



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 321 489**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/124 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

C07C 41/01 (2006.01)

C07C 43/04 (2006.01)

C07C 17/10 (2006.01)

C07C 19/075 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02780880 .7**

(96) Fecha de presentación : **13.06.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1404636**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

(54)

Título: **Proceso integrado para la síntesis de alcoholes y éteres a partir de alcanos.**

(30)

Prioridad: **20.06.2001 US 886078**
11.09.2001 US 951570

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2009

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2009

(73)

Titular/es: **GRT, Inc.**
861 Ward Drive
Santa Barbara, California 93111, US
The Regents of the University of California

(72)

Inventor/es: **Zhou, Xiao, Ping;**
Lorkovic, Ivan, Marc;
Stucky, Galen, D.;
Ford, Peter, C.;
Sherman, Jeffrey, H. y
Grosso, Philip

(74)

Agente: **Izquierdo Faces, José**

ES 2 321 489 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

Proceso integrado para la síntesis de alcoholes y éteres a partir de alcanos.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la síntesis de alcoholes y éteres a partir de alcanos, y más particularmente a un método de fabricación de metanol y éter dimetílico a partir de metano.

10 **Antecedentes de la invención**

Metano ha sido transformado previamente en metanol mediante la halogenación de metano seguida por la hidrólisis del haluro metílico para formar metanol. Por ejemplo, se ha usado cloro gaseoso para clorurar metano a fin de formar metano clorurado, principalmente cloruro metílico, juntamente con otros cloruros, es decir, diclorometano, trichlorometano y tetrachloruro de carbono. Alternativamente, metano ha sido sometido a oxichloruración con oxígeno y ácido clorhídrico para formar los compuestos precedentes. Los metanos clorurados producidos se hidrolizan en la fase de vapor para producir metanol, formaldehído, ácido fórmico y subproductos, incluyendo dióxido de carbono y ácido clorhídrico, en función de la selectividad de cloruración. Ácido clorhídrico se produce en la halogenación de metano por cualquiera de los dos métodos y debe recuperarse, deshidratarse mediante destilación azeotrópica y reciclarse. Corrosión y otros problemas relacionados con la manipulación de cloro y ácido clorhídrico son sustanciales.

La Patente USA Nº 3,172,915 concedida a Borkowski *et al.* se dirige u orienta a un procedimiento para convertir metano en metanol. Borkowski da a conocer la cloruración de metano usando cloruro férrico a altas temperaturas para producir clorometanos y cloruro de hidrógeno. El procedimiento requiere temperaturas en el rango de 220 - 800°C, más preferiblemente 250 - 450°C, y largos tiempos de presencia, por ejemplo, más de una hora. Además, se obstaculiza el procedimiento por la producción de una mezcla de productos de cloruración, por ejemplo, clorometano, diclorometano, trichlorometano y tetrachloruro de carbono, que deben separarse antes de hidrólisis a metanol. Otras desventajas resultan de la energía requerida para secar o desecar el cloruro férrico y de la corrosión y problemas de manipulación inherentes con ácido clorhídrico.

La Patente USA Nº 5,243,098 concedida a Miller da a conocer otro método para convertir metano en metanol. En el caso del procedimiento de Miller la reacción de metano con cloruro cúprico produce clorometano y ácido clorhídrico. Estos productos intermedios se reaccionan luego con vapor y un catalizador, que contiene óxido de magnesio, para producir metanol y cloruro de magnesio, óxido de magnesio se regenera mediante tratamiento del subproducto óxido de magnesio con aire u oxígeno. Cloruro cúprico se regenera mediante tratamiento del subproducto cloruro cuproso con aire y ácido clorhídrico. Aunque estas reacciones avanzan a niveles favorables, es importante el desgaste o roce de los reactivos sólidos, es decir, cúprico y óxido de magnesio. Se necesitan filtros y procedimientos especiales para recuperar y regenerar los reactivos en el tamaño de partículas o granulometría requerido. Miller también aconseja el empleo de bromuro cúprico y zeolita de magnesio como reactivos alternativos. A causa del desgaste por roce de los reactivos, dificultades asociadas con el tratamiento o manipulación de sólidos, y los filtros y procedimientos especiales requeridos para regenerar los reactivos, el procedimiento de Miller se ha evidenciado como insatisfactorio. La Patente USA Nº 5,334,777, también concedida a Miller, da a conocer un procedimiento casi idéntico para convertir etano a etileno glicol.

La Patente USA Nº 5,998,679 concedida a Jorge Miller, da a conocer un procedimiento para convertir alcanos y alquenos a los correspondientes alcoholes y dioles inferiores. En el caso del método de la invención, se produce un halógeno gaseoso (bromo) mediante descomposición de un haluro metálico en un líquido, que tiene un punto de fusión y un punto de ebullición por encima de la temperatura de descomposición del haluro metálico. El líquido preferido es cloruro férrico hidratado fundido, mantenido a una temperatura entre unos 37 - 280°C. El alcano o alqueno inferior se halogena en una reacción de fase gaseosa con el halógeno. El resultante alquil haluro o alquil dihaluro se pone en contacto con un hidróxido metálico preferentemente una solución acuosa de hidróxido férrico, para regenerar el haluro metálico y producir el correspondiente alcohól o diol inferior. Los problemas con este procedimiento incluyen una selectividad de baja monohalogenación y corrosividad de los haluros férricos hidratados, que podrían presentar un problema de contenedor si el procedimiento funciona a 280°C, donde se requieren altas presiones de vapor para mantener la hidratación del haluro férrico. Finalmente, el procedimiento produce una gran cantidad de agua y HCl o HBr, la totalidad de los cuales son difíciles de separar en una gran escala del deseado producto metanol.

La solicitud de la patente internacional publicada WO00/07718, que menciona como inventores a Giuseppe Bellusi, Carlo Perego y Laura Zanibelli, da a conocer un método para convertir directamente metano y oxígeno en metanol con ayuda de un catalizador de haluro metálico / óxido metálico. No es un catalizador en el verdadero sentido de la palabra, sin embargo, porque la reacción implica transferencia de haluro desde un haluro metálico mediante reacción con metano a un óxido metálico diferente, produciendo el haluro metálico y el metanol aguas abajo. Eventualmente el haluro se filtra y el catalizador pierde actividad.

Olah *et al.* (George A. Olah *et al.* J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7097-7105) da a conocer un método para convertir metano en metanol a través de metil haluros (CH₃ Br y CH₃Cl), que luego se hidrolizan para preparar metanol. En el procedimiento, se hidrolizan CH₃Br y CH₃Cl con ayuda de catalizadores con vapor excedente, que genera una mezcla de metanol, agua y HCl o HBr. La separación de metanol (alrededor del 2% en mol) de HCl o HBr y agua a una escala

industrial (2000 toneladas por día) requiere una enorme cantidad de energía y genera una gran cantidad de desechos acuosos de HCl o HBr. El HCl y el HBr acuosos también son muy corrosivos.

Resumen de la invención

La presente invención comprende un procedimiento, en el cual se utilizan bromo o un compuesto que contiene bromo, con un producto intermedio para convertir alcanos en alcoholes, éteres u olefinas mediante reacción con oxígeno o aire. Aunque el procedimiento se puede usar para convertir una variedad de alcanos, incluyendo metano, etano, propano, butano, isobutano, pentanos, hexanos, ciclohexano, etc., en sus respectivos alcoholes, éteres u olefinas, la transformación de metano en metanol y dimetil éter es ilustrativa.

Metano reacciona con bromo con ayuda de un catalizador para formar CH_3Br y HBr. CH_3Br y HBr reaccionan con un óxido metálico para formar una mezcla variable de dimetil éter (DME), agua y metanol, y el bromuro metálico. El óxido metálico y el bromo molecular se regeneran mediante reacción del bromuro metálico con aire y/u oxígeno. El bromo regenerado se recicla para reaccionar con metano mientras que el óxido metálico regenerado se usa para transformar más metil bromuro en metanol y DME, completando el ciclo de reacción.

El procedimiento se puede realizar fácilmente en un reactor ascendente o vertical. Comparado con el procedimiento industrial de dos pasos corriente, en el cual metano y vapor se convierten primeramente en CO y H_2 a 800°C seguido por conversión en metanol con ayuda de un catalizador de Zn-Cu-Al-O en aproximadamente 70 - 150 atmósferas, el procedimiento de la presente invención funciona a presión atmosférica aproximadamente y a temperaturas relativamente bajas, proporcionando de ese modo un procedimiento seguro y eficiente para la producción de metanol.

La presente invención funciona con mezclas sólidas/ gaseosas a presión atmosférica. En el procedimiento, el halaro de hidrógeno es gaseoso, y, por consiguiente, no como corrosivo como cuando acuoso a altas temperaturas. La reacción de Br_2 con un alcano puede alcanzar más que el 90% de selectividad con elevada transformación en alcano-monobromuro. Los productos secundarios principales, alcano dibromuros tales como CH_2Br_2 , se pueden reconvertir en los monobromuros mediante reacción con un alcano con ayuda de otro catalizador. Se producen muy pocos subproductos.

En el procedimiento la mayoría de los átomos de Br se captan en el estado sólido, haciendo menos corrosivo el sistema. Otra ventaja es que no se producen DME y alcohol (CH_3OH) como una mezcla con agua excedente. Al controlar las condiciones de la reacción, se obtiene directamente DME casi puro y/o metanol, de manera que no es necesario separar CH_3OH de agua. Por último, en el caso del presente procedimiento, metano y oxígeno no entran en contacto directo, lo que da por resultado una seguridad mejorada.

Breve descripción del dibujo

Para comprender mejor la presente invención con referencia a la siguiente descripción detallada tomada en relación con el dibujo adjunto, en el que:

La figura 1 es una ilustración esquemática de un método y aparato para sintetizar éteres y/o alcoholes a partir de alcanos, comprendiendo una forma de realización de la invención.

Descripción detallada de la invención

Alcanos (metano, etano, propano, butano, isobutano, pentanos, hexanos, ciclohexano, etc.) reaccionan con bromo molecular con ayuda de un catalizador de óxido metálico seleccionado de todos los posibles compuestos de óxido metálico y mezclas de éstos para formar alquilbromuros. Para CH_4 (aunque el procedimiento también se podría aplicar a alcanos más altos), el procedimiento de la presente invención puede convertir más del 50% de CH_4 en CH_3Br y HBr, con selectividad más alta que el 90%. La mayor parte del subproducto es CH_2Br_2 (con cantidades de trazas de CHBr_3 y CBr_4 (+ 2 Hbr), que se pueden reconvertir catalíticamente en CH_3Br mediante reacción de CH_2Br_2 con CH_4 .

Se proveen un método y aparato para sintetizar alcoholes y éteres a partir de alcanos, que usan bromo, comprendiendo una primera forma de realización de la invención. En el funcionamiento del método y aparato, se recibe bromo de una fuente adecuada a través de una primera línea y se dirige a un contenedor de almacenamiento del bromo. Por ejemplo, bromo se fabrica fácilmente a partir de bromuro, que es susceptible de pronta disposición a base de agua del mar.

Como es bien conocido, el bromo es un líquido a temperatura ambiente. Bromo líquido procedente del contenedor de almacenamiento se dirige a través de una segunda línea a un vaporizador, nebulizador o pulverizador de bromo, en el cual el bromo se transforma de la fase líquida a la fase gaseosa. Desde el vaporizador el bromo gaseoso se dirige a través de una tercera línea a un reactor.

Metano procedente de una fuente apropiada se dirige al reactor, que contiene un catalizador de bromación, a través de una cuarta línea. Dentro del reactor se mezclan entre sí el metano y el bromo gaseoso y se eleva la temperatura de la mezcla a entre 20°C y 600°C , convirtiendo de este modo el metano y el bromo a metilbromuro (CH_3Br) y bromuro de hidrógeno (HBr).

ES 2 321 489 T3

Desde el reactor, el CH_3Br , el HBr , algún metano no reaccionado y subproductos CH_2Br_2 , CHBr_3 y CBr_4 se dirigen a un primer condensador. Los subproductos CH_2Br_2 , CHBr_3 CBr_4 ahora en el estado líquido, se envían a un primer convertidor con metano procedente de la cuarta línea. En el primer convertidor, el metano reacciona con los subproductos CH_2Br_2 , CHBr_3 y, CBr_4 para formar CH_3Br . El recién formado CH_3Br y algunos CH_2Br_2 , CHBr_3 , CBr_4 no reaccionado y/o metano se envían al primer condensador. Desde el primer condensador, el metano en fase gaseosa, HBr y CH_3Br se envían a un segundo convertidor. En el segundo convertidor HBr y CH_3Br reaccionan con óxido metálico para formar CH_3OCH_3 , CH_3OH y H_2O , que se envían a un primer separador junto con metano no reaccionado y CH_3Br . En el primer separador, metanol y éter dimetílico se separan como productos. CH_3Br se reenvía al segundo convertidor. Metano se reenvía al reactor de bromación. En el segundo convertidor, el óxido metálico original se ha transformado en bromuro metálico después de la reacción. El bromuro metálico se envía a un tercer convertidor para reaccionar con oxígeno (procedente de la fuente) a fin de regenerar bromo y óxido metálico. El óxido metálico regenerado se reenvía al segundo convertidor, mientras que el bromo y el oxígeno no-reaccionado se envían a un segundo condensador, y luego a un segundo separador. El bromo líquido se envía al contenedor de almacenamiento, mientras que el oxígeno se envía al tercer convertidor.

También se provee un método y aparato para sintetizar alcoholes y éteres a partir de alcanos, que comprenden una segunda forma de realización de la invención. Metano y bromo se dirigen a un vaporizador calentado, donde se calientan para formar una mezcla gaseosa. La mezcla gaseosa se pasa a un reactor de bromación, que contiene un catalizador de bromación si se desea. Después de la reacción, la mezcla se envía al condensador. La fase líquida contiene subproductos CH_2Br_2 , CHBr_3 , y CBr_4 , mientras que la fase gaseosa contiene bromometano, HBr , y metano no-reaccionado.

El líquido de los subproductos CH_2Br_2 , CHBr_3 , y CBr_4 se envía a un primer convertidor donde reaccionan con el metano para formar bromometano. Después de la reacción la mezcla se envía al condensador, donde algunos subproductos remanentes se pueden ciclar una vez más al reactor de bromación.

La mezcla de fase gaseosa procedente del condensador se pasa a través de un segundo convertidor, donde HBr reacciona con óxido metálico para formar bromuro metálico y agua. El bromuro metálico se envía a un regenerador para regenerar óxido metálico. Desde el segundo convertidor, se separan el agua, bromometano y metano. El metano se recicla al primer convertidor y al vaporizador. El bromometano se envía a un primer reactor. El agua se envía a un segundo reactor.

En el primer reactor, el bromometano reacciona con el óxido metálico para generar dimetil éter (DME) y bromuro metálico. El bromuro metálico se envía al regenerador. La mezcla de bromometano y DME procedente del primer reactor se envía a un primer separador. Bromometano procedente del primer separador se recicla al primer reactor, mientras que DME se obtiene como un producto o se dirige al segundo reactor.

En el segundo reactor, DME reacciona con agua, por ejemplo, procedente del primer separador, con ayuda de un catalizador adecuado para formar metanol.

En el regenerador, bromuro metálico procedente del segundo convertidor y el primer reactor reacciona con aire u oxígeno para regenerar óxido metálico y bromo. Después de la regeneración, el óxido metálico se envía al segundo convertidor y al primer reactor, mientras que el bromo se envía al vaporizador. Si se usa aire como la fuente de oxígeno, se puede purgar continuamente nitrógeno del sistema a través de un segundo separador.

En la figura 1 se ilustran un método y aparato 120 para transformar metano en dimetil éter y/o metanol, comprendiendo una tercera forma de realización de la invención. El bromo líquido se almacena en un contenedor de almacenamiento del bromo una 122 y se dirige desde éste a través de una línea 124 hasta un vaporizador de bromo 126. Desde el vaporizador de bromo 126 el vapor de bromo pasa a través de una línea 128 a un reactor primario 130, el cual también recibe metano procedente de una fuente apropiada a través de una línea 132.

Dentro del reactor primario 130, el bromo y el metano reaccionan con ayuda de un catalizador sólido, si se desea, para formar CH_3Br , CH_2Br_2 , CHBr_3 CBr_4 y HBr . Los productos de reacción juntamente con algún metano no reaccionado se dirigen a un separador condensador 134 a través de una línea 136. El separador condensador 134 dirige CH_3Br , CH_2Br_2 , CHBr_3 y CBr_4 a un aparato de separación (destilación) 138 a través de una línea 140. El aparato de separación (destilación) 138 dirige CH_2Br_2 , CHBr_3 y CBr_4 a un reactor secundario 142 a través de una línea 144. El reactor secundario 142 también recibe metano procedente de una fuente adecuada a través de una línea 146.

El reactor secundario 142 convierte el CH_2Br_2 , CHBr_3 y CBr_4 recibidos a través de la línea 144 en CH_3Br , CH_3Br y metano excedente se dirigen desde el reactor secundario 142 a la línea 136 a través de una línea 148.

El separador condensador 134 también dirige CH_4 y HBr a un convertidor de HBr 150 a través de una línea 152. El convertidor de HBr 150 está relleno con un óxido metálico. Dentro del convertidor de HBr 150 el óxido metálico y el HBr reaccionan para formar bromuro metálico y agua. El agua y el metano no reaccionado se dirigen desde el convertidor de HBr 150 a un separador condensador 154 a través de una línea 156. El agua se recupera del separador condensador 154 a través de una salida 158, mientras que el metano no reaccionado se dirige a través de una línea 160 a un ventilador 162 y desde éste último a través de una línea 164 a la línea 132.

ES 2 321 489 T3

El bromuro metálico formado durante el funcionamiento del convertidor de HBr 150 se dirige a un convertidor (regenerador) de bromuro en óxido 166 a través de una línea 168. El convertidor de bromuro en óxido 166 recibe aire u oxígeno a través de una línea 170 y funciona para convertir el bromuro metálico en óxido metálico. El óxido metálico se devuelve al convertidor de HBr 150 a través de una línea 172.

El funcionamiento del convertidor de bromuro en óxido 166 también produce bromo. El bromo y el aire excedente u oxígeno se dirigen a través de una línea 174 a un soplante o ventilador 176, y desde éste último a un separador condensador 178. El funcionamiento del separador condensador 178 produce bromo líquido, que se dirige al contenedor de almacenamiento del bromo 122 a través de una línea 180. El aire excedente y/o el oxígeno se recuperan del separador condensador 178 a través de una salida 182 y se dirigen desde ésta a través de un soplante o ventilador 184 y una línea 186 a la línea 170.

El aparato de separación (destilación) 138 dirige CH_3Br a un convertidor de óxido en bromuro 188 a través de una línea 190. El convertidor de óxido en bromuro 188 se rellena con un óxido metálico, el cual podría ser el mismo óxido metálico que se utiliza en el funcionamiento del convertidor de HBr 150. El funcionamiento del convertidor de óxido en bromuro 188 produce dimetil éter, que juntamente con bromometano no reaccionado se dirige a través de una línea 192, un compresor 194 y una línea 196 a un separador condensador 198. Del separador condensador 198 se podría recuperar dimetil éter como un producto final en una salida 200. El bromometano se reenvía al convertidor 188. Con carácter alternativo, el dimetil éter se podría dirigir a un reactor de metanol 202, el cual recibe agua a través de una entrada 204. El dimetil éter y el agua reaccionan en el reactor de metilo 202 para formar metanol, que se recupera en una salida 206.

El funcionamiento del convertidor de óxido en bromuro 188 transforma el óxido metálico contenido en éste en bromuro metálico, que se dirige al convertidor de bromuro en óxido 166 a través de una línea 208. El funcionamiento del convertidor de bromuro en óxido 166 transforma el bromuro metálico en el óxido metálico original, el cual se devuelve al convertidor de óxido a bromuro 188 a través de una línea 210.

Ejemplos

Reacción 1

Preparación de catalizador

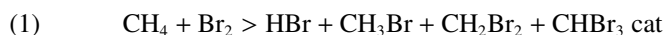
Nb_2O_5 (0,8000 g) se mezcló con 0,500 ml 96(W) % de H_2SO_4 , luego la mezcla se calentó a 110°C durante 4 horas. La temperatura se incrementó a 500°C dentro de 6 horas y se mantuvo a 500°C durante 4 horas. Se consiguió el catalizador C1.

Verificación

Condiciones de reacción

El catalizador se testó con un flujo de metano de 1,5 ml/minuto y flujo de Br_2 de 0,07 ml/hora. La temperatura de reacción fue de 400°C . La reacción se efectuó en un sistema micro-reactor. Después de 6 horas de reacción continua, se analizó el efluente de reacción mediante un GC/MS. Se consiguió una conversión de metano del 24% (mol) con el 95% de CH_3Br .

Resumiendo el procedimiento total en la reacción 1:



Reacción 2

Preparación de óxido metálico

Preparación de solución de Zr

Se disolvió $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (70 (w) % en isopropanol, 112,6 ml) en ácido acético (275 ml) bajo agitación. Después de la agitación durante 10 minutos, se diluyó la solución en agua para hacer un volumen total de 500 ml. Se logró una solución con una concentración de Zr de 0,5 M.

Preparación de M1

Una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 M, 7,200 ml) se añadió a BaBr_2 (0,5 M, 0,800 ml). Se obtuvo una solución clara. A esta solución se añadió bajo agitación una solución de Zr (0,5 M) como preparada más arriba. Después de la agitación unos pocos segundos, se consiguió un gel. Se secó el gel a 110°C durante 4 horas, luego se calentó a 500°C dentro de 6

ES 2 321 489 T3

horas y se mantuvo a 500°C durante 4 horas. Se obtuvo M1. La mezcla de óxido metálico se testó en un flujo de CH₃Br de 1,0 ml/minuto a 230°C. En la primera media hora, la conversión media del CH₃Br es del 65%, y la selectividad media del dimetil éter es del 90,5%.

Preparación de catalizador

Se mezcló ZrO₂ (2,0000 g) con H₂SO₄ (3,000 ml, 96 (w) %), luego la mezcla se calentó a 110°C durante 4 horas. La temperatura se incrementó a 500°C dentro de 6 horas y se mantuvo a 500°C durante 4 horas. Se obtuvo el catalizador C2.

Preparación de M2

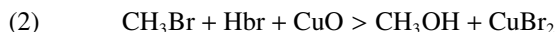
Se añadió una solución de Cu(NO₃)₂ (0,5 M, 40,000 ml) a una solución de Zr (0,5 M, 30,000 ml como preparado más arriba). Después de agitar unos pocos segundos, se obtiene un gel. Se desecó el gel a 110°C durante 4 horas, luego de calentó hasta 500°C dentro de 6 horas y se calcinó a 500°C durante 4 horas. Se obtuvo M2.

Verificación

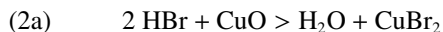
El catalizador C2 (2,0000 g) se cargó en el primer reactor (R1). Un purgador o trampa se cargó 2,0000 g M2 en la forma de óxido. También se cargó un segundo reactor (R2) con M2 en la forma de óxido (0,8500 g).

Los reactivos metano y bromo se alimentaron en el primer reactor (flujo de metano de 1,5 ml/minuto flujo de Br₂ de 0,07 ml/hora). La temperatura de reacción fue de 390°C. Después de la reacción en R1 (estabilizado mediante reacción continua durante más de 8 horas), los productos generados en R1 se pasaron a través de la trampa o purgador y se retiró el HBr. A continuación de la remoción de HBr, se logró una mezcla de metano y CH₃Br (que contiene 20% mol de CH₃Br). Esta mezcla gaseosa se alimentó directamente a R2 a 220°C. En la primera hora entera, se obtuvo una conversión media de CH₃Br del 91% con una selectividad media de dimetil éter del 75%.

Resumiendo el procedimiento total en la reacción 2:



Posibles variaciones de la reacción 2:



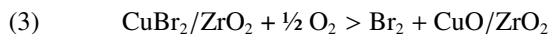
(reacción que ocurre en el purgador)



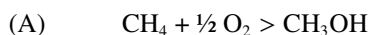
Reacción 3

El CuBr₂/ZrO₂ sólido se transfiere del reactor 2 al reactor 3 y se trata con O₂ a 300°C para producir Br₂ y CuO/ZrO₂ en 100% de rendimiento y transformación. Esta reacción podría funcionar a una velocidad espacial de 100 h⁻¹.

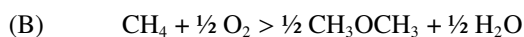
Resumiendo el procedimiento total en la reacción 3:



Total:



Posible variación



Por consiguiente, se entenderá que el método de la presente invención funciona sobre una base continua o discontinua para convertir alcanos en alcoholes y éteres. El método de la presente invención funciona a temperaturas relativamente bajas y a bajas o pequeñas presiones y, por consiguiente, es económico para fabricación y uso. El bromo, que se utiliza en el método de la presente invención, se recicla continuamente. El catalizador de óxido metálico, que se utiliza en el procedimiento, se enfría o renueva continuamente.

ES 2 321 489 T3

Aunque se han ilustrado en el dibujo anexo y descrito en la precedente Descripción Detallada unas formas de realización de la invención preferidas, se sobreentenderá que la invención no se limita a las formas de realización dadas a conocer, sino que es susceptible de numerosas transposiciones, modificaciones y sustituciones de partes y elementos sin salirse del ámbito de la invención.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para sintetizar alcoholes y/o éteres a partir de alcanos, el cual comprende:

proveer una cantidad de un alcano seleccionado del grupo que incluye metano, etano, propano, butano e isobutano;
proveer una cantidad de bromo;

mezclar el alcano y el bromo y de este modo formar un bromuro de alquilo y bromuro de hidrógeno;

dirigir el bromuro de hidrógeno en contacto con un óxido metálico y de este modo formar un bromuro metálico y agua;

convertir el bromuro metálico procedente de la reacción bromuro de hidrógeno-óxido metálico para formar el óxido metálico original;

dirigir separadamente el bromuro de alquilo en contacto con un óxido metálico y, de este modo, formar alcohol y/o éter y un bromuro metálico;

convertir el bromuro metálico procedente de la reacción bromuro de alquilo-óxido metálico para formar el óxido metálico original y bromo;

reciclar el óxido metálico; y

reciclar el bromo.

2. El método según la reivindicación 1, en el cual se realiza el paso o etapa de mezclar el alcano y el bromo en una relación molar de alcano a bromo de 1:10 a 100:1.

3. El método según la reivindicación 1, en el cual se realiza el paso o etapa de mezclar el alcano y el bromo a una temperatura comprendida entre 20°C y 600°C.

4. El método según la reivindicación 1, en el cual se realiza el paso o etapa de mezclar el alcano y el bromo a una presión comprendida entre 0,1 y 200 atm.

5. El método según la reivindicación 1, en el cual se realizan de manera continua el paso o etapa de reaccionar el alcano con el bromo para formar el bromuro de alquilo y el bromuro de hidrógeno con el óxido metálico y el paso o etapa de contactar el bromuro de alquilo con óxidos metálicos.

6. El método según la reivindicación 1, en el cual se realizan en una reacción discontinua o por lotes el paso o etapa de reaccionar el alcano con el bromo para formar el bromuro de alquilo y el bromuro de hidrógeno y el paso o etapa de poner en contacto el bromuro de alquilo con el óxido metálico.

7. El método según la reivindicación 1, en el cual se realizan de manera continua el paso o etapa de convertir el bromuro metálico para formar el óxido metálico original y el bromo, el paso o etapa de reciclar el óxido metálico, y el paso de reciclar el bromuro.

8. El método según la reivindicación 1, en el cual se realizan dentro de una reacción continua el paso o etapa de convertir el bromuro metálico para formar el óxido metálico original y el bromo, el paso o etapa de reciclar el óxido metálico, y el paso o etapa de reciclar el bromo.

9. El método según la reivindicación 1, en el cual el bromuro de alquilo y el bromuro de hidrógeno se dirigen separadamente en contacto con el mismo óxido metálico.

10. El método según la reivindicación 1, en el cual el bromuro de alquilo y el bromuro de hidrógeno se dirigen separadamente en contacto con óxidos metálicos diferentes.

11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para convertir metano en metanol, en el cual:

el alcano es metano;

el bromuro de metilo, proporcionado mediante la mezcla del metano y del bromo, se dirige en contacto con un óxido metálico, formando de este modo metanol y un bromuro metálico;

el bromuro metálico, que resulta de la reacción bromuro de metilo-óxido metálico, se convierte para formar el óxido metálico original y el bromo; y

ES 2 321 489 T3

el bromuro de hidrógeno se dirige separadamente en contacto con un óxido metálico para formar agua y un bromuro metálico.

12. El método según la reivindicación 11, en el cual el paso o etapa de mezclar el metano y el bromo se realiza en una relación de metanol a bromo de 1:1 a 10:1 (en moles).

13. El procedimiento según la reivindicación 11, en el cual el paso o etapa de mezclar el tuétano y el bromo se realiza en una relación de metano a bromo de 1:1 a 5:1 (en moles).

14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para sintetizar éteres a partir de alcanos, en el cual:

el bromuro de alquilo, proporcionado mediante la mezcla del alcano y el bromo se dirige en contacto con un óxido metálico, formando de este modo un éter y un bromuro metálico;

el bromuro metálico procedente de la reacción bromuro de alquilo-óxido metálico se convierte para formar óxido metálico y bromo; y

el bromuro de hidrógeno se dirige separadamente en contacto con un óxido metálico para formar agua y un bromuro metálico.

15. El método según la reivindicación 14, en el cual se realiza el paso o etapa de mezclar el alcano y el bromo en una relación molar de alcano a bromo comprendida entre 1:5 y 50:1.

16. El método según la reivindicación 14, en el cual se realiza el paso o etapa de mezclar el alcano y el bromo en una relación molar de alcano a bromo comprendida entre 1:2 y 10:1.

17. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 7 para convertir metano en éter dimetílico, en el cual:

el alcano es metano;

el bromuro de hidrógeno, formado mediante la mezcla del metano y bromo, se atrapa o captura haciéndolo reaccionar con un óxido metálico; y

el bromuro de metilo, formado mediante la mezcla de metano y bromo, se dirige en contacto con un óxido metálico, formando de este modo éter dimetílico y un bromuro metálico.

18. El método según la reivindicación 17, en el cual se realiza el paso o etapa de mezclar el metano y el bromo en una relación molar de metano a bromo comprendida entre 1:5 y 50:1.

19. El método según la reivindicación 17, en el cual se realiza el paso o etapa de mezclar el metano y el bromo en una relación molar de metano a bromo comprendida entre 1:2 y 10:1.

20. El método según la reivindicación 17, en el cual el paso o etapa de captación o atrapado del bromuro de hidrógeno mediante su reacción con óxido metálico produce agua y bromuro metálico.

21. El método según la reivindicación 20, en el cual el óxido metálico que reacciona con el bromuro de metilo y el óxido metálico que reacciona con el bromuro de hidrógeno, son el mismo óxido metálico.

22. El método según la reivindicación 20, en el cual el óxido metálico que reacciona con el bromuro de metilo y los óxidos metálicos que reaccionan con el bromuro de hidrógeno, son óxidos metálicos diferentes.

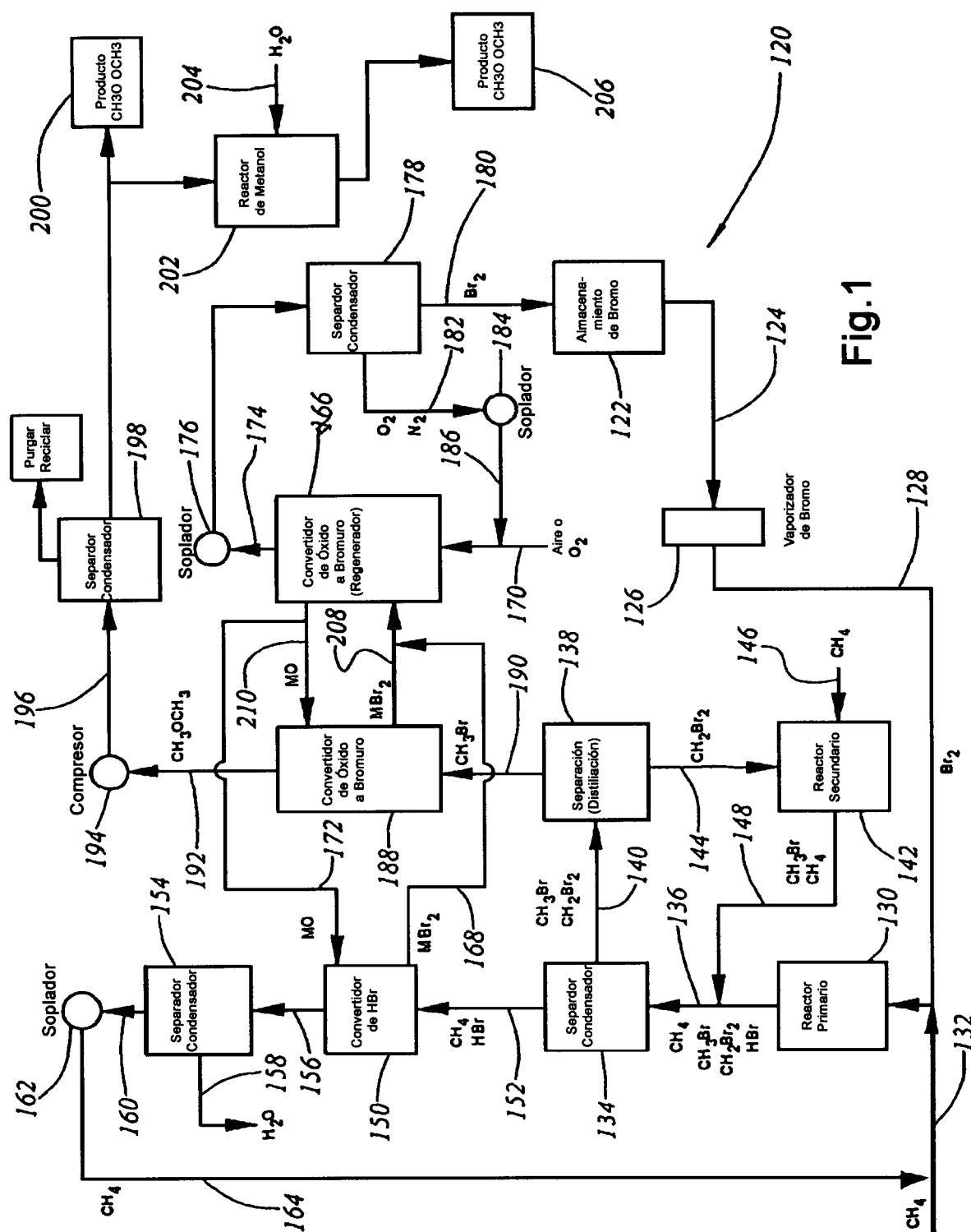


Fig. 1