

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 789**

51 Int. Cl.:

C07C 29/48	(2006.01) B01J 35/00	(2006.01)
C07C 31/04	(2006.01) B01J 29/72	(2006.01)
C07C 29/50	(2006.01) B01J 29/78	(2006.01)
B01J 29/76	(2006.01) B01J 29/68	(2006.01)
B01J 29/06	(2006.01) B01J 29/69	(2006.01)
B01J 29/08	(2006.01) B01J 29/74	(2006.01)
B01J 29/88	(2006.01)	
B01J 29/66	(2006.01)	
B01J 29/04	(2006.01)	
B01J 29/70	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2020** **PCT/CZ2020/050018**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2020** **WO20200336**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2020** **E 20727137 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 3947332**

54 Título: **Uso de un catalizador para la producción de metanol a partir de metano, un método de producción de metanol a partir de metano**

30 Prioridad:

03.04.2019 CZ 20190210

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2023

73 Titular/es:

**USTAV FYZIKALNI CHEMIE J. HEYROVSKEHO
AV CR, V.V.I (100.0%)
Dolejskova 2155/3
182 23 Praha 8, CZ**

72 Inventor/es:

**DEDECEK, JIRI;
TABOR, EDYTA;
SOBALIK, ZDENEK;
SKLENAK, STEPAN y
MLEKODAJ, KINGA**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 955 789 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

Uso de un catalizador para la producción de metanol a partir de metano, un método de producción de metanol a partir de metano

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un catalizador a base de zeolita para la producción de metanol a partir de metano, a un método para su preparación, a un método para producir metanol a partir de metano y a su uso en la producción de metanol sin necesidad de extracción posterior del metanol a partir de zeolita con agua u otros reactivos.

Antecedentes de la técnica

La conversión directa de metano en metanol es una posible forma de explotar fácilmente esta abundante fuente de energía. La bibliografía describe zeolitas de Cu que tienen el potencial de romper un enlace C-H en el metano y convertirlo en metanol mediante hidrólisis. Sin embargo, esta conversión aún está lejos de tener un uso comercial, ya que los materiales usados son poco efectivos y se requiere una temperatura de activación muy alta (por encima de 400 °C) para la conversión. Además, es necesario entonces extraer el metanol a partir de la zeolita mediante vapor. Ejemplos de tales zeolitas son Cu-MOR, Cu-ZSM-5 o Cu-SSZ-13.

El documento WO 2016/177542 describe un método para preparar metanol a partir de metano a una temperatura de hasta 280 °C usando un catalizador a base de zeolita, en particular Cu-MOR, Cu-ZSM-5 o zeolita Y o zeolita omega. La solicitud de patente propone un procedimiento para la transformación de metano en metanol a temperaturas por debajo de 280 °C y usando oxígeno molecular como oxidante, caracterizado porque el producto primario de la oxidación del metano está fuertemente unido al catalizador y la desorción del metanol se produce en una etapa distinta en una corriente de gas que contiene agua, o de otro gas reactivo, concretamente CO. Como catalizador se usa Cu-MOR, pero también se mencionan la zeolita Y o la zeolita omega. La ventaja del método es que todo el procedimiento puede realizarse de manera isotérmica a una temperatura de hasta 280 °C. El rendimiento notificado de un ciclo operativo es muy bajo, pero puede aumentarse usando una presión operativa más alta, de modo que a 37 bar, se logran aproximadamente 56,2 µmol de metanol por gramo de catalizador, pero no se excluye el uso de presiones más altas. La principal desventaja de este procedimiento es que no pueden lograrse rendimientos satisfactorios sin el uso de presiones más altas, mientras que, por supuesto, el valor límite para la conversión de metano siempre está limitado por la concentración potencial del centro activo, que está directamente relacionada con la concentración real de metal activo e indirectamente también con los límites dados por el valor de Si/Al de la zeolita usada.

El documento WO 2011/046621 trata sobre la conversión de metano en metanol usando zeolita de Cu. Describe la oxidación de metano a baja temperatura en una estructura específica de zeolita de Cu caracterizada estructuralmente en detalle como núcleo de mono-(µ-oxo)dicobre. Esta estructura garantiza entonces la oxidación del metano directamente a metanol. El catalizador usado puede regenerarse a su estado activo original después de cada ciclo de oxidación. La principal desventaja de este procedimiento es la sensibilidad de la estructura activa incluso a trazas de humedad, por lo que no sólo el catalizador activado sino también todo el procedimiento de oxidación debe realizarse en un ambiente perfectamente seco.

Debido a la concentración limitada del componente activo exactamente definido en la zeolita de Cu propuesta, el rendimiento en un ciclo de reacción también es bajo. En vista del contenido de vapor de agua extremadamente bajo requerido, puede esperarse que alcanzar este estado exija el tiempo de regeneración necesario del catalizador, especialmente si se producen algunas moléculas de agua debido a una selectividad de menos del 100 % en la oxidación de metano.

El documento US 2017/267616 A1 propone un procedimiento catalítico continuo para la oxidación de metano usando oxígeno molecular y transformando de manera estable metano en metanol a temperaturas relativamente bajas en una mezcla de reacción que consiste en una mezcla de metano, vapor de agua y oxígeno. Propone como catalizadores metalozeolitas, concretamente Cu-ZSM-5 y Cu-MOR, aunque también permite el uso de otras zeolitas, concretamente FER y BEA, y no excluye el uso de otros cationes. A pesar de esta definición amplia de estructuras potencialmente activas, la solicitud de patente en la especificación estructural del procedimiento de formación muy lenta de centros activos únicos se basa en la migración de iones de Cu, su reducción a Cu(I) y la formación de dímeros de Cu. Como óptimo para la formación gradual de una estructura activa, que por tanto sólo está incompletamente especificada, la solicitud de patente indica una preferencia fundamental por ZSM-5 como óptimo para la formación de este tipo de centros activos.

Menciona el oxígeno molecular como agente oxidante preferido, pero no excluye otros agentes oxidantes, concretamente ozono, NO, N₂O y/o H₂O₂, o combinaciones de los mismos.

Entre los posibles sustratos oxidados, además de metano, enumera otros hidrocarburos lineales y no lineales de cualquier estructura (C1-C12 para lineales, C3-C12 para no lineales), pero no los especifica en los ejemplos.

Además del agua como disolvente práctico sin el cual el metanol no se extrae de la superficie del catalizador y, por tanto, proporciona la producción de metanol, el documento da a conocer el posible uso de otros disolventes prácticos que pueden proporcionar esta etapa de reacción, concretamente etanol, ácido fórmico o ácidos inorgánicos, tales como HCl y HNO₃.

La principal desventaja de este procedimiento es, en particular, la muy baja conversión de metano, que generalmente no alcanza el 0,02 % y un intento de aumentarla sólo conduce a una reducción significativa de la selectividad para la formación de metanol, que incluso con conversiones bajas es insatisfactoria y alcanza valores de aproximadamente el 70 %. Como resultado, la producción esperada de metanol por g de catalizador es pequeña y no alcanza valores tecnológicamente satisfactorios.

Pappas *et al.* (ChemCatChem 2019, 11, 621-627) describen las zeolitas Cu-FER y su uso para la conversión de CH₄ en metanol. La zeolita se preparó mediante intercambio iónico y su actividad catalítica depende en gran medida de la razón Cu/Al. Mientras que a niveles bajos de Cu el catalizador es casi inactivo, al aumentar la razón Cu/Al aumenta su actividad. La publicación notifica que la razón Cu/Al oscila entre 0,11 y 0,20. La temperatura óptima de activación de la zeolita se da en este caso como de 500 °C. Menciona el rendimiento más alto para Cu/Al 0,20, cuando el rendimiento de metanol es de 88 µmol/g. Otros tipos de zeolitas usadas son Cu-MOR y Cu-ZSM. Una desventaja persistente de esta disposición es el bajo rendimiento y la alta temperatura de activación del catalizador.

El documento CN 101875016 A da a conocer un catalizador para la preparación de metano mediante oxidación a baja temperatura. El catalizador consiste en un tamiz molecular como soporte que contiene un componente activo, que contiene óxidos de cobre y un metal noble. Se menciona Cu-ZSM-5, dopada con platino. El metanol se produce en un autoclave a una presión de 1,5 MPa y 150 °C durante 3 horas.

MAHYUDDIN, Muhammad Haris; SHIOTA, Yoshihito; YOSHIKAWA, Kazunari. Methane selective oxidation to methanol by metal-exchanged zeolites: a review of active sites and their reactivity. Catalysis Science & Technology, 2019, 9:8: 1744-1768; ISSN: 2044-4753; capítulos 3-6; describe catalizadores de zeolita Fe-ZSM-5, Fe-SSZ-13, Cu/Fe-ZSM-5, Cu-ZSM-5, Cu-MOR, Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-16, Cu-SSZ-39, Cu-Omega, Co-ZSM-5, Ni-ZSM-5 para convertir metano en metanol. Dichos catalizadores se activan en primer lugar con un oxidante a 250-500 °C, luego la conversión de metano en metanol tiene lugar a 25-200 °C y luego el metanol resultante se extrae con un disolvente adecuado o vapor.

ZHAO, Guangyu; KENNEDY, Eric; STOCKENHUBER, Michael. Direct oxidation of methane to value-added products using N₂O over Fe-ZSM-5, Fe-Beta and Fe-FER catalysts. En: Proc., 8ª Conferencia de Tokio. Adv. Catal. Science. Technol.(TOCAT8). 2018, describe la oxidación directa de metano usando N₂O y catalizadores Fe-ZSM-5, Fe-Beta y Fe-FER a 350 °C.

KRISNANDI, Yuni Krisyuningsih, *et al.* Partial oxidation of methane to methanol over heterogeneous catalyst Co/ZSM-5. Procedia Chemistry, 2015, 14: 508-515; ISSN: 1876-6196; describe la conversión parcial de metano en metanol usando Co-ZSM-5 como catalizador. El catalizador se activó a 773 K (500 °C), la reacción se llevó a cabo con vapor de agua a 423 K (150 °C). El producto se extrajo con etanol.

El documento US 2018/0319728 A1 describe un catalizador de zeolita (la razón Si/Al es de 5-1000) cargado con un ion de metal de transición. Menciona específicamente Rh, Cu, Fe, Ni, Ir, Pd y Ag como metales de transición. Ejemplos de posibles zeolitas para la preparación del catalizador son, entre otras, SZM-5, MOR, FER, BEA, SSZ-13. Los ejemplos específicos dan a conocer el catalizador Rh-ZSM-5, el catalizador IrCu-ZSM-5, el catalizador IrFe-ZSM-5, el catalizador IrPd-ZSM-5, el catalizador Ir-ZSM-5 y el catalizador PdCuIr-ZSM-5. Para aumentar el rendimiento por hora de producción de metanol a partir de metano, esto se resuelve usando catalizadores de zeolita ZSM-5 con uno, dos o tres iones de metales de transición diferentes. En el ejemplo 3 se comparan los efectos de diversos parámetros sobre la conversión directa de metano en metanol, específicamente la temperatura de reacción, la presión de oxígeno, el tiempo de reacción y el contenido de metal en el catalizador. Se da a conocer que un catalizador iónico bimetalico IrCu-ZSM-5 o un catalizador iónico trimetalico PdCuIr-ZSM-5 proporcionan altos rendimientos y una buena selectividad. En general, un catalizador iónico trimetalico PdCuIr-ZSM-5 proporciona un mejor rendimiento catalítico que un catalizador iónico bimetalico.

Los diversos métodos para preparar metanol a partir de metano se resumen en la revisión Kulkarni, A. R. *et al.*: Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol. Catalysis Science & Technology 2018, 8 (1), 114-123. Puede usarse un procedimiento continuo o periódico para producir metanol. En el procedimiento continuo, la conversión en el sistema metano/metanol tras la reacción con el centro de oxidación se limita a valores de aproximadamente el 0,01 %, lo que limita sustancialmente la posible aplicación del procedimiento continuo.

Por el contrario, en el procedimiento periódico, el rendimiento de un ciclo de oxidación está directamente limitado únicamente por la concentración del centro activado y la conversión por hora resultante de metano, y luego por la duración del ciclo de trabajo completo. Debido al hecho de que los valores actuales de rendimiento de metanol por ciclo son habitualmente de hasta 160 µmol de metanol por g de catalizador (Grundner, S., M. A. C. Markovits, *et al.*

(2015). "Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol". Nature Communications 6; Wulfers, M. J., S. Teketel *et al.* (2015). "Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes". Chemical Communications 51(21): 4447-4450), y debido al hecho de que la duración habitual de todo el ciclo es de una hora o más, la producción de metanol por hora promedio no alcanza valores satisfactorios.

Divulgación de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir metanol a partir de metano que aumente los rendimientos por hora de metanol hasta ahora mencionados en la técnica anterior (generalmente expresados como metanol por gramo de catalizador por hora) a una temperatura de activación del catalizador baja y sin necesidad de extraer el metanol con agua u otro disolvente.

Este objetivo se logra proporcionando un catalizador que permite la producción de metanol a partir de metano mediante oxidación directa, es decir, sin necesidad de extracción posterior del metanol a partir del catalizador con vapor u otros reactivos, lo que prolonga adicionalmente el tiempo requerido para todo el ciclo, o no permite que el procedimiento se lleve a cabo en condiciones isotérmicas. Por tanto, se logran rendimientos por hora de metanol (basado en gramos de catalizador) significativamente mayores que en la técnica anterior, gracias a la elección óptima de la estructura activa, lo que garantiza una alta concentración de centro activo específico y la realización de ciclos de oxidación y producción a la misma temperatura no superior a 300 °C. Esto se logra mediante un catalizador a base de zeolita con una alta concentración de una estructura catiónica emparejada local, donde los cationes Fe, Co, Mn o Ni pueden servir como catión activo.

Por tanto, el catalizador contiene una alta densidad de centros activos. La zeolita se basa en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , que están interconectados compartiendo oxígenos apicales. Los átomos de aluminio en la zeolita existen emparejados (los denominados "pares de Al" ubicados en un anillo de la zeolita) y no emparejados (los denominados "átomos de Al no emparejados" y "átomos de Al individuales" ubicados en dos anillos diferentes de la zeolita). La alta concentración de la estructura catiónica emparejada local de la zeolita significa que la zeolita contiene una gran cantidad de átomos de aluminio emparejados, en particular al menos el 10 % de todos los átomos de Al en la estructura principal están emparejados, es decir, ubicados siempre dos en un anillo de la zeolita. Esta disposición permite una menor distancia de dos cationes adyacentes de metal de transición (la alta concentración de centro activo como principal producto de la interacción entre el catión metálico y la zeolita) contenidos en la estructura de la zeolita y de ahí las propiedades catalíticas específicas de la zeolita de la presente invención. El contenido total real de Al en la zeolita, expresado como porcentaje en peso, es de aproximadamente el 3,5 al 4 %, correspondiente a una razón de Si con respecto a Al en el intervalo de 2 a 9, preferiblemente en el intervalo de 4 a 9.

Además, el método para producir metanol a partir de metano según la presente invención tiene una duración total más corta de todo el ciclo de reacción, dado que todo el procedimiento es isotérmico, lo que conduce a un aumento en el rendimiento por hora de metanol. El catalizador contiene una alta concentración de centro activo como principal producto de la interacción entre el catión metálico y la zeolita, lo que garantiza una fácil activación del oxígeno molecular ya a bajas temperaturas. Después de la oxidación, se forma un material activo con una alta concentración de centro activo oxidado para una fácil activación del metano y su desorción en forma de metanol.

Un objeto de la presente invención es el uso de un catalizador para la producción de metanol a partir de metano, comprendiendo el catalizador una zeolita que tiene pares de Al en la estructura principal de al menos el 10 % basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, y que comprende un catión de metal de transición coordinado en posiciones beta-catiónicas, seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Mn y Ni, en el que la razón de metal de transición con respecto a Al está en el intervalo de desde 0,01 hasta 0,5, preferiblemente en el intervalo de desde 0,25 hasta 0,4. La estructura emparejada corresponde a dos cationes divalentes de metales de transición coordinados en dos posiciones catiónicas adyacentes que permiten que los dos cationes funcionen como un centro binuclear, correspondiente a una distancia de estos dos cationes de metales de transición que oscila entre 6 y 9 Å, preferiblemente 7,4 Å. La distancia entre los dos cationes de metales de transición se determinó basándose en un modelo DFT (teoría de densidad funcional) basado en la difracción de rayos X de la zeolita. Cada catión está compensado por dos átomos de aluminio en el anillo formando una posición catiónica. Las zeolitas, que pueden usarse, permiten la formación de centros binucleares que se componen de dos cationes coordinados en dos de tales posiciones catiónicas que permiten el funcionamiento de los centros binucleares. La zeolita adecuada es ferrierita (FER), zeolita beta (BEA) o SSZ-13. La razón Si/Al para FER, *BEA y SSZ-13 está preferiblemente en el intervalo de 2 a 9, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 9. Ejemplos de zeolitas para las cuales esta disposición NO es estructuralmente posible son las zeolitas ZSM-5 (MFI) y mordenita (MOR). El número de pares de Al para las zeolitas usadas se determinó mediante un método basado en un análisis cuantitativo del grado de formación de complejos de Co(II) caracterizado por una combinación de análisis químico, FTIR y espectroscopia UV Vis. Los detalles del método se describen en la publicación J. Dědeček, Z. Sobalik, B. Wichterlová, Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis, Catalysis Reviews: Science and Engineering 54 (2012) 135-223.

En una realización preferida, el catalizador de zeolita contiene al menos un 20 % de pares de Al en la estructura

principal, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, preferiblemente al menos el 30 % de pares de Al en la estructura principal, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, más preferiblemente al menos el 35 % de pares de Al en la estructura principal, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, incluso más preferiblemente al menos el 40 % de pares de Al en la estructura principal, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, incluso más preferiblemente al menos el 50 % de pares de Al en la estructura principal, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, y lo más preferiblemente al menos el 60 % de pares de Al en la estructura principal, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita.

En una realización preferida, la zeolita según la clasificación de Nickel-Strunz es una zeolita del tipo FER.

El uso anterior de catalizadores de la presente invención en comparación con el catalizador Cu-FER de la técnica anterior (Pappas *et al.* (ChemCatChem 2019, 11, 621-627)), que no contiene pares de Al en su estructura de al menos el 10 %, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, muestra un rendimiento de 2 a 2,25 veces mayor (basado en gramos de catalizador). Además, debido al régimen de temperatura más favorable durante el ciclo de reacción de la presente invención, es posible realizar hasta cuatro ciclos por hora en lugar de uno, lo que aumenta significativamente el rendimiento por hora de metanol.

Otro objeto de la presente invención es un método para la producción de metanol que comprende las siguientes etapas:

(i) el catalizador para la producción de metanol a partir de metano se oxida con oxígeno a una temperatura de como máximo 300 °C, preferiblemente de como máximo 250 °C, más preferiblemente en el intervalo de desde 20 hasta 200 °C;

en el que el catalizador comprende una zeolita que contiene pares de Al en la estructura principal de al menos el 10 %, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, y que contiene un catión de metal de transición coordinado en posiciones beta-catiónicas, seleccionado del grupo que consiste en Mn, Fe, Co, Ni, en el que la razón de metal de transición con respecto a Al está en el intervalo de 0,01 a 0,5, preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 0,4. La estructura emparejada corresponde a dos cationes divalentes de metales de transición coordinados en dos posiciones catiónicas adyacentes, lo que permite que los dos cationes funcionen como un centro binuclear, correspondiente a una distancia de estos dos cationes de metales de transición que oscila entre 6 y 9 Å. Cada catión de metal de transición está compensado por dos átomos de aluminio en el anillo formando una posición catiónica. La zeolita, que puede usarse, permite la formación de centros binucleares que se componen de dos cationes coordinados en dos posiciones catiónicas que permiten el funcionamiento de los centros binucleares, y se selecciona de las zeolitas de tipos topológicos: FER, *BEA, SSZ-13. La razón Si/Al para FER, *BEA y SSZ-13 está preferiblemente en el intervalo de 2 a 9, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 9;

(ii) el catalizador oxidado se pone en contacto con metano con el que interactúa para formar metanol a la misma temperatura que en la etapa (i), es decir, como máximo 300 °C, preferiblemente como máximo 250 °C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 200 °C.

Preferiblemente, la temperatura en ambas etapas es de 200 °C.

Preferiblemente, el catalizador se activa antes de la etapa (i) en una corriente de oxígeno (preferiblemente 25 ml/min durante al menos 1 hora), seguido de helio (preferiblemente 25 ml/min durante 2 horas adicionales) a una temperatura de al menos 450 °C.

Un método para la preparación del catalizador para su uso según la presente invención comprende las siguientes etapas:

a) una zeolita seca, seleccionada del grupo que consiste en los tipos topológicos FER, *BEA o SSZ-13, se impregna con una disolución catiónica de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Mn y Ni;

b) se retira la disolución de impregnación y se seca el catalizador resultante.

Preferiblemente, se usa una disolución acuosa o en acetilacetona de FeCl₃, FeSO₄, Co(NO₃)₂, CoAc₂, Ni(NO₃)₂ o Mn(NO₃)₂ como disolución de cationes de metales de transición. La impregnación tiene lugar a temperatura ambiente (25 °C) o temperatura elevada, preferiblemente a 60 °C.

Preferiblemente, la etapa (a) se repite con disolución de impregnación nueva, más preferiblemente la etapa (a) se repite al menos dos veces durante 24 horas, más preferiblemente tres veces durante 24 horas.

El secado del catalizador en la etapa (b) puede tener lugar al aire o bajo una atmósfera inerte (por ejemplo, N₂) a presión atmosférica. El tiempo de secado promedio es de al menos 4 horas. El secado tiene lugar a temperatura ambiente o puede tener lugar a temperaturas elevadas, por ejemplo, a 350 °C.

Preferiblemente, la zeolita es Fe-FER, Co-FER, Ni-FER, Mn-FER, Co-*BEA, Fe-SSZ-13.

Opcionalmente, la etapa (b) puede ir seguida de la etapa (c), en la que el catalizador resultante se calcina al aire y a una temperatura de al menos 400 °C, preferiblemente de al menos 420 °C, más preferiblemente a 450 °C.

Ejemplos

Materiales

Se usaron ferrierita, zeolita BEA y zeolita SSZ-13 como zeolitas de partida para la síntesis de los catalizadores de la presente invención.

Si se usó ferrierita, se obtuvo tal como sigue

La ferrierita disponible comercialmente se obtuvo de TOSOH o se preparó tal como sigue (denominada FER (HI)):

Se mezclaron 3,0 g de aluminato de sodio, 80 g de agua y 0,4 g de NaOH y, después de 15 minutos, se añadieron 17 g de pirrolidina a la disolución resultante y se agitó adicionalmente la mezcla durante otros 15 minutos. Luego, se añadieron 90 g de sílice coloidal, suspensión al 30 % en peso en agua (LUDOX-30), y se agitó la mezcla hasta que se homogeneizó. Se colocó el gel de síntesis así preparado en un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se calentó a 145 °C durante 15 días. Se lavó minuciosamente la zeolita obtenida con agua y se secó. Para eliminar los moldes orgánicos residuales, se calcinó la ferrierita resultante a 450 °C durante 5 horas en una corriente de aire.

La ferrierita (TOSOH) tenía los siguientes parámetros: Si/Al 8,5; el 66 % del número de todos los Al presentes estaba en forma de pares de Al; el 45 % del número de todos los Al presentes en forma de un par de pares de Al adyacentes. Un par de pares de Al adyacentes se define como un par de pares de Al que forman dos sitios catiónicos adyacentes en los que, después de ser ocupados por un par de cationes, este par de cationes está espaciado de 4,5 a 12 Å entre sí.

La ferrierita preparada mediante el procedimiento anterior (denominada FER (HI)) tenía los siguientes parámetros: Si/Al 9; el 56 % del número de todos los Al presentes en forma de pares de Al; el 35 % del número de todos los Al presentes en forma de un par de pares de Al adyacentes.

Si se usó zeolita BEA, se sintetizó tal como sigue

Se disolvieron 10 g de NaAlO₂ en 1000 ml de agua desionizada, seguido de la adición de 42 g de NaOH y agitación durante 40 minutos, adición de 96 g de sílice micronizada (Cabosil), agitación durante 10 minutos y adición de 5 g de núcleos de zeolita beta. Luego, se homogeneizó la mezcla durante 5 minutos. Se realizó la síntesis en un autoclave sin agitación de 2500 ml a 120 °C durante 125 horas bajo presión autógena. Se lavó el producto de zeolita con agua desionizada y se secó a 80 °C durante 6 horas. Se calcinó la zeolita sintetizada seca durante 8 horas en una corriente de aire a 540 °C.

La zeolita BEA tenía los siguientes parámetros: Si/Al 4,5; el 30 % del número de todos los Al presentes en forma de pares de Al; el 30 % del número de todos los Al presentes en forma de un par de pares de Al adyacentes.

Si se usó zeolita SSZ-13, se sintetizó tal como sigue

SSZ-13 Si/Al 4,5

Se añadieron 5 g de silicato de sodio (26,5 % en peso de SiO₂) (SIGMA-Aldrich) a 60 g de agua desionizada y se agitó durante 15 minutos, luego se añadió 1 g de zeolita Y (en forma de Na, Si/Al = 2,5) y se agitó adicionalmente durante 30 minutos. Se añadieron 13,15 g de TMAOH (hidróxido de tetrametilamonio, proveedor chino) al 20 % en peso y se agitó durante otros 30 minutos, y luego se colocó la mezcla de síntesis en un autoclave durante 6 días a 140 °C con rotación.

La SSZ-13 sintetizada tenía los siguientes parámetros: Si/Al 4,5; el 50 % del número de todos los Al presentes en forma de pares de Al; el 40 % del número de todos los Al presentes en forma de un par de pares de Al adyacentes.

SSZ-13 Si/Al 5,5

Se añadieron 5 g de silicato de sodio (26,5 % en peso de SiO₂) (SIGMA-Aldrich) a 60 g de agua desionizada y se agitó durante 15 minutos, luego se añadieron 2,1 g de zeolita Al₂(SO₄)₃ y se agitó adicionalmente durante 30 minutos. Se añadieron 13,15 g de TMAOH (proveedor chino) al 20 % en peso y se agitó durante otros 30 minutos, y luego se colocó la mezcla de síntesis en un autoclave durante 6 días a 140 °C con rotación.

La SSZ-13 sintetizada tenía los siguientes parámetros: Si/Al 5,5: el 40 % del número de todos los Al presentes en forma de pares de Al; el 35 % del número de todos los Al presentes en forma de un par de pares de Al adyacentes.

5 Características de los catalizadores

El número de pares de Al para las zeolitas usadas se determinó mediante un método basado en un análisis cuantitativo del grado de formación de complejos de Co(II) caracterizado por una combinación de análisis químico, FTIR y espectroscopia UV Vis. Los detalles del método se describen en la publicación J. Dědeček, Z. Sobalik, B. Wichterlová, Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis, Catalysis Reviews: Science and Engineering 54 (2012) 135-223.

La frecuencia de las disposiciones locales óptimas, que comprenden dos pares de pares adyacentes, siempre con un total de cuatro átomos de Al y necesarias para la formación de centros de iones metálicos binucleares, se dedujo para cada zeolita a partir del valor de Si/Al, la frecuencia de los pares de Al y la topología conocida de la zeolita.

Ejemplo 1: Prueba catalítica (igual para todas las muestras)

Los productos de la reacción catalítica se monitorizaron mediante espectrometría de masas. Se logró una distribución uniforme de las partículas de catalizador en el intervalo de 600 a 300 μm comprimiendo, triturando y tamizando los polvos. En un reactor de cuarzo, se usaron de 0,25 a 0,50 g de muestra de catalizador para la prueba. Para la reacción, se usó un horno tubular con temperatura controlada por un termopar. Antes del primer ciclo de reacción, se calentó la muestra de catalizador en una corriente de oxígeno (25 ml/min) a 450 °C durante 1 h, y luego en una corriente de helio (25 ml/min) durante otras 2 horas a la misma temperatura. Luego, se redujo la temperatura en una corriente de gas inerte (rampa de 10 °C/min) hasta 200 °C.

Posteriormente, se realizaron ciclos catalíticos de oxidación de metano. Se expuso la muestra a una corriente de oxígeno (25 ml/min) durante 10 minutos y se purgó con argón (25 ml/min) durante 1 min. La interacción con CH_4 (25 ml/min) duró 5 minutos y luego el reactor se purgó con una corriente de gas inerte durante 1 minuto. Se detectaron señales para $m/z = 31$ para metanol, $m/z = 29$ para otros posibles productos de oxidación, tales como formaldehído, ácido fórmico, dimetil éter, y $m/z = 44$ para CO_2 . La señal $m/z = 31$ se integró y se comparó con los datos de calibración para metanol para cuantificar el rendimiento de metanol. Los ciclos se repitieron cinco veces sin que se observara una disminución en el rendimiento de metanol.

35 Ejemplo 2: Catalizador Fe-FER (TOSOH) (Fe/Al 0,03)

Se preparó zeolita Fe-FER, Si/Al 8,5, Fe/Al 0,03 mediante impregnación con una disolución de FeCl_3 en acetilacetona (AcAc). Para este fin, se deshidrató una muestra granulada de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min). A 1 g de zeolita deshidratada se le añadió una disolución de impregnación que se componía de 0,10 g de FeCl_3 y 1,70 g de AcAc y se dejó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se retiró el exceso de disolución de impregnación mediante filtración. Se calentó la muestra así preparada bajo vacío dinámico tal como sigue: 1 h a 100 °C y luego 3 h a 350 °C (velocidad de calentamiento de 4 °C/min). Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró la muestra y se lavó con agua destilada, y luego se secó a temperatura ambiente.

Se calcinó el material así preparado en aire a 450 °C durante 24 horas.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 170 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y al mismo tiempo 20 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter (es decir, oxigenados) por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 3: Catalizador Fe-FER (TOSOH) (Fe/Al 0,25)

Se preparó Fe-ferrierita, Fe/Al 0,25 mediante impregnación con una disolución de FeCl_3 en acetilacetona (AcAc). Para este fin, se deshidrató una muestra granulada de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min). A 1 g de zeolita deshidratada se le añadió una disolución de impregnación que se componía de 0,82 g de FeCl_3 y 14,20 g de AcAc y se dejó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se retiró el exceso de disolución de impregnación mediante filtración. Se calentó la muestra así preparada bajo vacío dinámico tal como sigue: 1 h a 100 °C y luego 3 h a 350 °C (velocidad de calentamiento de 4 °C/min). Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró la muestra y se lavó con agua destilada, y luego se secó a temperatura ambiente.

Se calcinó el material así preparado en aire a 450 °C durante 24 horas.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 1600 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora

y al mismo tiempo 400 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 4: *Catalizador Fe-FER (TOSOH) (Fe/Al 0,30)*

- 5 Se preparó Fe-ferrierita, Fe/Al 0,30 mediante intercambio iónico con disolución acuosa de FeSO_4 . Se cambió dos veces 1 g de muestra durante 12 h con 100 ml de disolución de FeSO_4 0,05 M. Antes de preparar la disolución, se eliminó el oxígeno del agua destilada usada burbujeando con una corriente de nitrógeno durante 1 hora. El intercambio iónico tuvo lugar en un recipiente cerrado y bajo atmósfera de nitrógeno. Luego, se centrifugó la muestra bajo nitrógeno y se secó en una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente. En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 1800 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y 500 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 5: *Catalizador Fe-FER (TOSOH) (Fe/Al 0,45)*

- 15 Se preparó zeolita Fe-FER, Si/Al 8,5, Fe/Al 0,45 mediante impregnación con una disolución de FeCl_3 en acetilacetona (AcAc). Para este fin, se deshidrató una muestra granulada de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min). A 1 g de zeolita deshidratada se le añadió una disolución de impregnación que se componía de 1,48 g de FeCl_3 y 25,56 g de AcAc y se dejó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se retiró el exceso de disolución de impregnación mediante filtración. Se calentó la muestra así preparada bajo vacío dinámico tal como sigue: 1 h a 100 °C y luego 3 h a 350 °C (velocidad de calentamiento de 4 °C/min). Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró la muestra y se lavó con agua destilada, luego se secó a temperatura ambiente y se calcinó en aire a 450 °C durante 24 horas.
- 25 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 680 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y 90 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 6: *Catalizador Co-FER (TOSOH) (Co/Al 0,15)*

- 30 Se preparó zeolita Co-FER, Si/Al 8,5, Co/Al 0,15 mediante intercambio iónico de una muestra de polvo de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) con una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M a 60 °C (1 $\times$ 12 h, 50 ml de disolución/1 g de zeolita). Después del intercambio iónico, se lavó minuciosamente la zeolita y se secó al aire a temperatura ambiente.
- 35 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 150 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y ~20 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 7: *Catalizador Co-FER (TOSOH) (Co/Al 0,30)*

- 40 Se preparó zeolita Co-FER, Si/Al 8,5, Co/Al 0,15 mediante intercambio iónico con una disolución acuosa de acetato de cobalto 0,05 M a 60 °C (3 $\times$ 24 h, 100 ml de disolución/1 g de zeolita). Luego, se lavó minuciosamente la muestra y se secó al aire a temperatura ambiente.
- 45 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 900 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y 60 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 8: *Catalizador Co-FER (TOSOH) (Co/Al 0,35)*

- 50 Se preparó zeolita Co-FER, Si/Al 8,5, Co/Al 0,35 mediante intercambio iónico con CoAc_2 . Se añadió 1,0 g de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) a 100 ml de disolución acuosa de CoAc_2 0,05 M y se agitó a 70 °C durante 12 horas. Se repitió este procedimiento tres veces. Posteriormente, se filtró el material obtenido y se lavó minuciosamente con agua destilada, y luego se secó a temperatura ambiente. Se calentó la muestra seca hasta 450 °C en una corriente de aire durante 24 horas.
- 55 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 1900 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y al mismo tiempo 200 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 9: *Catalizador Co-FER (TOSOH) (Co/Al 0,44)*

- 60 Se preparó zeolita Co-FER, Si/Al 8,5, Co/Al 0,44 mediante intercambio iónico con una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M a 60 °C (3 $\times$ 12 h, 50 ml de disolución/1 g de zeolita). Después del intercambio iónico, se lavó minuciosamente la zeolita y se secó al aire a temperatura ambiente.
- 65 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 550 μmol de metanol por gramo de catalizador y 50 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 10: *Catalizador Ni-FER (TOSOH) (Ni/Al 0,18)*

Se preparó zeolita Ni-FER, Si/Al 8,5, Ni/Al 0,18 mediante intercambio iónico con una disolución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M a 30 °C (1 × 12 h, 50 ml de disolución/1 g de zeolita). Después del intercambio iónico, se lavó minuciosamente la zeolita y se secó al aire a temperatura ambiente.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 100 μmol de metanol por gramo de catalizador y ~30 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 11: *Catalizador Ni-FER (TOSOH) (Ni/Al 0,32)*

Se preparó zeolita Ni-FER, Si/Al 8,5, Ni/Al 0,32 mediante impregnación con una disolución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Se deshidrató una muestra granulada de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min). Se añadió gota a gota a la zeolita 1 ml de una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una concentración del 2,0 % en peso. Luego, se secó la muestra al aire durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se calcinó en aire a 450 °C durante 4 horas.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 1700 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y al mismo tiempo 550 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 12: *Catalizador Ni-FER (TOSOH) (Ni/Al 0,45)*

Se preparó zeolita Ni-FER, Si/Al 8,5, Ni/Al 0,45 impregnando $\text{NH}_4\text{-FER}$ granulada (TOSOH) (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) deshidratándola durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min). Se añadió gota a gota a la zeolita la disolución de 0,28 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1 ml de agua. Luego, se secó la muestra al aire durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se calcinó en aire a 450 °C durante 4 horas.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 570 μmol de metanol por gramo de catalizador y 130 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 13: *Catalizador Mn-FER (TOSOH) (Mn/Al 0,16)*

Se preparó zeolita Mn-FER, Si/Al 8,5, Mn/Al 0,16 mediante intercambio iónico con una disolución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M a 60 °C (1 × 12 h, 50 ml de disolución/1 g de zeolita). Después del intercambio iónico, se lavó minuciosamente la zeolita y se secó al aire a temperatura ambiente.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 80 μmol de metanol por gramo de catalizador y 15 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 14: *Catalizador Mn-FER (TOSOH) (Mn/Al 0,28)*

Se preparó zeolita Mn-FER, Si/Al 8,5, Mn/Al 0,28 mediante intercambio iónico con una disolución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M. Se añadió 1,0 g de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) a 100 ml de una disolución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M y se agitó a 70 °C durante 12 horas. Se repitió este procedimiento tres veces. Después del intercambio iónico, se filtró el material obtenido y se lavó minuciosamente con agua destilada, y luego se secó a temperatura ambiente.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 1500 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y al mismo tiempo 350 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 15: *Catalizador Mn-FER (TOSOH) (Mn/Al 0,35)*

Se preparó zeolita Mn-FER, Si/Al 8,5, Mn/Al 0,35 mediante impregnación con una disolución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Se deshidrató una muestra granulada de $\text{NH}_4\text{-FER}$ (TOSOH) (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min).

Se añadió gota a gota a la zeolita seca una disolución que contenía $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 2,0 % en peso en una cantidad de 1 ml por gramo de zeolita. Luego, se secó la muestra al aire durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se calcinó en aire a 450 °C durante 4 horas.

En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 1800 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y al mismo tiempo 600 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 16: *Catalizador Co-*BEA (Co/Al 0,30)*

Se añadió 1,0 g de zeolita $\text{NH}_4\text{-beta}$ con Si/Al 4,5 a 100 ml de una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M y se agitó

la mezcla a temperatura ambiente durante 12 horas. Luego se filtró la zeolita, se lavó minuciosamente con agua destilada y se secó a temperatura ambiente.

5 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 450 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y al mismo tiempo 40 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 17: *Catalizador Co-*BEA (Co/Al 0,50)*

10 Se añadió 1,0 g de zeolita NH_4 -beta con Si/Al 4,5 a 100 ml de una disolución acuosa de CoAc_2 0,05 M y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 12 horas. Se repitió este procedimiento tres veces. Luego se filtró la zeolita, se lavó minuciosamente con agua destilada y se secó a temperatura ambiente.

Posteriormente, se calentó el material hasta 450 °C en una corriente de aire durante 24 horas.

15 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 550 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y al mismo tiempo 40 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 18: *Catalizador Fe-SSZ-13 (Fe/Al 0,1)*

20 Se preparó zeolita Fe-SSZ-13, Si/Al 4,5, Fe/Al 0,1 mediante impregnación con acetilacetona. Se deshidrató una muestra granulada de NH_4 -SSZ-13 (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min). A 1 g de zeolita deshidratada se le añadió una disolución de impregnación que se componía de 0,10 g de FeCl_3 y 1,70 g de AcAc y se dejó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se retiró el exceso de disolución de impregnación mediante filtración. Se calentó la muestra así preparada bajo vacío dinámico tal como sigue: 1 h a 100 °C y luego 3 h a 350 °C (velocidad de calentamiento de 4 °C/min). Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró la muestra y se lavó con agua destilada, luego se secó a temperatura ambiente y se calcinó en aire a 450 °C durante 24 horas.

30 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 250 μmol de metanol por gramo de catalizador y al mismo tiempo ~30 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 19: *Catalizador Fe-SSZ-13 (Fe/Al 0,15)*

35 Se preparó zeolita SSZ-13, Si/Al 5,5 Fe/Al 0,15 mediante impregnación con acetilacetona.

40 Se deshidrató una muestra granulada de NH_4 -SSZ-13 (tamaño de partícula de desde 600 hasta 300 μm) durante 4 horas a 120 °C en una corriente de aire (25 ml/min). A 1 g de zeolita deshidratada se le añadió una disolución de impregnación que se componía de 0,10 g de FeCl_3 y 1,70 g de AcAc y se dejó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se retiró el exceso de disolución de impregnación mediante filtración. Se calentó la muestra así preparada bajo vacío dinámico tal como sigue: 1 h a 100 °C y luego 3 h a 350 °C (velocidad de calentamiento de 4 °C/min). Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró la muestra minuciosamente y se lavó con agua destilada, luego se secó a temperatura ambiente y se calcinó en aire a 450 °C durante 24 horas.

45 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 220 μmol de metanol por gramo de catalizador y al mismo tiempo ~30 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 20: *Catalizador Fe-FER (HI) (Fe/Al 0,28)*

50 Se preparó Fe-ferrierita, Si/Al 9, Fe/Al 0,28 mediante intercambio iónico con disolución acuosa de FeSO_4 . Se cambió dos veces 1 g de muestra durante 12 h con 100 ml de disolución de FeSO_4 0,05 M. Antes de preparar la disolución, se eliminó el oxígeno del agua destilada usada burbujeando con una corriente de nitrógeno durante 1 hora. El intercambio iónico tuvo lugar en un recipiente cerrado y bajo atmósfera de nitrógeno. Luego, se centrifugó la muestra bajo nitrógeno y se secó en una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente.

55 En la prueba de reacción según el ejemplo 1, se obtuvieron 800 μmol de metanol por gramo de catalizador por hora y 50 μmol de una mezcla de formaldehído y dimetil éter por gramo de catalizador por hora.

Ejemplo 21: *Comparación de los catalizadores de la presente invención con el catalizador Cu-FER de la publicación Pappas et al., ChemCatChem 2019, 11, 621-627*

60 Los catalizadores preparados según los ejemplos 8 y 11 de la presente invención se compararon con el catalizador Cu-FER según la publicación anterior. La prueba se realizó según el ejemplo 1. El catalizador Cu-FER de la técnica anterior tenía una razón de Cu con respecto a Al de 0,2, una razón de Si con respecto a Al de 10 y el rendimiento por hora de metanol por gramo de este catalizador fue muy bajo. En comparación, la producción de metanol por ciclo para los catalizadores según la presente invención fue aproximadamente 10 veces mayor y con respecto a la

posibilidad de repetir el ciclo de producción en el caso de la presente invención hasta 4 veces por hora, con respecto al ciclo muy largo de dicha publicación (aproximadamente 18 horas), el procedimiento según la presente invención proporciona una producción de metanol por hora promedio incomparablemente mayor.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador para la producción de metanol a partir de metano, en el que el catalizador comprende una zeolita que tiene al menos el 10 % de átomos de Al en la estructura principal ubicados en pares, estando cada par representado por dos átomos de Al ubicados en un anillo de la zeolita, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, determinándose el número de pares de Al mediante un método basado en un análisis cuantitativo del grado de formación de complejos de Co(II) caracterizado por una combinación de análisis químico, FTIR y espectroscopia UV Vis;
- y que comprende además un catión de metal de transición divalente M, en el que la distancia de dos cationes de metal de transición divalentes adyacentes coordinados en dos posiciones catiónicas adyacentes que forman un centro binuclear está en el intervalo de 6 a 9 Å, determinado usando un modelo DFT basado en difracción de rayos X de la zeolita, en el que M se selecciona del grupo que consiste en Mn, Fe, Co, Ni, y en el que la razón del metal de transición M con respecto a Al está en el intervalo de desde 0,01 hasta 0,5;
- y en el que la razón Si/Al está en el intervalo de desde 2 hasta 9;
- y en el que la zeolita se selecciona del grupo que consiste en ferrierita, zeolita beta y SSZ-13, según la clasificación de Nickel-Strunz.
2. Método para la producción de metanol, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - (i) un catalizador para la producción de metanol a partir de metano se oxida con oxígeno a una temperatura de como máximo 300 °C;
 - en el que el catalizador comprende una zeolita que tiene al menos el 10 % de átomos de Al en la estructura principal ubicados en pares, estando cada par representado por dos átomos de Al ubicados en un anillo de la zeolita, basado en el número total de todos los átomos de aluminio en la zeolita, determinándose el número de pares de Al mediante un método basado en un análisis cuantitativo del grado de formación de complejos de Co(II) caracterizado por una combinación de análisis químico, FTIR y espectroscopia UV Vis;
 - y que contiene un catión de metal de transición M, en el que la distancia de dos cationes de metal de transición divalentes adyacentes coordinados en dos posiciones catiónicas adyacentes que forman un centro binuclear está en el intervalo de 6 a 9 Å, determinado usando el modelo DFT basado en difracción de rayos X de la zeolita, en el que M se selecciona del grupo que consiste en Mn, Fe, Co, Ni,
 - y en el que la razón del metal de transición M con respecto a Al está en el intervalo de desde 0,01 hasta 0,5;
 - y en el que la razón de Si con respecto a Al está en el intervalo de desde 2 hasta 9;
 - y en el que la zeolita se selecciona del grupo que consiste en ferrierita, zeolita beta y SSZ-13, según la clasificación de Nickel-Strunz;
 - (ii) el catalizador oxidado se pone en contacto con metano con el que interactúa para formar metanol a la misma temperatura que en la etapa (i).
3. Método para la producción de metanol según la reivindicación 2, en el que el catalizador se activa antes de la etapa (i) en una corriente de oxígeno, seguido de helio a una temperatura de al menos 450 °C.