, se ha presentado y descrito un procedimiento nuevo y conveniente para la creación de metanol a partir de metano, y para generar otros derivados de alcanos inferiores, productos intermedios y productos convenientes y valiosos a partir del metano y otras moléculas de alcanos inferiores. Aunque la presente invención ha sido ejemplificada a título ilustrativo y descriptivo haciendo referencia a determinadas formas de realización, para el experto en la materia resulta evidente que son posibles diversas modificaciones, alteraciones y equivalentes de los ejemplos ilustrados. Cualquiera de esos cambios que derivan directamente de las enseñanzas presentadas en la presente memoria, y que no se apartan del espíritu y del alcance de la invención, se consideran comprendidos dentro de la presente invención.

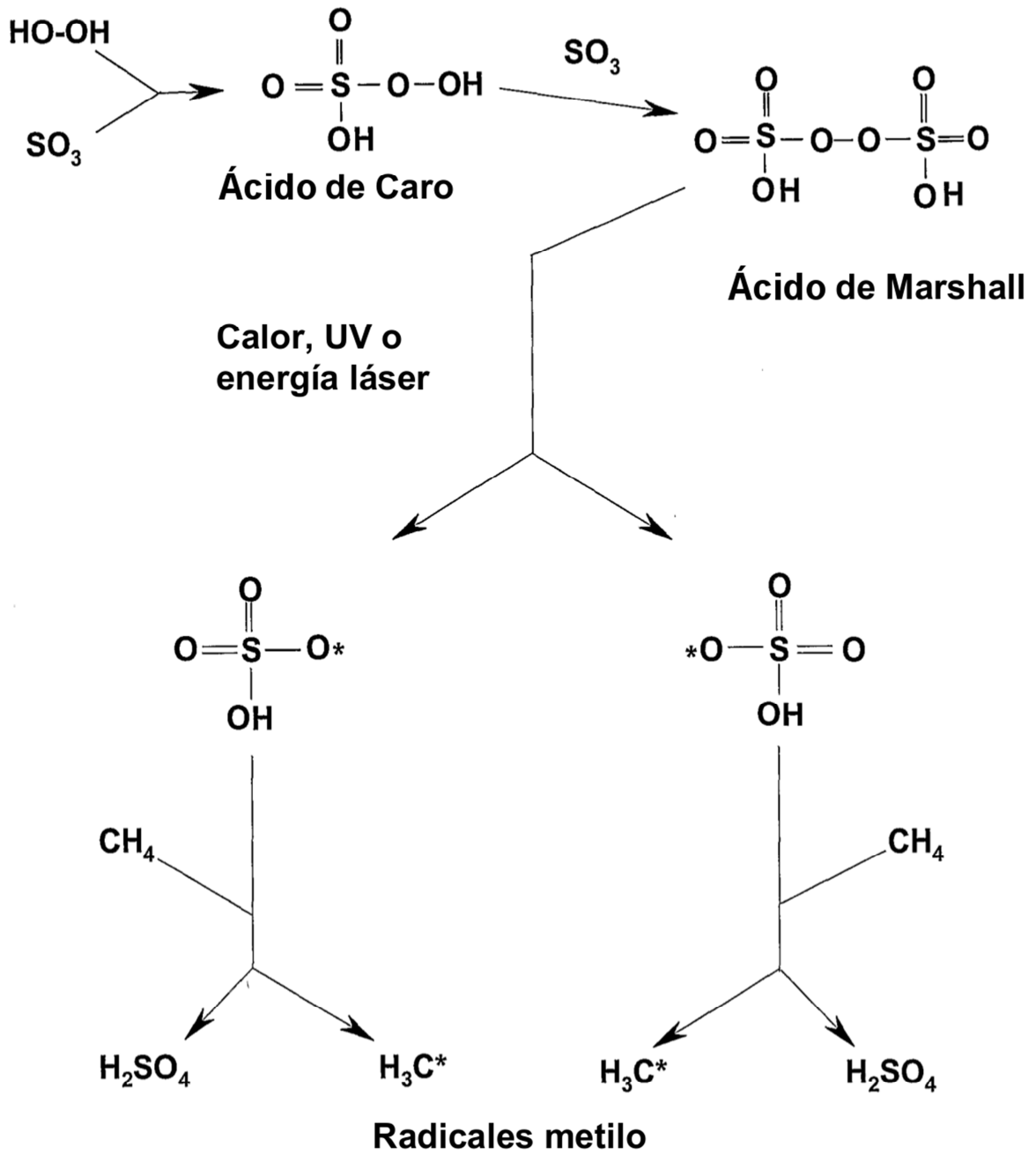
## 10 Referencias

- Basickes, N., *et al.*, "Radical-initiated functionalization of methane and ethane in fuming sulfuric acid," J Am Chem Soc 118: 13111-13112 (1996)
- 15 Broekhuis, R.R., *et al.*, "The ejector-driven monolith loop reactor- experiments and modeling," Catalysts Today 69: 887-893 (2001)
- Gilbert, T.M., *et al.*, "Comparison between oxidative addition and o-bond methasis as possible mechanisms for the Catalytica methane activation process byplatinum(II) complexes: A density functional theory study," Organometallics 20:1183-1189 (2001)
- 20 Gilbert, G.E., Sulfonation and Related Reactions (Interscience Publishers, 1965)
- Golombok, M., *et al.*, "A chemical alternative to natural gas flaring," Ind Eng Chem Res 42: 5003-5006 (2003)
- 25 Lin, M., *et al.*, "Oxidation and oxidative carbonylation of methane and ethane by hexaono-u-peroxodisulfate(2-) ion in aqueous medium: A model for alkane oxidation through the hydrogen-atom abstraction pathway," J Chem Soc Chem Comm 1992: 892-893 (1992)
- 30 Lin, M. & Sen, A., Nature 368: 613 (1994)
- Lin, M. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 118:4574(1996)
- Lobree, L.J., *et al.*, "K2S2O2-initiated sulfonation of methane to methanesulfonic acid," Ind Eng Chem Res 40: 736-742 (2001)
- 35 Mukhopadhyay, S., *et al.*, "Effects of solvent acidity on the free-radical-initiated synthesis of methanesulfonic acid from CH4 and SO3," American Chemical Society 2002: A-E (2002)
- 40 Mukhopadhyay, S., *et al.*, "A novel method for the direct sulfonation of CH4 with SO3 in the presence of K2O2 and a promoter," Organic Process Research & Development 2003: A-D (2003)
- Mukhopadhyay, S., *et al.*, "A high-yield approach to the sulfonation of methane to methanesulfonic acid initiated by H2O2 and a metal chloride," Angew Chem Int Ed 42: 2990-2993 (2003)
- 45 Mukhopadhyay, S., *et al.*, "Effects of solvent acidity on the free-radical-initiated synthesis of methanesulfonic acid from CH4 and SO3," Amer Chem Soc 2002: A-E (2002)
- Nizona, G.V., *et al.*, "Carboxylation of methane with CO or CO2 in aqueous solution catalysed by vanadium complexes," Chem Commun 1998: 1885-1886 (1998)
- 50 Periana, R.A., *et al.*, "A mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol," Science 259:340(1993)
- 55 Periana, R.A., *et al.*, "High yield conversion of methane to methyl bisulfate catalyzed by iodine cations," Chem Commun 2002: 2376-2377 (2002)
- Periana, R.A., *et al.*, "Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative," Science Magazine 280: 560-564 (1998)
- 60 Reis, P.M., *et al.*, "Single-pot conversion of methane into acetic acid in the absence of CO and with vanadium catalysts such as amavadin," Angew Chem Int Ed 42: 821-823 (2003)
- Zerella, M., *et al.*, "Synthesis of mixed acid anhydrides from methane and carbon dioxide in acid solvents," Amer Chem Society 5: 3193-3196 (2003)
- 65

Ziegler, T., "Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics," Chem Reviews 91: 651-67 (1991)

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para convertir el metano en ácido metanosulfónico, que comprende las etapas siguientes:
  - 5 a. extraer átomos de hidrógeno del metano, generando así unos radicales metilo, presentando cada uno un electrón no apareado;
  - b. poner en contacto los radicales metilo con trióxido de azufre, bajo unas condiciones que permiten que los radicales metilo reaccionen con el trióxido de azufre de manera que se formen radicales de óxido metilado  
10 que presentan una reactividad suficiente para extraer átomos de hidrógeno del metano; y,
  - c. hacer reaccionar los radicales de óxido metilado con metano, bajo unas condiciones que permiten que los radicales de óxido metilado extraigan átomos de hidrógeno del metano, formando así ácido metanosulfónico  
15 mientras se generan asimismo unos radicales metilo recién formados,  
en el que dichas etapas son iniciadas por un compuesto iniciador de radicales y a continuación mantenidas sobre una base de estado estable añadiendo unas cantidades apropiadas de metano y de trióxido de azufre a un dispositivo reactor.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se realizan dichas etapas utilizando reactivos anhidros.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto iniciador de radicales es un peroxo-ácido.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que se genera dicho peroxo-ácido utilizando peróxido de hidrógeno.



**Fig. 1**

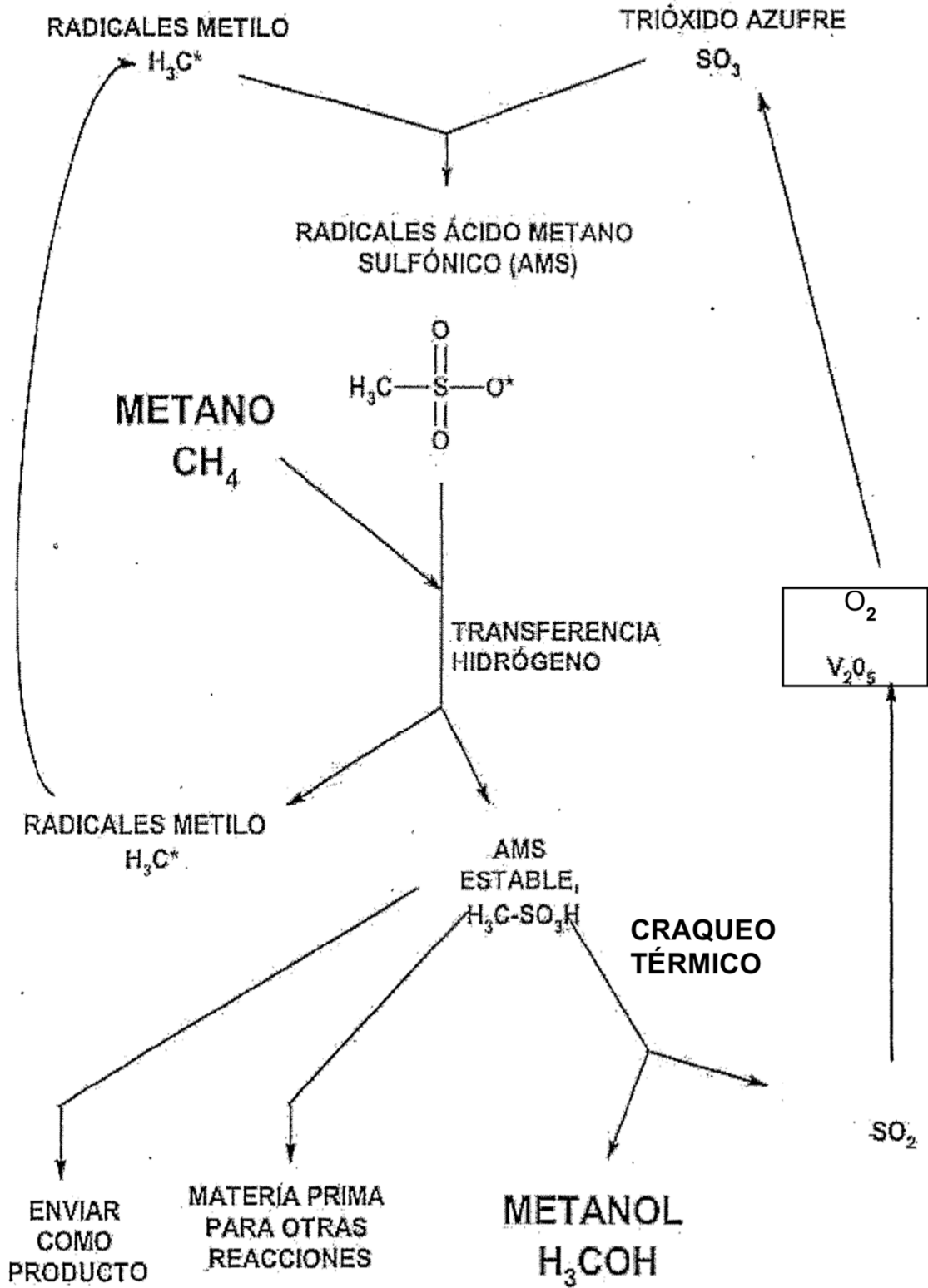
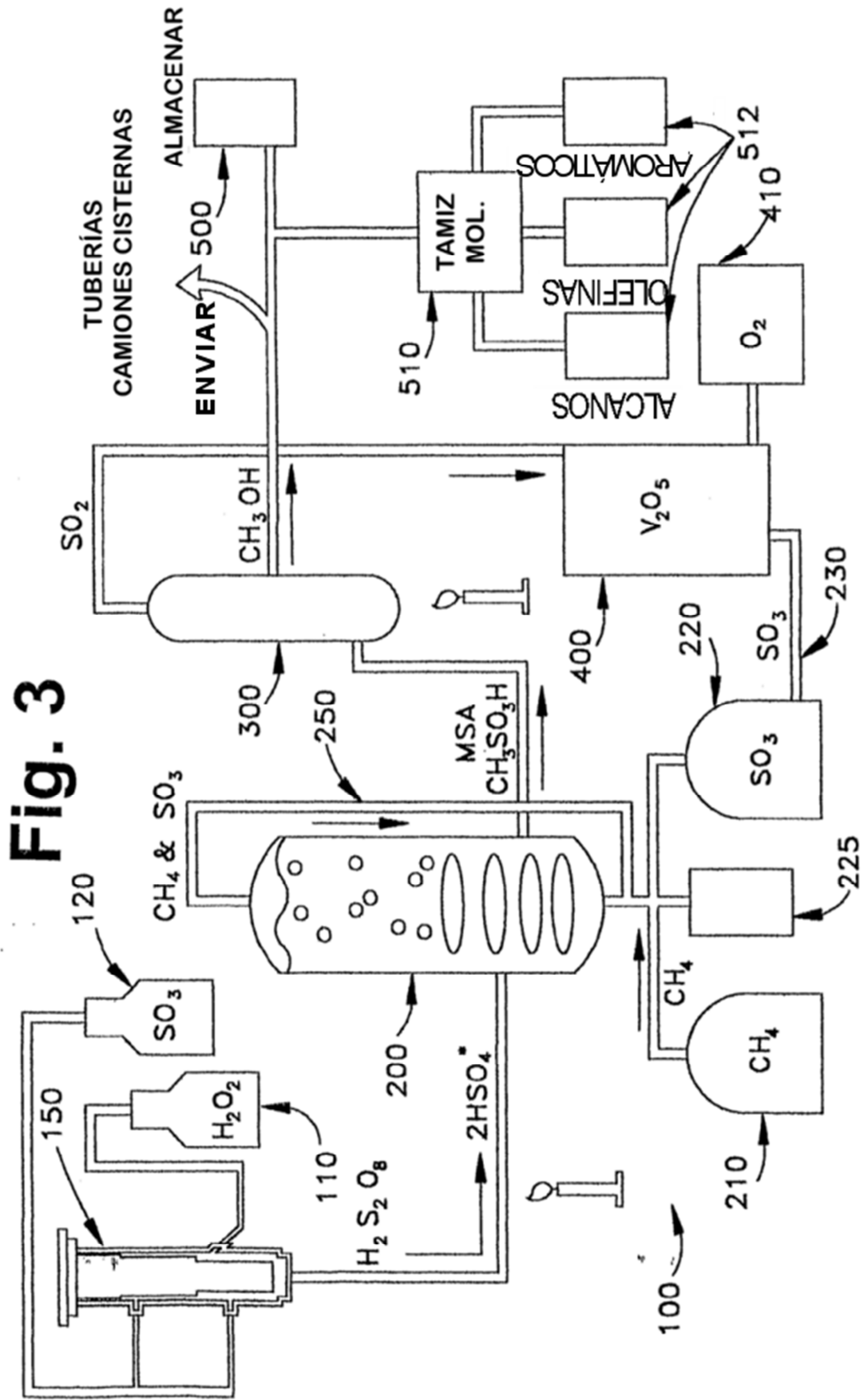
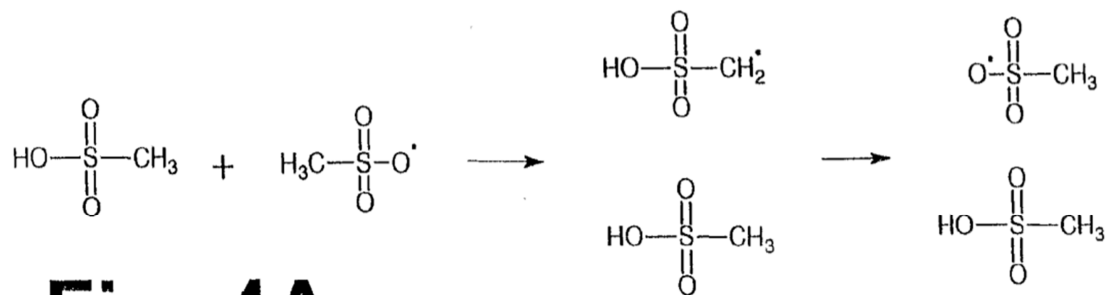
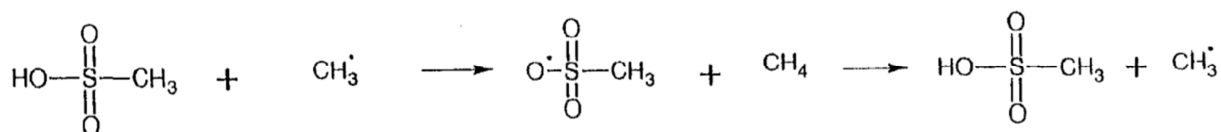


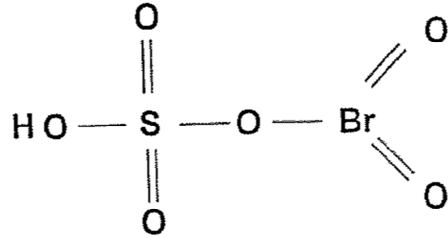
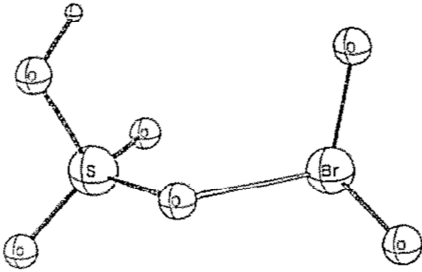
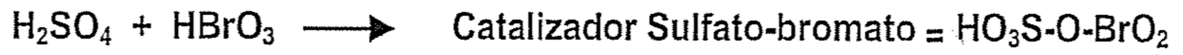
Fig. 2



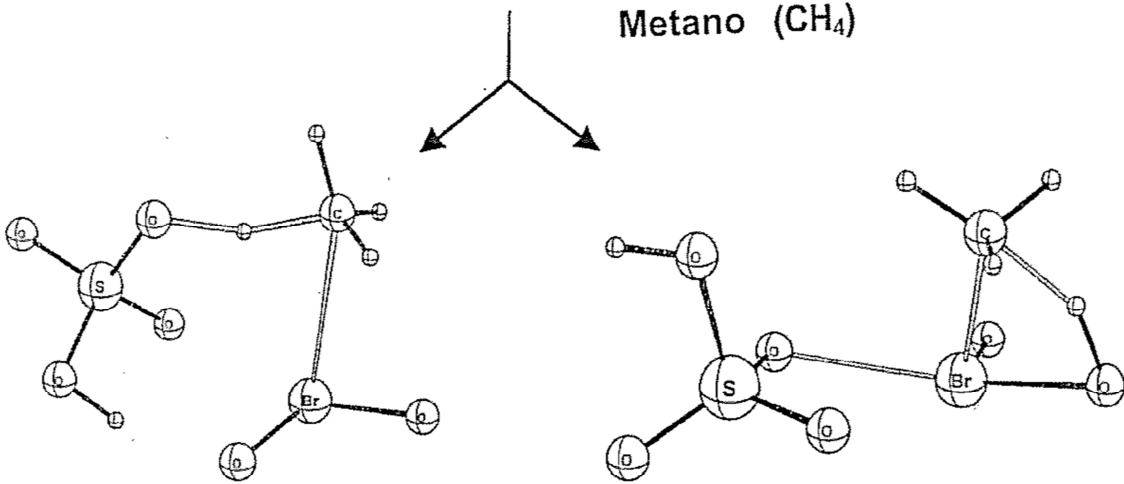
**Fig. 4A****Fig. 4B**

Isomerizaciones potenciales que se auto resolverán

**Fig. 4**

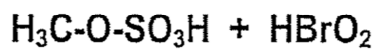
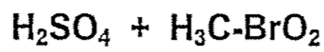


Metano ( $CH_4$ )



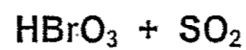
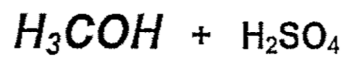
Intermediario A

Intermediario B



Añadir  $H_2O$

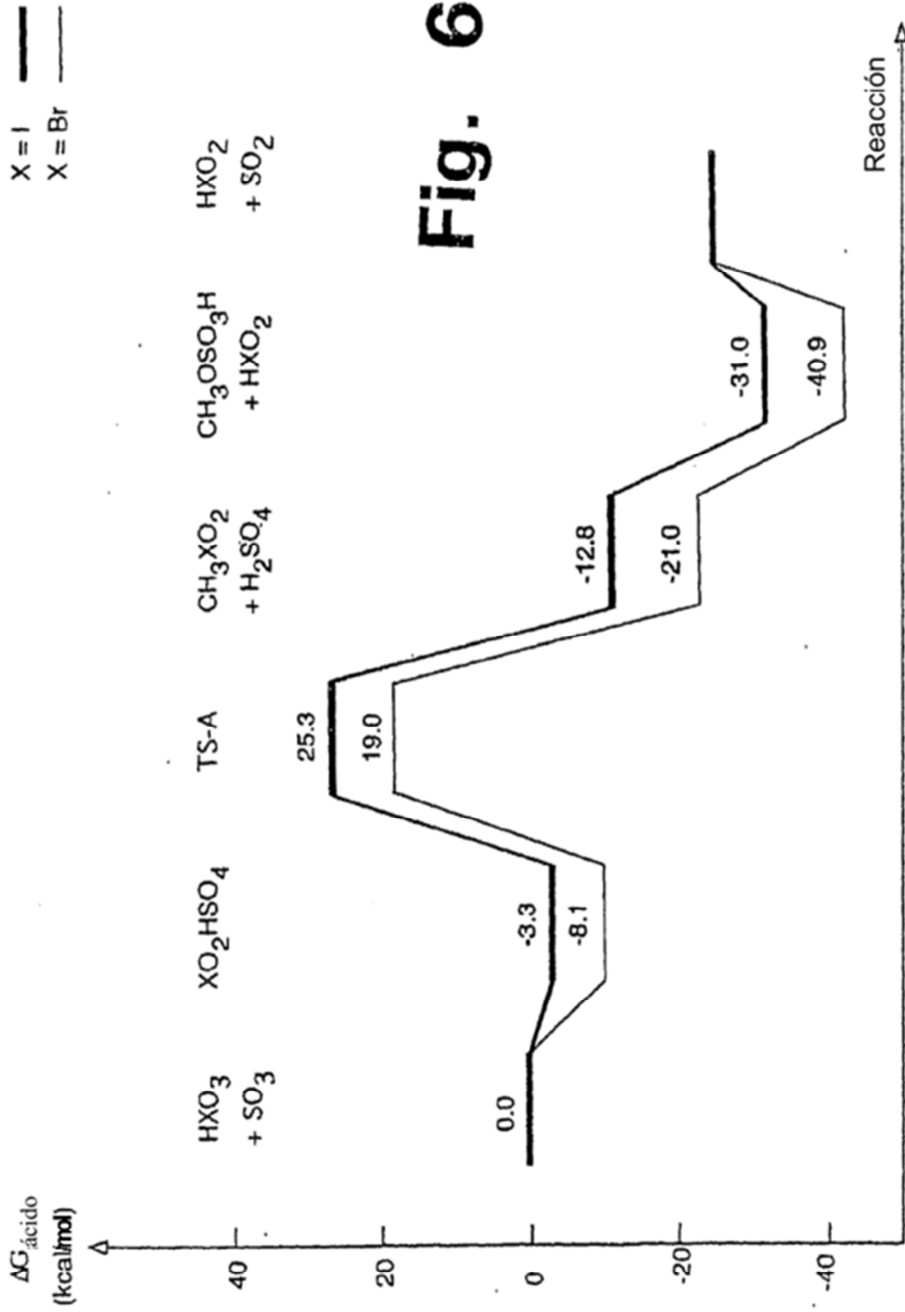
Añadir  $SO_3$



Enviar

Reciclar

**Fig. 5**



Comparación de los estados de energía libre entre sistemas de bromato y sistemas de yodo en ácido sulfúrico