

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 022**

51 Int. Cl.:

C07C 2/82 (2006.01)

C07C 2/78 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 9/06 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2021** **E 21171121 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2023** **EP 4082996**

54 Título: **Acoplamiento oxidativo no catalítico de metano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2024

73 Titular/es:

TOTALENERGIES ONETECH (100.0%)
La Défense 6, 2 Place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

OBRADOVIC, ANA;
VERMEIREN, WALTER;
THILLE, CHRISTOPHE y
DATH, JEAN-PIERRE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 965 022 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

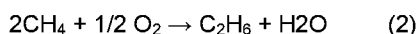
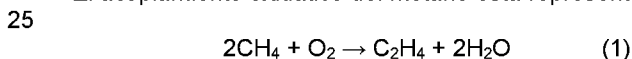
Acoplamiento oxidativo no catalítico de metano

- 5 La invención se refiere a procesos para la producción de hidrocarburos C₂+ a partir de metano (CH₄) y oxígeno (O₂) que implica un acoplamiento oxidativo de la reacción de metano.

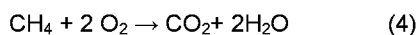
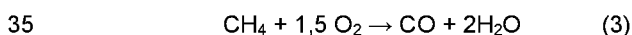
10 El acoplamiento oxidativo de metano (AOM) es una ruta alternativa para la producción de etileno y propileno que actualmente se obtienen mediante craqueo con vapor de hidrocarburos superiores. No obstante, aparte de una alternativa, el AOM también podría ser una ruta adicional para el craqueo con vapor, teniendo en cuenta que el metano (CH₄) es un subproducto del craqueo con vapor y normalmente se quema como combustible para calentar los mismos craqueadores con vapor. Con la tendencia a sustituir la forma tradicional de calefacción por calefacción eléctrica, podría ser interesante que el CH₄ producido en unidades de craqueo con vapor se utilice posteriormente en una unidad de AOM.

15 El metano se puede utilizar para producir etano y/o etileno mediante el acoplamiento oxidativo de la reacción de metano (AOM). Si bien se ha dedicado una extensa investigación y desarrollo a esta reacción, la reacción sigue siendo en gran medida ineficiente a escala comercial. Uno de los desafíos clave es la alta temperatura de reacción (normalmente superior a 750 °C) necesaria para que la reacción continúe. La necesidad de una temperatura tan alta se debe a la fuerza del enlace (energía de disociación del enlace) de los enlaces tetraédricos C-H en el metano, que es de 104 kcal por mol (kcal/mol). Esta fuerza del enlace C-H hace que el metano sea menos reactivo y difícil de experimentar una conversión oxidativa para formar etileno.

20 El acoplamiento oxidativo del metano está representado por las siguientes ecuaciones:



30 La conversión oxidativa de metano a etileno o etano es exotérmica con $\Delta H = -67,4$ kcal/mol para la ecuación (1) y $\Delta H = -84,6$ kcal/mol para la ecuación (2). El exceso de calor producido a partir de estas reacciones puede impulsar la conversión de metano en monóxido de carbono y dióxido de carbono en lugar del producto hidrocarbonado C₂ deseado:



40 De hecho, para la ecuación (3) $\Delta H = -82,8$ kcal/mol; y para la ecuación (4) $\Delta H = -95,9$ kcal/mol.

Cabe señalar que los calores de reacción para las ecuaciones anteriores se dan por mol de oxígeno consumido.

45 El exceso de calor de las reacciones de las ecuaciones (3) y (4) exacerba aún más esta situación, reduciendo así sustancialmente la selectividad hacia el etileno en comparación con la producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

El documento WO2018146591A1 desvela un método para realizar un acoplamiento oxidativo de una reacción de metano para producir hidrocarburos C₂+, comprendiendo el método:

- 50 a. precalentar una corriente de alimentación gaseosa a una temperatura de al menos 400 °C, en donde la corriente de alimentación gaseosa comprende metano (CH₄) y oxígeno (O₂) que tiene una relación molar CH₄:O₂ inicial;
 b. introducir la corriente de alimentación gaseosa precalentada a un reactor adiabático, en donde el reactor adiabático incluye un lecho catalítico que comprende un acoplamiento oxidativo de catalizador de metano;
 55 c. encender el acoplamiento oxidativo de la reacción del metano; y
 d. después de encender el acoplamiento oxidativo de la reacción de metano, reducir progresivamente tanto la temperatura como la relación molar CH₄:O₂ de la corriente de alimentación gaseosa introducida en el reactor adiabático a una temperatura de entrada operativa de 10 °C a 350 °C y una relación molar CH₄:O₂ final de 9:1 a 3:1 durante un período de arranque tal que, a la temperatura de entrada operativa, el acoplamiento oxidativo de la reacción del metano permanece encendido y el reactor se encuentra en un estado autotérmico.

60 Este proceso es interesante pero muestra la desventaja de implicar el uso de catalizadores para realizar la reacción de AOM. El uso de catalizadores incrementa los costes e implica un problema de seguridad durante el mantenimiento de los reactores. Además, la selectividad hacia el etileno es aproximadamente del 25 % o menos y la selectividad hacia el CO₂ es bastante alta, aproximadamente del 30 al 50 %. Es necesario encontrar una solución para reducir la selectividad hacia el CO₂ de la reacción de AOM así como para mejorar la selectividad del etileno.

El documento WO2018144370A1 desvela un proceso para producir etileno y gas de síntesis que comprende hacer reaccionar, a través del AOM, una primera mezcla de reactivos (CH_4 y O_2) en una primera zona de reacción que comprende un catalizador de AOM para producir una primera mezcla de productos que comprende etileno, etano, hidrógeno, CO_2 , CO y metano sin reaccionar; introducir una segunda mezcla de reactivos que comprende la primera mezcla de productos en una segunda zona de reacción excluyendo el catalizador para producir una segunda mezcla de productos que comprende etileno, etano, hidrógeno, CO , CO_2 , y metano sin reaccionar, en donde un reactor común comprende tanto la primera como la segunda zona de reacción, en donde el etano de la segunda mezcla de reactivos se somete a craqueo a etileno, en donde el CO_2 de la segunda mezcla de reactivos se somete a hidrogenación a CO , y en donde una cantidad de etileno en la segunda mezcla de productos es mayor que en la primera mezcla de productos; recuperar una corriente de metano, una corriente de etano, una corriente de CO_2 , una corriente de etileno y una corriente de gas de síntesis (CO y H_2) de la segunda mezcla de productos; y reciclar la corriente de etano y la corriente de dióxido de carbono a la segunda zona de reacción. Este proceso es interesante pero aún implica el uso de catalizadores.

El documento EP0302665 desvela un producto de hidrocarburo C_2 y superior que incluye etileno que se producirá a partir de una materia prima de hidrocarburo parafínico gaseoso que contiene metano mediante un proceso que comprende calentar la materia prima mezclada con oxígeno en una cantidad de al menos 5 % molar bajo presión elevada en una zona de precalentamiento a una temperatura suficiente para provocar una reacción espontánea, efectuándose el precalentamiento y la mezcla de una manera tal que (i) se evite un consumo sustancial de oxígeno, y (ii) se evite un "retroceso" de la reacción para formar una llama de difusión en el punto de mezcla gaseosa, y después en una zona de reacción permitiendo que la mezcla de materia prima reaccione espontáneamente. El proceso es interesante ya que no implica el uso de catalizadores. No obstante, implica una presión alta superior a 20 bar (es decir, superior a 2,0 MPa). Los ejemplos muestran una selectividad hacia el CO_2 de como máximo aproximadamente el 15 % y una selectividad hacia el etileno de como máximo el 25 %. Todavía es necesario mejorar la situación.

La presente divulgación tiene como objetivo proporcionar una solución a uno o más de los problemas encontrados en la técnica anterior. En particular, la presente divulgación tiene como objetivo proporcionar un proceso que implica una reacción de AOM con un equilibrio mejorado de selectividad hacia el etileno y hacia el CO_2 , es decir, en donde la selectividad hacia el etileno es alta y al mismo tiempo, la selectividad hacia el CO_2 es baja. La presente divulgación tiene como objetivo proporcionar un proceso que implica una reacción de AOM con un equilibrio mejorado de selectividad hacia el etileno y hacia el CO_2 , que sea rentable.

Sumario de la divulgación

Una o más de las necesidades anteriores pueden satisfacerse mediante el proceso según la presente divulgación, en donde se realiza un acoplamiento oxidativo de una reacción de metano sin catalizador y en un reactor tubular encapsulado a contracorriente.

De acuerdo con un primer aspecto, la divulgación proporciona un proceso para una reacción de acoplamiento oxidativo no catalítico de metano notable en el sentido de que el proceso comprende:

- una etapa de proporcionar un reactor tubular encapsulado a contracorriente que comprende al menos dos tubos que definen una parte tubular y una parte de carcasa que rodea la parte tubular y al menos una entrada para alimentar una corriente de alimentación gaseosa y al menos una salida para descargar una corriente de producto;
- una etapa de proporcionar una corriente de alimentación gaseosa que comprende una mezcla gaseosa de metano (CH_4) y oxígeno (O_2) en una relación molar definida y precalentada a una temperatura de entrada operativa definida;
- una etapa de alimentación de la corriente de alimentación gaseosa al menos en la parte tubular o al menos en la parte de carcasa del reactor tubular encapsulado a contracorriente;
- una etapa de recuperación de una corriente de producto.

Se ha descubierto que era posible y ventajoso combinar el precalentamiento de la alimentación y la reacción en un recipiente del reactor, empleando el calor generado durante el AOM exotérmico. El reactor utilizado es un reactor tubular encapsulado a contracorriente. Una vez que se ha iniciado la reacción, el calor producido por la reacción de AOM se usa para precalentar la alimentación del reactor desde la temperatura de entrada hasta una temperatura suficiente para realizar la reacción de AOM no catalítica.

Una de las ventajas de esta disposición es que hay un intercambio de calor entre el tubo y la carcasa en el momento en que la mezcla de gases ingresa al reactor. El intercambio de calor procedente del calor generado por la reacción da como resultado un tiempo de residencia más corto en el reactor necesario para una conversión de O_2 del 100 %. Además, se descubrió que dicho proceso no catalítico en donde la corriente de alimentación gaseosa se precalienta mediante transferencia de calor para la mezcla de reacción permite un aumento de la selectividad hacia el etileno (es decir, los ejemplos muestran una selectividad hacia el etileno superior al 35 %), mientras que, al mismo tiempo, la selectividad hacia el CO_2 se mantiene baja (es decir, los ejemplos muestran una selectividad hacia el CO_2 por debajo del 10 %).

El proceso también es ventajoso ya que la presión y temperatura operativas pueden ser bajas. El proceso de la divulgación con una reacción de AOM no catalítica es ventajoso por su bajo costo y fácil operación, alta selectividad hacia productos valiosos que contienen carbono (CO , C_2H_4 y C_2H_6), y baja cantidad de CO_2 en la corriente de producto. El hecho de que el reactor opere sin catalizador aumenta la disponibilidad de la planta ya que no hay pérdidas de producción por la desactivación del catalizador con el tiempo. Asimismo, las operaciones de mantenimiento de un reactor sin catalizador son más seguras (no hay riesgos para la salud causados por la exposición de los operadores al polvo del catalizador) y más rápidas.

Se prefiere que la dimensión del reactor y el flujo de la corriente de alimentación gaseosa se seleccionen para que tenga un régimen de flujo turbulento dentro del reactor.

La parte tubular puede comprender un solo tubo o puede comprender un conjunto de dos o más tubos.

En una primera realización, el reactor tubular encapsulado a contracorriente comprende dos entradas y dos salidas y el proceso comprende dividir la corriente de alimentación gaseosa en dos porciones que definen una primera porción de corriente de alimentación gaseosa y una segunda porción de corriente de alimentación gaseosa, y una etapa de alimentar la primera porción de corriente de alimentación gaseosa en la parte tubular del reactor tubular encapsulado a contracorriente usando una entrada y la segunda porción de corriente de alimentación gaseosa en la parte de carcasa del reactor tubular encapsulado a contracorriente usando la otra entrada en la que fluye la segunda porción de corriente de alimentación gaseosa a contracorriente con respecto a la dirección de flujo de la primera porción de corriente de alimentación gaseosa. En dicha realización, como se ilustra en la figura 1, la alimentación del reactor se divide en dos partes y avanza a contracorriente en dos tubos, donde el precalentamiento de la alimentación y la reacción de AOM ocurren tanto en la parte tubular como en la parte de la carcasa del reactor.

En una segunda realización, el reactor tubular encapsulado a contracorriente comprende una entrada y una salida y el proceso comprende una etapa de alimentar la corriente de alimentación gaseosa en la parte tubular del reactor tubular encapsulado a contracorriente usando la entrada; en donde una mezcla de reacción sale de la parte tubular y continúa fluyendo hacia la parte de carcasa en una dirección de flujo relativa a contracorriente de la corriente de alimentación gaseosa en la parte tubular. En dicha realización, como se ilustra en la figura 2, la alimentación del reactor se alimenta únicamente en la parte tubular del conjunto de tubos; la mezcla de reacción, en este caso, continúa fluyendo desde el lado tubular al lado anular del reactor.

En una tercera realización, el reactor tubular encapsulado a contracorriente comprende una entrada y una salida y el proceso comprende una etapa de alimentar la corriente de alimentación gaseosa en la parte de carcasa del reactor tubular encapsulado a contracorriente usando la entrada; en donde una mezcla de reacción sale de la parte de carcasa y continúa fluyendo hacia la parte tubular en una dirección de flujo relativa a contracorriente de la corriente de alimentación gaseosa en la parte de carcasa.

Cualquiera que sea la realización seleccionada, se pueden utilizar las siguientes características para definir el proceso de la divulgación.

Se prefiere que el proceso comprenda además una etapa de puesta en marcha para iniciar el acoplamiento oxidativo no catalítico de la reacción de metano; en donde la etapa de puesta en marcha comprende proporcionar una corriente de alimentación gaseosa que comprende una mezcla de gases de metano (CH_4) y oxígeno (O_2) en una relación molar inicial de al menos 25,0 en donde la corriente de alimentación gaseosa se precalienta hasta una temperatura de entrada inicial de al menos 650 °C; con preferencia, de al menos el 750 °C.

Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar inicial de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 25,0 y 150,0; preferentemente entre 27,0 y 100,0; más preferentemente entre 29,0 y 80,0 e incluso más preferentemente, entre 30,0 y 60,0.

Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la corriente de alimentación gaseosa se precalienta hasta una temperatura de entrada inicial que oscila entre 650 y 1200 °C; preferentemente entre 700 y 1100 °C; más preferentemente entre 750 y 1100 °C o entre 750 y 1050 °C e incluso más preferentemente, entre 800 y 1000 °C.

Por ejemplo, el proceso comprende precalentar la corriente de alimentación gaseosa hasta una temperatura de entrada operativa de al menos 10 °C; preferentemente a una temperatura de entrada operativa de al menos 40 °C.

Por ejemplo, el proceso comprende precalentar la corriente de alimentación gaseosa hasta una temperatura de entrada operativa que oscila entre 30 y 550 °C; por ejemplo, entre 40 y 520 °C.

Por ejemplo, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de al menos 7,0; preferentemente al menos 7,5, más preferentemente al menos 8,0, incluso más preferentemente de al menos 8,5 y mucho más preferentemente de al menos 9,0.

Por ejemplo, la corriente de alimentación gaseosa comprende además uno o más hidrocarburos diferentes del metano;

con preferencia, la corriente de alimentación gaseosa comprende además etano.

Por ejemplo, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 7,0 y 20,0; preferentemente, entre 8,0 y 18,0; más preferentemente entre 8,5 y 15,0 e incluso más preferentemente entre 9,0 y 14,0.

Por ejemplo, la relación del volumen (V) del reactor dividido por el caudal ($F_{\text{CH}_4,0}$) de metano en la corriente de alimentación (es decir, $V/F_{\text{CH}_4,0}$) es de al menos $0,002 \text{ m}^3\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$; preferentemente de al menos $0,005 \text{ m}^3\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ o de al menos $0,008 \text{ m}^3\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Por ejemplo, la relación del volumen (V) del reactor dividido por el caudal ($F_{\text{CH}_4,0}$) de metano en la corriente de alimentación (es decir, $V/F_{\text{CH}_4,0}$) es como máximo $\text{m}^3\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Por ejemplo, el proceso comprende una presión operativa en el reactor que oscila entre 0,2 y 5,0 MPa; preferentemente entre 0,3 y 3,5 MPa; más preferentemente entre 0,4 y 1,8 MPa.

Por ejemplo, la corriente de producto comprende etileno (C_2H_4) y etano (C_2H_6) en donde la relación molar $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6$ está por encima de 3,0; con preferencia que oscila entre 3:1 y 8,0.

Por ejemplo, la corriente de producto comprende etileno (C_2H_4) y dióxido de carbono (CO_2) en donde la relación molar $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CO}_2$ está por encima de 3,0.

Por ejemplo, la longitud y diámetro de la parte tubular del reactor se selecciona para que tenga un número de Reynold en la parte tubular que sea igual o mayor que 10.000 en cada uno de uno o más tubos de la parte tubular.

En una realización preferida, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 8,0 y 14,0; y una temperatura de entrada operativa que oscila entre 200 y 550 °C. Esta combinación de parámetros permite lograr una selectividad de equilibrio al etileno y al CO_2 mejorada adicionalmente. Con preferencia, la presión operativa en el reactor oscila entre 0,6 y 1,0 MPa. Esto aumenta aún más la tasa de producción. Con preferencia, la temperatura de entrada operativa oscila entre 350 y 550 °C. Esto disminuye aún más la selectividad hacia el CO_2 .

En una realización preferida, la corriente de alimentación gaseosa muestra una temperatura de entrada operativa que oscila entre 30 °C y 300 °C y una presión operativa en el reactor que oscila entre 0,5 y 1,8 MPa o entre 0,5 y 0,9 MPa; con preferencia, la temperatura de entrada operativa oscila entre 30 °C y menos de 200 °C. La selección de un rango de temperatura de entrada operativa bajo permite aumentar la tasa de conversión de metano. Con preferencia, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 7,0 y 9,5. La combinación del rango de temperatura de entrada operativa definido junto con el rango de la relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ proporciona una mejora en la tasa de producción de etileno.

En una realización preferida, la corriente de alimentación gaseosa muestra una temperatura de entrada operativa que oscila entre 30 °C y 200 °C, una presión operativa en el reactor que oscila entre 0,3 y 0,8 MPa; y la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 7,0 y 9,0. La combinación definida de parámetros proporciona un equilibrio mejorado entre la tasa de producción de etileno, la selectividad de etileno y la conversión de metano, mientras que al mismo tiempo la selectividad del CO_2 se mantiene baja.

De acuerdo con un segundo aspecto, la divulgación proporciona un método que comprende proporcionar la corriente de producto recuperada en el proceso según el primer aspecto y realizar una reacción seleccionada entre una hidroformilación y una fermentación de gas de síntesis.

Con preferencia, la corriente de producto comprende dióxido de carbono y una o más olefinas; el método carece de una etapa de separación del dióxido de carbono de una o más olefinas antes de realizar una reacción seleccionada entre una hidroformilación y una fermentación del gas de síntesis.

Descripción de las figuras

- Figura 1: Esquemas del reactor tubular encapsulado a contracorriente según la primera disposición en el que la corriente de alimentación gaseosa se alimenta tanto a la parte tubular como a la parte de carcasa; (a) disposición del reactor (b) intercambio de temperatura.
- Figura 2: Esquemas del reactor tubular encapsulado a contracorriente según la segunda disposición, en donde la mezcla de gas de la corriente de alimentación gaseosa se alimenta a la parte tubular y sale del reactor por la parte de carcasa; (a) disposición del reactor (b) intercambio de temperatura.
- Figura 3: Esquemas del reactor tubular encapsulado a contracorriente según la tercera disposición, en donde la mezcla de gas de la corriente de alimentación gaseosa se alimenta a la parte de carcasa y sale del reactor por la parte tubular; (a) disposición del reactor (b) intercambio de temperatura.
- Figura 4: Perfil de temperatura simétrico en el tubo y la carcasa.

- Figura 5: alta selectividad hacia el C_2H_4 en el reactor con perfiles desarrollados de temperatura y concentración de acetileno.

Descripción detallada

5

Para la divulgación, se dan las siguientes definiciones:

La expresión "que comprende", el término "comprende" y la expresión "compuesto/a por", tal como se usan en el presente documento, son sinónimos de la expresión "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen información adicional, miembros no citados, elementos o etapas del método. La expresión "que comprende", "comprende" y "compuesto por" también incluyen la expresión "que consiste en".

10

15

La citación de intervalos numéricos por criterios finales incluye todos los números enteros y, en los casos en los que sea apropiado, fracciones subsumidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, del 1 al 5 pueden incluir 1, 2, 3, 4, 5 cuando se hace referencia a, por ejemplo, una serie de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, al referirse a, por ejemplo, medidas). La citación de puntos finales también incluye los propios valores de los puntos finales recitados (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo.

20

Los rasgos particulares, estructuras, características o realizaciones pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como sería evidente para una persona experta en la técnica a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones.

25

El proceso según la presente divulgación en donde se realiza un acoplamiento oxidativo de una reacción de metano sin catalizador y en un reactor tubular encapsulado a contracorriente. Se prefiere que la dimensión del reactor y el flujo de la corriente de alimentación gaseosa se seleccionen para que tenga un régimen de flujo turbulento dentro del reactor.

30

Se hace referencia a las figuras 1 y 2 que muestran un reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 que comprende al menos dos tubos (3, 5) que definen una parte tubular 3 y una parte de carcasa 5 que rodea la parte tubular 3. La divulgación proporciona un proceso para una reacción de acoplamiento oxidativo no catalítico de metano notable en el sentido de que el proceso comprende:

35

- una etapa de proporcionar un reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 que comprende al menos dos tubos (3, 5) que definen una parte tubular 3 y una parte de carcasa 5 que rodea la parte tubular 3 y al menos una entrada (7, 9) para alimentar una corriente de alimentación gaseosa 11 y al menos una salida (13, 15) para descargar una corriente de producto 17;
- una etapa de proporcionar una corriente de alimentación gaseosa 11 que comprende una mezcla gaseosa de metano (CH_4) y oxígeno (O_2) en una relación molar definida y precalentada a una temperatura de entrada operativa definida;
- una etapa de alimentación de la corriente de alimentación gaseosa 11 al menos en la parte tubular 3 o al menos en la parte de carcasa 15 del reactor tubular encapsulado a contracorriente 1;
- una etapa de recuperación de una corriente de producto 17.

40

45

La parte tubular puede comprender un solo tubo o puede comprender un conjunto de dos o más tubos.

La primera disposición

50

En una primera realización ilustrada en la figura 1 (es decir, la primera disposición), el reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 comprende dos entradas (7, 9) y dos salidas (13, 15) y el proceso comprende dividir la corriente de alimentación gaseosa 11 en dos porciones (11a, 11b) que definen una primera porción de corriente de alimentación gaseosa 11a y una segunda porción de corriente de alimentación gaseosa 11b; y una etapa de alimentar la primera porción de corriente de alimentación gaseosa 11a en la parte tubular 3 del reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 usando una entrada 7 y la segunda porción de corriente de alimentación gaseosa 11b en la parte de carcasa 5 del reactor tubular encapsulado a contracorriente utilizando la otra entrada 9; en donde la segunda porción de corriente de alimentación gaseosa 11b fluye a contracorriente con respecto a la dirección de flujo de la primera porción de corriente de alimentación gaseosa 11a. En dicha realización, la corriente de alimentación gaseosa 11 se divide en dos porciones (11a, 11b) y avanza a contracorriente en dos tubos (3, 5). El precalentamiento de la corriente de alimentación y la reacción de AOM ocurren tanto en la parte tubular como en la carcasa (3, 5) del reactor 1. El calor generado por la reacción de AOM en la primera porción de corriente de alimentación gaseosa 11a en la parte tubular 3 se transfiere a la segunda porción de corriente de alimentación gaseosa 11b en la parte de carcasa 5 para su precalentamiento y viceversa. Los perfiles de concentración y temperatura a lo largo de la longitud del reactor son simétricos en el tubo y la carcasa para la primera disposición. La corriente de producto 17 sale del reactor por las dos salidas (13,15).

55

60

65

Para la primera disposición, la dimensión del reactor y el caudal se seleccionan de modo que la posición donde tiene lugar la reacción de AOM (tanto en el tubo como en la parte de la carcasa) sea preferentemente en el medio del reactor

para permitir un tiempo de residencia suficiente del fluido para el precalentamiento de los reactivos fríos. Por ejemplo, la longitud del reactor (L) es de al menos 3 m, el diámetro interno de la parte tubular (D_t) es de al menos 80 mm, el espesor de la pared entre la parte tubular y la parte de carcasa es de aproximadamente 2 mm y el diámetro interno de la parte de carcasa (D_s) es de al menos 80 mm; en dichas condiciones, la velocidad de flujo recíproco o el tiempo de residencia de la corriente de alimentación gaseosa es de al menos $0,09 \text{ m}^3\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. El diámetro de la carcasa se selecciona para que tenga un área de sección transversal abierta disponible para el paso del fluido en la carcasa que esté entre el 80 y el 120 % del área de sección transversal abierta del tubo (velocidades lineales similares dentro del rango de 80-120 %).

Una realización opcional de la presente configuración es una envoltura de carcasa con múltiples tubos donde el área de la sección abierta de la carcasa está entre el 80 y el 120 % de la suma de las áreas de sección de todos los tubos. Los múltiples tubos suelen estar fijados sobre dos placas o láminas, uno en la entrada y otro en la salida. Una lámina tubular generalmente está hecha de una pieza plana y redonda de placa con orificios perforados para aceptar los tubos para soportar y aislar los tubos en la configuración del intercambiador de calor. Por lo tanto, la alimentación se distribuye homogéneamente sobre los múltiples tubos mientras que el lado de la carcasa se alimenta lateralmente o mediante un tubo de entrada conectado que pasa a través de la placa de tubos desde el otro lado del reactor. La primera porción de la alimentación se alimenta a través de la entrada de la placa de tubos y sale de los tubos a través de la placa de tubos en el lado opuesto del reactor. La otra porción de la alimentación se alimenta al lado de la carcasa a contracorriente al flujo en el lado del tubo y sale del lado de la carcasa por el lado opuesto. El diámetro de la carcasa se selecciona para que tenga un área de sección transversal abierta disponible para el paso del fluido en la carcasa que esté entre el 80 y el 120 % de la suma de las áreas de sección transversal abierta de todos los tubos (velocidades lineales similares dentro del rango de 80-120 %).

La segunda disposición

En una segunda realización ilustrada en la figura 2 (es decir, la segunda disposición), el reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 comprende una entrada 7 y una salida 15 y el proceso comprende una etapa de alimentar la corriente de alimentación gaseosa 11 en la parte tubular 3 del reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 usando la entrada 7; en donde una mezcla de reacción 19 sale de la parte tubular 3 y continúa fluyendo hacia la parte de carcasa 5 a contracorriente con respecto a la dirección de flujo de la corriente de alimentación gaseosa 11 en la parte tubular 3. En dicha realización, la corriente de alimentación gaseosa 11 se encuentra únicamente en la parte tubular 3 del conjunto de tubos; la mezcla de reacción, en este caso, continúa fluyendo desde la parte tubular hasta la parte de carcasa del reactor. El calor generado por la reacción de AOM se transfiere desde la parte de carcasa 5 a la parte tubular 3 para precalentar la corriente de alimentación gaseosa 11.

Para la segunda disposición, la dimensión del reactor y el caudal se seleccionan de modo que la posición donde tiene lugar la reacción de AOM sea preferentemente en la parte de la carcasa del reactor para permitir un tiempo de residencia suficiente del fluido para el precalentamiento de los reactivos fríos. Por ejemplo, la longitud del reactor (L) es de al menos 3 m, el diámetro interno de la parte tubular (D_t) es de al menos 40 mm, el espesor de la pared entre la parte tubular y la parte de carcasa es de aproximadamente 2 mm y el diámetro interno de la parte de carcasa (D_s) es de al menos 60 mm; en dichas condiciones, la velocidad de flujo recíproco o el tiempo de residencia de la corriente de alimentación gaseosa es de al menos $0,0225 \text{ m}^3\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. El diámetro de la carcasa se selecciona para que tenga un área de sección transversal abierta disponible para el paso del fluido en la carcasa que esté entre el 50 y el 150 % de la suma de las áreas de sección transversal abiertas del tubo (velocidades lineales similares dentro del rango de 50-150 %).

Una realización opcional de la presente configuración es una envoltura de carcasa con múltiples tubos donde el área de la sección abierta de la carcasa está entre el 50 y el 150 % de la suma de las áreas de sección de todos los tubos. Los múltiples tubos normalmente se fijan sobre una placa o lámina. Una lámina tubular generalmente está hecha de una pieza plana y redonda de placa con orificios perforados para aceptar los tubos para soportar y aislar los tubos en la configuración del intercambiador de calor. Por lo tanto, la alimentación se distribuye homogéneamente a lo largo de los múltiples tubos, mientras que al final de los tubos la corriente de alimentación gira hacia el lado de la carcasa. En una realización, la alimentación se alimenta a través de la entrada de la lámina tubular y sale por el lado de la carcasa del reactor. En otra realización, la alimentación se alimenta al lado de la carcasa y sale del reactor a través de la lámina tubular. El diámetro de la carcasa se selecciona para que tenga un área de sección transversal abierta disponible para el paso del fluido en la carcasa que esté entre el 50 y el 150 % de la suma de las áreas de sección transversal abierta de todos los tubos (velocidades lineales similares dentro del rango de 50-150 %).

La tercera disposición

En una tercera realización ilustrada en la figura 3 (es decir, la tercera disposición), el reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 comprende una entrada 9 y una salida 13 y el proceso comprende una etapa de alimentar la corriente de alimentación gaseosa 11 en la parte de carcasa 5 del reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 usando la entrada 9; en donde una mezcla de reacción 19 sale de la parte de carcasa 5 y continúa fluyendo hacia la parte tubular 3 a contracorriente con respecto a la dirección de flujo de la corriente de alimentación gaseosa 11 en la parte de carcasa 5. En dicha realización, la corriente de alimentación gaseosa 11 solo se alimenta en la parte de carcasa 5; la

mezcla de reacción 19, en este caso, continúa fluyendo desde la parte de carcasa hasta la parte tubular del reactor. El calor generado por la reacción de AOM se transfiere desde la parte tubular 3 a la parte de carcasa 5 para precalentar la corriente de alimentación gaseosa 11.

- 5 En la figura 3, una envoltura de carcasa con múltiples tubos (como dos tubos) donde el área de la sección abierta de la carcasa está entre el 80 y el 120 % de la suma de las áreas de sección de todos los tubos. No obstante, también es posible el uso de una pieza tubular que comprende un único tubo.

- 10 La siguiente descripción se puede utilizar independientemente de cuál sea la disposición seleccionada, a menos que se indique específicamente lo contrario.

Selección del reactor y de las condiciones de flujo

- 15 Como puede entenderse por lo anterior, el reactor tubular encapsulado a contracorriente 1 se selecciona para que tenga una relación de área de sección transversal entre la parte tubular y la parte de carcasa de aproximadamente 0,8:1,2; preferentemente de aproximadamente 0,9:1,1; más preferentemente de aproximadamente 1,0:1,0. Por ejemplo, el área de la sección transversal de la parte tubular y la parte de carcasa es la misma.

- 20 Además, la velocidad lineal del flujo entre la parte tubular y la parte de carcasa es de aproximadamente 0,8:1,2; preferentemente de aproximadamente 0,9:1,1; más preferentemente de aproximadamente 1,0:1,0. Por ejemplo, la velocidad lineal del flujo dentro de la parte tubular y la parte de carcasa es la misma.

- 25 Por ejemplo, el reactor se selecciona para que tenga una parte tubular con un diámetro interno (D_t) de al menos 40 mm, el espesor de pared entre la parte tubular y la parte de carcasa es de aproximadamente 2 mm y la parte de carcasa tiene un diámetro interno (D_s) de al menos 80 mm; en donde la relación del área de sección transversal entre la parte tubular y la parte de carcasa es de aproximadamente 0,8:1,2. Con dichas dimensiones, la longitud del reactor es de al menos 3 m si el reactor comprende 2 entradas y de al menos 4 m si el reactor comprende 1 entrada.

- 30 Por ejemplo, la longitud y diámetro de la parte tubular del reactor se selecciona para que tenga un número de Reynold (Re) en cada uno de los uno o más tubos de la parte tubular igual o mayor que 10.000. $Re \geq 10.000$, donde $Re = u_f D_H \rho_f / \mu_f$, con u_f que es la velocidad del fluido, ρ_f la densidad del fluido, μ_f la viscosidad dinámica del fluido, y D_H el diámetro hidráulico del tubo (D_H es igual al diámetro interno del tubo) o carcasa (D_H es igual al diámetro interno de la carcasa - diámetro exterior del tubo).

- 35 El precalentamiento de la corriente de alimentación gaseosa hasta una temperatura de entrada.

- El precalentamiento se puede realizar por cualquier medio. En una realización, el precalentamiento se puede realizar mediante intercambio de calor entre la salida caliente del reactor y la alimentación fría o mediante un calentador de horno (ya sea calentado por combustión de combustible, intercambiador de calor alimentado con vapor o calentador eléctrico).

La etapa de puesta en marcha para iniciar el acoplamiento oxidativo no catalítico de la reacción de metano

- 45 Para iniciar la reacción exotérmica al comienzo se puede sobrecalentar la alimentación con un eventual aumento de la proporción de metano a oxígeno y/o mediante ignición por chispa o activación por plasma de la alimentación precalentada. La ignición por chispa o la activación por plasma se pueden realizar en cualquier lugar del reactor.

- 50 Se prefiere que el proceso comprenda además una etapa de puesta en marcha para iniciar el acoplamiento oxidativo no catalítico de la reacción de metano; en donde la etapa de puesta en marcha comprende proporcionar una corriente de alimentación gaseosa que comprende una mezcla de gases de metano (CH_4) y oxígeno (O_2) en una relación molar inicial de al menos 25,0 en donde la corriente de alimentación gaseosa se precalienta hasta una temperatura de entrada inicial de al menos 650 °C; preferentemente de al menos 750 °C.

- 55 Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar inicial $CH_4:O_2$ de al menos 25,0; preferentemente, al menos 27,0; más preferentemente, al menos 29,0 e incluso más preferentemente, al menos 30,0.

- 60 Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar inicial de $CH_4:O_2$ que oscila entre 25,0 y 100,0; preferentemente entre 27,0 y 80,0; más preferentemente de 28,0 a 50,0; incluso más preferentemente de 29,0 a 40,0.

- 65 Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar inicial $CH_4:O_2$ de al menos 680 °C; preferentemente, al menos 700 °C; más preferentemente, al menos 750 °C e incluso más preferentemente, al menos el 800 °C.

Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la corriente de alimentación gaseosa se precalienta hasta una

temperatura de entrada inicial que oscila entre 650 y 1200 °C; preferentemente entre 700 y 1100 °C; más preferentemente de 750 a 1050 °C e incluso más preferentemente, entre 800 y 1000 °C.

5 Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la presión en el reactor es de al menos 0,1 MPa; preferentemente al menos 0,2 MPa; más preferentemente al menos 0,3 MPa, e incluso más preferentemente al menos 0,4 MPa. En algunas realizaciones, la presión en el reactor es de al menos 0,5 MPa, de al menos 0,6 MPa o de al menos 0,7 MPa.

10 Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la presión en el reactor es como máximo 2,0 MPa; preferentemente como máximo 1,8 MPa; más preferentemente como máximo 1,5 MPa e incluso más preferentemente como máximo 1,2 MPa o como máximo 1,0 MPa. En algunas realizaciones, la presión en el reactor es como máximo 0,9 MPa o como máximo de 0,8 MPa o como máximo de 0,6 MPa.

15 Por ejemplo, en la etapa de puesta en marcha, la presión en el reactor oscila entre 0,1 y 2,0 MPa; preferentemente entre 0,2 y 1,8 MPa; más preferentemente entre 0,3 y 1,5 MPa.

Una vez iniciada la reacción exotérmica, la proporción de metano a oxígeno se puede reducir lentamente mientras se reduce el precalentamiento de la alimentación y se ajusta la presión operativa al valor deseado.

20 Las condiciones operativas

Una vez que se inicia la reacción de AOM, el proceso comprende reducir tanto la temperatura de entrada como la relación molar de metano a oxígeno. La temperatura de entrada se reduce desde la temperatura de entrada inicial hasta la temperatura de entrada operativa. Por ejemplo, la reducción de la temperatura de entrada es de al menos 100 °C; preferentemente, de al menos el 150 °C; más preferentemente de al menos 200 °C. En algunos casos, la temperatura de entrada se reduce a al menos 300 °C o al menos 400 °C o al menos 500 °C o al menos 600 °C. La reducción de la temperatura operativa de entrada permite una reducción de los costes.

30 Por ejemplo, el proceso comprende precalentar la corriente de alimentación gaseosa hasta una temperatura de entrada operativa de al menos 10 °C; preferentemente, al menos 20 °C; más preferentemente, al menos 30 °C; aún más preferentemente, al menos 40 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de entrada operativa es de al menos 200 °C o al menos 250 °C o al menos 300 °C o al menos 350 °C.

35 Por ejemplo, el proceso comprende precalentar la corriente de alimentación gaseosa hasta una temperatura de entrada operativa de como máximo 550 °C; preferentemente, como máximo 520 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de entrada operativa es como máximo 300 °C o como máximo 250 °C o como máximo 200 °C.

40 Por ejemplo, el proceso comprende precalentar la corriente de alimentación gaseosa hasta una temperatura de entrada operativa que oscila entre 10 y 550 °C; por ejemplo, entre 30 y 550 °C; por ejemplo, entre 40 y 520 °C. En algunas realizaciones, en donde se debe favorecer la selectividad hacia el etileno o la selectividad hacia el CO₂ debe mantenerse lo más baja posible, la temperatura de entrada operativa oscila entre 200 y 550 °C, o entre 350 y 550 °C. En algunas realizaciones, en donde se debe favorecer la tasa de producción de etileno o la tasa de conversión de metano, la temperatura de entrada operativa oscila entre 10 y 300 °C, o entre 30 y 200 °C.

45 La relación molar CH₄:O₂ se reduce de la relación molar inicial CH₄:O₂ a la relación molar operativa CH₄:O₂. Por ejemplo, la relación molar inicial CH₄:O₂ se divide por al menos 1,2, preferentemente por al menos 1,3 o al menos 1,5. En algunas realizaciones, la relación molar inicial CH₄:O₂ se divide por al menos 2,0; preferentemente, al menos 2,5; más preferentemente al menos 3,0. La reducción de la relación molar CH₄:O₂ es decir, el aumento de la concentración de oxígeno en la corriente de alimentación gaseosa, permite un aumento de la selectividad hacia C₂+

50 Por ejemplo, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa CH₄:O₂ de al menos 7,0; preferentemente al menos 7,5, más preferentemente al menos 8,0, incluso más preferentemente de al menos 8,5 y mucho más preferentemente de al menos 9,0.

55 Por ejemplo, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa CH₄:O₂ de como máximo 20,0; preferentemente como máximo 18,0, más preferentemente como máximo 15,0, e incluso más preferentemente como máximo 14,0. En algunas realizaciones, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa CH₄:O₂ de como máximo 10,0, o como máximo 9,5 o como máximo 9,0 o como máximo 8,5.

60 Por ejemplo, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa CH₄:O₂ que oscila entre 7,0 y 20,0; preferentemente, entre 8,0 y 18,0; más preferentemente entre 8,5 y 15,0 e incluso más preferentemente entre 9,0 y 14,0. En algunas realizaciones, la relación molar operativa CH₄:O₂ oscila entre 7,0 y 9,5 o entre 7,0 y 9,0.

Por ejemplo, la corriente de alimentación gaseosa comprende además uno o más hidrocarburos diferentes del metano; con preferencia, la corriente de alimentación gaseosa comprende además etano.

65 Se prefiere que la relación del volumen (V) del reactor dividido por el caudal (F_{CH₄,0}) de metano en la corriente de

alimentación (es decir, $V/F_{CH_4,0}$) sea como máximo $0,1 \text{ m}^3\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Por ejemplo, la relación del volumen (V) del reactor dividido por el caudal ($F_{CH_4,0}$) de metano en la corriente de alimentación (es decir, $V/F_{CH_4,0}$) es de al menos $0,002 \text{ m}^3\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$; preferentemente de al menos $0,005 \text{ m}^3\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$ o de al menos $0,008 \text{ m}^3\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Por ejemplo, el proceso comprende una presión operativa en el reactor de al menos $0,1 \text{ MPa}$; preferentemente al menos $0,2 \text{ MPa}$; más preferentemente al menos $0,3 \text{ MPa}$, e incluso más preferentemente al menos $0,4 \text{ MPa}$. En algunas realizaciones, la presión operativa en el reactor es de al menos $0,5 \text{ MPa}$, de al menos $0,6 \text{ MPa}$ o de al menos $0,7 \text{ MPa}$.

Por ejemplo, el proceso comprende una presión operativa en el reactor de como máximo $5,0 \text{ MPa}$; preferentemente como máximo $4,0 \text{ MPa}$ o como máximo $3,5 \text{ MPa}$; más preferentemente como máximo $3,0 \text{ MPa}$, e incluso más preferentemente como máximo $2,5 \text{ MPa}$; lo más preferentemente de como máximo $2,0 \text{ MPa}$ o como máximo $1,0 \text{ MPa}$. En algunas realizaciones, la presión operativa en el reactor es como máximo $0,9 \text{ MPa}$, como máximo de $0,8 \text{ MPa}$ o como máximo de $0,6 \text{ MPa}$.

Por ejemplo, el proceso comprende una presión operativa en el reactor que oscila entre $0,1$ y $2,0 \text{ MPa}$, o entre $0,2$ y $1,8 \text{ MPa}$, o entre $0,2$ y $1,0 \text{ MPa}$, o entre $0,3$ y $1,5 \text{ MPa}$, o entre $0,3$ y $0,9 \text{ MPa}$, o entre $0,4$ y $0,8 \text{ MPa}$.

La corriente de producto

El proceso de la divulgación permite una selectividad hacia el etileno de aproximadamente el 30% o más; preferentemente de aproximadamente el 32% o más. En algunas realizaciones, la selectividad hacia el etileno es de aproximadamente el 35% o más; preferentemente de aproximadamente el 39% o más o aproximadamente el 40% o más.

La selectividad hacia el etileno se puede comparar con la selectividad hacia el etano, lo que da como resultado una relación molar alta $C_2H_4: C_2H_6$. Por ejemplo, la corriente de producto que comprende etileno (C_2H_4) y etano (C_2H_6) donde la relación molar $C_2H_4: C_2H_6$ está por encima de $3,0$; preferentemente, por encima de $3,1$ o por encima de $3,5$. En algunos casos, la relación molar $C_2H_4: C_2H_6$ está por encima de $4,0$ o por encima de $4,5$.

Por ejemplo, la corriente de producto que comprende etileno (C_2H_4) y etano (C_2H_6) donde la relación molar $C_2H_4: C_2H_6$ oscila entre $3,0$ y $10,0$; preferentemente entre $3,1$ y $8,0$; más preferentemente entre $3,5$ y $6,0$.

La selectividad hacia el etileno se puede comparar con la selectividad del dióxido de carbono, lo que da como resultado una relación molar alta $C_2H_4: CO_2$. Por ejemplo, el proceso comprende una etapa de recuperación de una corriente de producto que comprende etileno (C_2H_4) y dióxido de carbono (CO_2) donde la relación molar $C_2H_4: CO_2$ está por encima de $3,0$; preferentemente, por encima de $3,1$ o por encima de $3,5$. En algunos casos, la relación molar $C_2H_4: C_2H_6$ está por encima de $4,0$ o por encima de $4,5$.

Sin el deseo de quedar ligado a teoría alguna, se cree que una de las razones de la alta selectividad hacia el etileno lograda mediante el proceso de la presente divulgación es una buena tasa de conversión del acetileno en etileno debido a la transferencia de calor entre la parte tubular y la parte de carcasa del reactor. Como se muestra en los ejemplos, la selectividad hacia el acetileno (C_2H_2) es baja. Por ejemplo, la selectividad hacia el acetileno es como máximo del $5,0 \%$; preferentemente como máximo del $4,5 \%$. En algunas realizaciones, la selectividad hacia el acetileno es como máximo del $3,0 \%$; preferentemente como máximo del $2,5 \%$; más preferentemente como máximo del $2,0 \%$; incluso más preferentemente como máximo del $1,5 \%$; y lo más preferentemente como máximo del $1,0 \%$.

Además, el proceso según la divulgación permite producir propileno. La selectividad hacia el propileno es preferentemente de al menos el $3,0 \%$. En algunas realizaciones, la selectividad hacia el propileno puede ser del $3,0$ al $15,0 \%$; preferentemente del $3,0$ al $12,0 \%$; más preferentemente del $3,0$ al $10,0 \%$.

Los diferentes parámetros para las condiciones operativas se pueden combinar según el equilibrio deseado de selectividad y/o tasa de conversión y/o tasa de producción. A continuación se proporcionan combinaciones no limitativas de parámetros como realizaciones preferidas.

En una realización preferida, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $CH_4:O_2$ que oscila entre $8,0$ y $14,0$; y una temperatura de entrada operativa que oscila entre 200 y $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta combinación de parámetros permite lograr una selectividad de equilibrio al etileno y al CO_2 mejorada adicionalmente. Con preferencia, la presión operativa en el reactor oscila entre $0,6$ y $1,0 \text{ MPa}$. Esto aumenta aún más la tasa de producción. Con preferencia, la temperatura de entrada operativa oscila entre 350 y $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto disminuye aún más la selectividad hacia el CO_2 .

En una realización preferida, la corriente de alimentación gaseosa muestra una temperatura de entrada operativa que oscila entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión operativa en el reactor que oscila entre $0,5$ y $0,9 \text{ MPa}$; con preferencia, la temperatura de entrada operativa oscila entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y menos de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. La selección de un rango de temperatura de entrada operativa bajo permite aumentar la tasa de conversión de metano. Con preferencia, la corriente de

alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 7,0 y 9,5. La combinación del rango de temperatura de entrada operativa definido junto con el rango de la relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ proporciona una mejora en la tasa de producción de etileno.

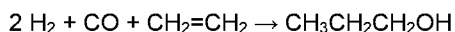
En una realización preferida, la corriente de alimentación gaseosa muestra una temperatura de entrada operativa que oscila entre 30 °C y 200 °C, una presión operativa en el reactor que oscila entre 0,3 y 0,8 MPa; y la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 7,0 y 9,0. La combinación definida de parámetros proporciona un equilibrio mejorado entre la tasa de producción de etileno, la selectividad de etileno y la conversión de metano, mientras que al mismo tiempo la selectividad del CO_2 se mantiene baja.

El efluente del reactor de AOM no catalítico consiste principalmente en etileno, etano, monóxido de carbono e hidrógeno. Esta mezcla, después de enfriarla, puede convertirse adicionalmente sin mayor separación en productos útiles, ya sea acoplando el gas de síntesis al etileno para producir compuestos C3 o fermentación de la mezcla enfriada sin separación adicional durante la cual esencialmente el gas de síntesis se convierte en oxigenados C2 o C4, como etanol y butanol.

La hidroformilación, también conocida como **síntesis oxo**, es un proceso industrial para producir aldehídos a partir de alquenos. El proceso implica el tratamiento de un alqueno normalmente con altas presiones (entre 10 y 100 atmósferas) de monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de entre 40 y 200 °C. Se requieren catalizadores de metales de transición. Los procesos industriales basados en catalizadores de cobalto se utilizan principalmente para la producción de olefinas de cadena media a larga, mientras que para la hidroformilación se utilizan habitualmente catalizadores a base de rodio.



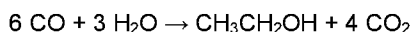
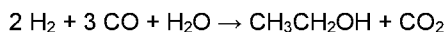
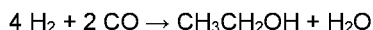
El etileno también se puede convertir directamente en propanol mediante hidroformilación reductora según la siguiente reacción:



La fermentación del gas de síntesis, es un proceso microbiano. En este proceso, una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, conocida como gas de síntesis, se utiliza como fuente de carbono y energía, y posteriormente los microorganismos lo convierten en combustible y productos químicos.

Los principales productos de la fermentación del gas de síntesis incluyen etanol, butanol, ácido acético y ácido butírico. Estos microorganismos se conocen principalmente como acetógenos, incluidos *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium autoethanogenum*, *Eubacterium limosum*, *Clostridium carboxidivorans* P7, *Peptostreptococcus productus*, y *Butyribacterium methylophilum*. La mayoría utiliza la vía Wood-Ljungdahl.

El proceso de fermentación del gas de síntesis tiene ventajas sobre un proceso químico ya que se lleva a cabo a menor temperatura y presión, tiene una mayor especificidad de reacción, tolera mayores cantidades de compuestos de azufre y no requiere una proporción específica de CO a H_2 .



Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes basados en simulaciones de reactores realizadas con Matlab 2017 y gPROMS 1.3.1 ilustran la divulgación. La simulación se realizó con una corriente de alimentación gaseosa consistente en una mezcla gaseosa de metano (CH_4) y oxígeno (O_2).

Ejemplo 1 (comparativo)

Se tomó como condiciones del caso base la presión de $P = 4$ bar (0,4 MPa) y las simulaciones se llevaron a cabo para tres temperaturas de entrada diferentes: **500 °C**, **600 °C**, y **650 °C** con una relación de alimentación de entrada $[\text{CH}_4/\text{O}_2]_0$ de 10 mol/mol. Al 100 % de conversión de O_2 , la información sobre el espacio-tiempo, conversión, selectividad y aumento de temperatura adiabático se muestran en la Tabla 1.

$V/F_{\text{CH}_4,0}$ ($\text{m}^3\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$) es el volumen (V) del reactor dividido por el caudal ($F_{\text{CH}_4,0}$) de metano en la corriente de alimentación.

Tabla 1: Resultados de simulaciones adiabáticas al 100 % de conversión de O_2 para diferentes temperaturas de entrada. (Condiciones de reacción: $P = 0,4$ MPa)

	Simulación adiabática					Simulación isotérmica
$[CH_4/O_2]_0$, mol mol ⁻¹	10	10	10	8,0	7,0	10
T_0 , °C	650	600	500	500	500	876*
$V/F_{CH_4,0}$, m ³ s mol ⁻¹	0,075	0,233	4,080	3,29	2,95	0,02
$X(CH_4)$, %	14,9	14,3	13,0	16,4	18,0	15,3
$S(C_2H_4)$, %	34,0	35,0	35,1	31,0	27,0	41,3
$S(CO)$, %	36,9	38,5	42,4	41,6	43,4	36,6
$S(C_2H_6)$, %	1,2	1,5	2,3	1,2	0,7	5,8
$S(C_2H_2)$, %	15,7	12,1	6,4	13,0	17,7	5,1
$S(CO_2)$, %	3,0	3,2	3,5	4,3	4,9	3,0
ΔT , °C	308	331	376	444	490	n.d.
* la temperatura se selecciona igual que la salida T para la simulación del reactor adiabático a $T_0 = 500$ °C						

La operación más favorable con respecto a la selectividad es la que se realiza a la temperatura de entrada de 500 °C ya que la temperatura de salida ($500 + 376 = 876$ °C) no es lo suficientemente alta como para dar como resultado un mayor grado de producción de acetileno. No obstante, esto tiene un costo de mayor tiempo de residencia en el reactor para obtener el 100 % de conversión de O_2 , es decir, el reactor con una temperatura de alimentación de entrada de 500 °C es $4,080/0,075 = 54$ veces mayor en volumen que el reactor con una temperatura de alimentación de entrada de 650 °C (para los mismos caudales de entrada).

Para poder comparar el funcionamiento de un reactor adiabático e isotérmico, se llevó a cabo una simulación isotérmica adicional a $T = 876$ °C (temperatura de salida del reactor adiabático, caso de entrada $T_0 = 500$ °C). Los resultados muestran que hacer funcionar un reactor isotérmico es más rentable ($4,08/0,02 =$ reactor 204 veces más pequeño), con una conversión y selectividad algo mejores (pero bastante comparables) al producto deseado (C_2H_4 y C_2H_6). En un reactor adiabático, la mayor parte del reactor se utiliza para calentar la mezcla de reacción a la temperatura donde la cinética de reacción se vuelve más rápida. No obstante, el reactor isotérmico para AOM es experimentalmente más difícil de operar, cuando no inviable, en comparación con el reactor adiabático.

Para ver si la reacción se puede llevar a cabo adiabáticamente a la temperatura de alimentación del reactor de 500 °C, pero en un volumen de reactor más pequeño, se llevaron a cabo simulaciones adicionales a $T_0 = 500$ °C, reduciendo la relación de alimentación de entrada $[CH_4/O_2]_0$. Los resultados para $[CH_4/O_2]_0 = 7$ y 8 mol/mol también se indican en la Tabla 1. Si la relación de alimentación de entrada se modifica de 10 mol/mol a 7 mol/mol, el tamaño del reactor puede disminuir aproximadamente un 30 % para los mismos caudales; no obstante, a costa de una peor selectividad.

Ejemplo 2: Primera disposición

El modelo usado para la simulación se puede utilizar en el caso de un flujo turbulento completamente desarrollado. Si el tubo se mantiene con un diámetro más pequeño (alrededor de 2 mm), la velocidad debe ser alta para dar como resultado un flujo completamente turbulento. No obstante, debido a eso, el tubo del reactor tendría que ser muy largo para producir el 100 % de conversión de O_2 . Por consiguiente, se llegó a un compromiso, y el diámetro interno del tubo, D_t , se fijó en 80 mm en todos los cálculos. El espesor de la pared entre el tubo y la carcasa se mantuvo en 2 mm y el diámetro (interno) de la carcasa fue de 116 mm. Este diámetro de la carcasa se seleccionó para que tuviera la misma área de sección transversal disponible para el paso del fluido tanto en la carcasa como en el tubo (mismas velocidades lineales). La longitud del reactor en la primera disposición se fijó en 20 m, mientras que en la segunda disposición, era de 10 m. Se supuso que la carcasa estaba perfectamente aislada.

La etapa de puesta en marcha (es decir, el procedimiento de puesta en marcha del reactor) se realizó en las mismas condiciones excepto 0,8 MPa en los casos (la presión inicial es la misma que la presión operativa).

La etapa de puesta en marcha se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones

Para casos con una presión de $P = 0,4$ MPa

- $[CH_4/O_2]_0 = 30,0$ mol mol⁻¹
- $F_0(CH_4) = 4,0$ kmol h⁻¹

- $T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

Para casos con una presión de $P = 0,8\text{ MPa}$

- 5 - $[\text{CH}_4/\text{O}_2]_0 = 30,0\text{ mol mol}^{-1}$
- $F_0(\text{CH}_4) = 16,0\text{ kmol h}^{-1}$
- $T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

10 Los perfiles de concentración y temperatura a lo largo de la longitud del reactor son simétricos en el tubo y la carcasa para la primera disposición. Las Figuras 3 y 4 muestran los perfiles de temperatura a lo largo del reactor para diferentes casos (ver Tabla 2). La Figura 3 muestra un perfil simétrico típico que evoluciona en carcasa y tubo. $z = 0$ corresponde a la entrada del tubo/salida de la carcasa.

15 La conversión de metano y la selectividad hacia diferentes productos que contienen carbono se resumen en las Tablas 2 y 3.

20 Tabla 2: Conversión de CH_4 , selectividad hacia productos que contienen carbono, relación molar de H_2 a CO y caudal de producción de C_2H_4 y CO a la salida del intercambiador de calor del reactor para diferentes temperaturas de entrada y $[\text{CH}_4/\text{O}_2]_0$. (Condiciones de reacción (tubo o carcasa): $P = 0,4\text{ MPa}$, $L = 20\text{ m}$, $D_t = 80\text{ mm}$, $D_s = 116\text{ mm}$)

<i>Comentario: El producto restante que contiene carbono y que no figura en la tabla es C_3H_8</i>					
$[\text{CH}_4/\text{O}_2]_0, \text{ mol mol}^{-1}$	10,1	9,2	8,4	7,3	7,1
$T_0, ^{\circ}\text{C}$	504	406	209	111	42
$V/F_{\text{CH}_4,0}, \text{ m}^3\text{s mol}^{-1}$	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
$X(\text{CH}_4), \%$	14,7	15,7	16,7	17,6	17,9
$S(\text{C}_2\text{H}_4), \%$	40,0	39,9	40,4	36,8	36,4
$S(\text{CO}), \%$	41,2	42,7	42,7	44,9	45,2
$S(\text{C}_2\text{H}_6), \%$	3,4	4,3	5,2	4,7	4,7
$S(\text{C}_2\text{H}_2), \%$	4,3	2,2	0,6	0,4	0,3
$S(\text{CO}_2), \%$	5,0	5,9	6,7	9,3	9,7
$S(\text{C}_3\text{H}_8), \%$	5,9	4,9	4,3	3,7	3,6
$[\text{H}_2/\text{CO}]_{\text{salida}}, \text{ mol mol}^{-1}$	1,53	1,48	1,43	1,35	1,32
$m(\text{C}_2\text{H}_4), \text{ kg/día/reactor}$	158	168	182	174	176
$m(\text{CO}), \text{ kg/día/reactor}$	32	360	383	425	436

25 Tabla 3: Conversión de CH_4 , selectividad hacia productos que contienen carbono, relación molar de H_2 a CO y caudal de producción de C_2H_4 y CO a la salida del intercambiador de calor del reactor para diferentes temperaturas de entrada y $[\text{CH}_4/\text{O}_2]_0$. (Condiciones de reacción (tubo o carcasa): $P = 0,8\text{ MPa}$, $L = 20\text{ m}$, $D_t = 80\text{ mm}$, $D_s = 116\text{ mm}$)

<i>Comentario: El producto restante que contiene carbono y que no figura en la tabla es C_3H_8</i>				
$[\text{CH}_4/\text{O}_2]_0, \text{ mol mol}^{-1}$	13,4	11,3	9,0	7,6
$T_0, ^{\circ}\text{C}$	504	357	209	42
$V/F_{\text{CH}_4,0}, \text{ m}^3\text{s mol}^{-1}$	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225
$X(\text{CH}_4), \%$	11,9	13,0	14,	16,4
$S(\text{C}_2\text{H}_4), \%$	45,6	41,3	40,1	37,7
$S(\text{CO}), \%$	30,9	33,5	36,9	39,0
$S(\text{C}_2\text{H}_6), \%$	6,8	10,7	7,8	7,6
$S(\text{C}_2\text{H}_2), \%$	1,8	0,4	0,3	0,2

(continuación)

<i>Comentario: El producto restante que contiene carbono y que no figura en la tabla es C₃H₈</i>				
S(CO ₂), %	3,3	4,8	6,7	8,4
S(C ₃ H ₈), %	11,3	8,9	7,7	6,7
[H ₂ /CO] _{salida} , mol mol ⁻¹	1,44	1,19	1,11	1,01
<i>m</i> (C ₂ H ₄), kg/día/reactor	585	576	642	666
<i>m</i> (CO), kg/día/reactor	793	935	1182	1373

Tenga en cuenta que la velocidad de alimentación de entrada era 4 veces superior a $P = 0,8$ MPa, comparada con aquella a $P = 0,4$ MPa (ver Tabla 3). Dado que las velocidades de reacción son más rápidas con un aumento de presión, el rendimiento se puede aumentar para la misma geometría del reactor. **A $P = 0,4$ MPa**, el número Re en el tubo estaba en el rango de 10.000 a 20.000, mientras que en la carcasa era de 5000 a 8000 (el número Re de la carcasa se basa en el diámetro hidráulico $DH = D_s$, exterior - D_s , interno). **A $P = 0,8$ MPa**, el número Re en el tubo estaba en el rango de 40.000 a 110.000, mientras que en la carcasa era de 16.000 a 45.000. Por consiguiente, aparte del mayor rendimiento, se establece un régimen completamente turbulento y, por lo tanto, una mejor transferencia de calor entre la carcasa y el tubo a mayor presión, $P = 0,8$ MPa.

Se puede observar en las Tablas 2 y 3 que la selectividad hacia los productos deseados es alta, superior a la observada a la salida de un reactor adiabático, o de funcionamiento isotérmico (ver ejemplo comparativo). Esto puede explicarse por una característica interesante del reactor, el intercambiador de calor: en concreto, si se centra en el lado del tubo (el mismo fenómeno ocurre también en el lado de la carcasa), la temperatura a lo largo del reactor aumenta constantemente debido a la transferencia de calor desde la carcasa al lado del tubo. En algún punto del reactor, que se encuentra preferentemente en el centro del reactor, se alcanza una temperatura suficientemente alta para iniciar la reacción de AOM, se consume oxígeno y la temperatura en el reactor alcanza un pico, alrededor de 1050 °C. Esta temperatura da como resultado una mayor producción de acetileno. No obstante, continuando a lo largo del reactor, ahora el calor se transfiere del tubo al lado de la carcasa, la temperatura comienza a disminuir, favoreciendo la producción de etileno a partir del acetileno previamente formado. Esto también se muestra en la Fig. 4.

Bajar la temperatura de entrada (al final del procedimiento de puesta en marcha), T_0 , da como resultado una mayor conversión de metano, hasta un 17,9 % (ver Tabla 2), debido a la mayor cantidad de oxígeno en la alimentación. Una T_0 más baja también resulta en una menor producción de acetileno, debido al mayor grado de enfriamiento de los productos de reacción, como se explica en el párrafo anterior. No obstante, la selectividad molar al CO₂ no deseada aumenta ligeramente con un máximo del 9,7 % a $T_0 = 42$ °C.

El funcionamiento del reactor a mayor presión, además de los beneficios descritos anteriormente, da como resultado una selectividad ligeramente mayor hacia el C₃H₈ y una selectividad ligeramente menor hacia el CO₂.

Ejemplo 3: Segundo disposición

La etapa de puesta en marcha se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones

Para casos con una presión de $P = 0,4$ MPa

- $[CH_4/O_2]_0 = 30,0$ mol mol⁻¹
- $F_0(CH_4) = 4,0$ kmol h⁻¹
- $T_0 = 750$ °C

Para casos con una presión de $P = 0,8$ MPa

- $[CH_4/O_2]_0 = 30,0$ mol mol⁻¹
- $F_0(CH_4) = 16,0$ kmol h⁻¹
- $T_0 = 750$ °C

La segunda disposición del reactor produce resultados similares a los descritos para la primera disposición. No obstante, dado que la mezcla de reacción continúa fluyendo desde el tubo hacia el lado de la carcasa, el reactor es dos veces más corto, $L = 10$ m, que el reportado para la primera disposición, y las tasas de producción son, por consiguiente, también el doble de bajas (dos últimas filas en las Tablas 4 y 5).

Tabla 4: Conversión de CH₄, selectividad hacia productos que contienen carbono, relación molar de H₂ a CO y caudal de producción de C₂H₄ y CO a la salida del intercambiador de calor del reactor para diferentes temperaturas de entrada y [CH₄/O₂]₀ (Condiciones de reacción (tubo o carcasa): $P = 0,4$ MPa, $L = 10$ m, $D_t = 80$ mm, $D_s = 116$ mm)

<i>Comentario: El producto restante que contiene carbono y que no figura en la tabla es C₃H₈</i>					
[CH ₄ /O ₂] ₀ , mol mol ⁻¹	10,3	9,4	9,0	7,6	7,3
T ₀ , °C	504	406	307	209	42
V/F _{CH₄,0} , m ³ s mol ⁻¹	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
X(CH ₄), %	14,7	15,6	16,0	17,4	18,5
S(C ₂ H ₄), %	41,4	40,9	40,9	36,8	36,8
S(CO), %	40,2	41,8	42,1	45,4	44,4
S(C ₂ H ₆), %	3,6	4,3	4,9	4,7	5,4
S(C ₂ H ₂), %	4,1	2,2	1,1	0,8	0,3
S(CO ₂), %	4,3	5,3	6,1	8,3	7,5
S(C ₃ H ₈), %	6,2	5,2	4,7	3,7	3,6
[H ₂ /CO] _{salida} , mol mol ⁻¹	1,55	1,48	1,45	1,40	1,37
<i>m</i> (C ₂ H ₄), kg/día/reactor	82	86	88	87	96
<i>m</i> (CO), kg/día/reactor	159	175	180	213	220

5

Tabla 5: Conversión de CH₄, selectividad hacia productos que contienen carbono, relación molar de H₂ a CO y caudal de producción de C₂H₄ y CO a la salida del intercambiador de calor del reactor para diferentes temperaturas de entrada y [CH₄/O₂]₀ (Condiciones de reacción (tubo o carcasa): $P = 0,8$ MPa, $L = 10$ m, $D_t = 80$ mm, $D_s = 116$ mm)

<i>Comentario: El producto restante que contiene carbono y que no figura en la tabla es C₃H₈</i>				
[CH ₄ /O ₂] ₀ , mol mol ⁻¹	13,9	11,4	9,0	7,3
T ₀ , °C	504	357	209	42
V/F _{CH₄,0} , m ³ s mol ⁻¹	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225
X(CH ₄), %	11,9	12,9	15,3	17,5
S(C ₂ H ₄), %	46,5	42,0	40,8	35,3
S(CO), %	29,7	33,4	36,8	42,3
S(C ₂ H ₆), %	7,6	9,9	7,8	7,2
S(C ₂ H ₂), %	1,6	0,5	0,4	1,0
S(CO ₂), %	2,6	4,4	6,5	8,6
S(C ₃ H ₈), %	11,6	9,3	7,1	5,2
[H ₂ /CO] _{salida} , mol mol ⁻¹	1,45	1,20	1,22	1,22
<i>m</i> (C ₂ H ₄), kg/día/reactor	298	292	337	333
<i>m</i> (CO), kg/día/reactor	379	463	607	795

10

En este caso, la reacción ocurre cerca del punto donde el fluido continúa fluyendo desde el tubo hacia el lado de la carcasa. Se cree que esta ubicación de la zona de reacción es preferible ya que se necesita una cierta longitud del reactor para intercambiar el calor entre la mezcla de productos y la alimentación del reactor, y aumentar la selectividad hacia el etileno.

15

La segunda disposición muestra un rendimiento similar en términos de selectividad de productos en comparación con la primera disposición.

Para ambas disposiciones, el reactor no tiene por qué tener forma de tubos rectos, sino que también puede curvarse para ocupar menos espacio.

Ejemplo 4: Reactores más cortos

5

La etapa de puesta en marcha se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones

Para casos con una longitud de reactor de 5 m

- 10
- $[CH_4/O_2]_0 = 30,0 \text{ mol mol}^{-1}$
 - $F_0(CH_4) = 12,0 \text{ kmol h}^{-1}$
 - $T_0 = 750 \text{ °C}$

Para casos con una longitud de reactor de 2,5 m

15

- $[CH_4/O_2]_0 = 30,0 \text{ mol mol}^{-1}$
- $F_0(CH_4) = 12,0 \text{ kmol h}^{-1}$
- $T_0 = 750 \text{ °C}$

20

Tabla 6: Conversión de CH_4 , selectividad hacia productos que contienen carbono, relación molar de H_2 a CO y caudal de producción de C_2H_4 y CO a la salida del intercambiador de calor del reactor para diferentes temperaturas de entrada y $[CH_4/O_2]_0$ (Condiciones de reacción (tubo o carcasa): $P = 1,5 \text{ MPa}$, $L = 2,5 \text{ o } 5 \text{ m}$, $Dt = 80 \text{ mm}$, $Ds = 116 \text{ mm}$)

<i>Comentario: El producto restante que contiene carbono y que no figura en la tabla es C_3H_8</i>				
	1ª disposición	1ª disposición	2ª disposición	2ª disposición
L, m	5	5	2,5	2,5
$[CH_4/O_2]_0$, mol mol ⁻¹	10,1	9,0	10,1	9,0
P, MPa	1,5	1,5	1,5	1,5
T ₀ , °C	504	406	504	406
$V/F_{CH_4,0}$, m ³ s mol ⁻¹	0,00754	0,00754	0,00754	0,00754
X(CH ₄), %	13,6	14,6	13,7	14,8
S(C ₂ H ₄), %	38,3	37,1	37,1	36,2
S(CO), %	33,9	35,3	34,7	36,2
S(C ₂ H ₆), %	6,6	7,8	4,5	4,7
S(C ₂ H ₂), %	2,5	1,7	4,6	4,2
S(CO ₂), %	5,7	6,6	5,5	6,5
S(C ₃ H ₈), %	12,6	11,2	13,3	12,1
$[H_2/CO]_{\text{salida}}$, mol mol ⁻¹	1,12	0,99	1,20	1,13
<i>m</i> (C ₂ H ₄), kg/día/reactor	422	438	206	216
<i>m</i> (CO), kg/día/reactor	746	831	384	432

25

De los resultados se puede observar que el uso de reactores más cortos implica el uso de una temperatura más alta en la entrada.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para un acoplamiento oxidativo no catalítico de una reacción de metano **caracterizado porque** el proceso comprende:

- 5
- una etapa de proporcionar un reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) que comprende al menos dos tubos (3, 5) que definen una parte tubular (3) y una parte de carcasa (5) que rodea la parte tubular (3) y al menos una entrada (7, 9) para alimentar una corriente de alimentación gaseosa (11) y al menos una salida (13, 15) para descargar una corriente de producto (17);
 - 10 - una etapa de proporcionar una corriente de alimentación gaseosa (11) que comprende una mezcla gaseosa de metano (CH_4) y oxígeno (O_2) en una relación molar definida y precalentada a una temperatura de entrada operativa definida;
 - una etapa de alimentación de la corriente de alimentación gaseosa (11) al menos en la parte tubular (3) o al menos en la parte de carcasa (15) del reactor tubular encapsulado a contracorriente (1); y
 - 15 - una etapa de recuperación de una corriente de producto (17).

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado porque** el reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) comprende dos entradas (7, 9) y dos salidas (13, 15) y **porque** el proceso comprende dividir la corriente de alimentación gaseosa (11) en dos porciones (11a, 11b) que definen una primera porción de corriente de alimentación gaseosa (11a) y una segunda porción de corriente de alimentación gaseosa (11b) y una etapa de alimentar la primera porción de corriente de alimentación gaseosa (11a) en la parte tubular (3) del reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) usando una entrada (7) y la segunda porción de corriente de alimentación gaseosa (11b) en la parte de carcasa (5) del reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) usando la otra entrada (9) en donde la segunda porción de corriente de alimentación gaseosa (11b) fluye a contracorriente con respecto a la dirección de flujo de la primera porción de corriente de alimentación gaseosa (11a).

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) comprende una entrada (7) y una salida (15) y **porque** el proceso comprende una etapa de alimentar la corriente de alimentación gaseosa (11) en la parte tubular (3) del reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) utilizando la entrada (7); en donde una mezcla de reacción (19) sale de la parte tubular (3) y continúa fluyendo hacia la parte de carcasa (5) en una dirección de flujo relativa a contracorriente de la corriente de alimentación gaseosa (11) en la parte tubular (3).

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) comprende una entrada (9) y una salida (13) y **porque** el proceso comprende una etapa de alimentar la corriente de alimentación gaseosa (11) en la parte de carcasa (5) del reactor tubular encapsulado a contracorriente (1) utilizando la entrada (9); en donde una mezcla de reacción (19) sale de la parte de carcasa (5) y continúa fluyendo hacia la parte tubular (3) en una dirección de flujo relativa a contracorriente de la corriente de alimentación gaseosa (11) en la parte de carcasa (5).

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la parte tubular comprende un solo tubo o comprende un conjunto de 2 o más tubos.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el proceso comprende además una etapa de puesta en marcha para iniciar la reacción de acoplamiento oxidativo no catalítico de metano; en donde la etapa de puesta en marcha comprende proporcionar una corriente de alimentación gaseosa que comprende una mezcla de gases de metano (CH_4) y oxígeno (O_2) en una relación molar inicial de al menos 25,0 en donde la corriente de alimentación gaseosa se precalienta hasta una temperatura de entrada inicial de al menos 750 °C.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** en la etapa de puesta en marcha, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar inicial $\text{CH}_4:\text{O}_2$ que oscila entre 30,0 y 60,0 y/o **porque** la corriente de alimentación gaseosa se precalienta hasta una temperatura de entrada inicial que oscila entre 750 y 1100 °C.

8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el proceso comprende precalentar la corriente de alimentación gaseosa hasta una temperatura de entrada operativa de al menos 10 °C; preferentemente a una temperatura de entrada operativa que oscila entre 30 y 550 °C.

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de al menos 7,0; preferentemente que oscila entre 8,0 y 18,0.

10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la relación del volumen del reactor dividido por el caudal de metano en la corriente de alimentación ($\text{V}/\text{F}_{\text{CH}_4,0}$) es como máximo de 0,1 $\text{m}^3\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$; y/o **porque** el proceso comprende una presión operativa en el reactor que oscila entre 0,2 y 5,0 MPa; preferentemente entre 0,3 y 4,0 MPa; más preferentemente entre 0,4 y 1,8 MPa.

- 5 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la corriente de producto comprende etileno (C_2H_4) y etano (C_2H_6), en donde la relación molar C_2H_4 : C_2H_6 está por encima de 3,0; con preferencia que oscila entre 3:1 y 8,0.
- 10 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa CH_4 : O_2 que oscila entre 8,0 y 14,0 y una temperatura de entrada operativa que oscila entre 200 y 550 °C; con preferencia, la presión operativa en el reactor oscila entre 0,6 y 1,0 MPa y/o la temperatura de entrada operativa oscila entre 350 y 550 °C.
- 15 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la corriente de alimentación gaseosa muestra una temperatura de entrada operativa que oscila entre 30 °C y 300 °C y una presión operativa en el reactor que oscila entre 0,5 y 1,8 MPa; con preferencia, la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa CH_4 : O_2 que oscila entre 7,0 y 9,5.
- 20 14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la corriente de alimentación gaseosa muestra una temperatura de entrada operativa que oscila entre 30 °C y 200 °C, una presión operativa en el reactor que oscila entre 0,3 y 0,8 MPa; y la corriente de alimentación gaseosa muestra una relación molar operativa CH_4 : O_2 que oscila entre 7,0 y 9,0.
- 25 15. Método que comprende proporcionar la corriente de producto (17) recuperada en el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y realizar una reacción seleccionada entre una hidroformilación y una fermentación de gas de síntesis; preferentemente la corriente de producto (17) que comprende dióxido de carbono y una o más olefinas; el método carece de una etapa de separación del dióxido de carbono de una o más olefinas antes de realizar una reacción seleccionada entre una hidroformilación y una fermentación del gas de síntesis.

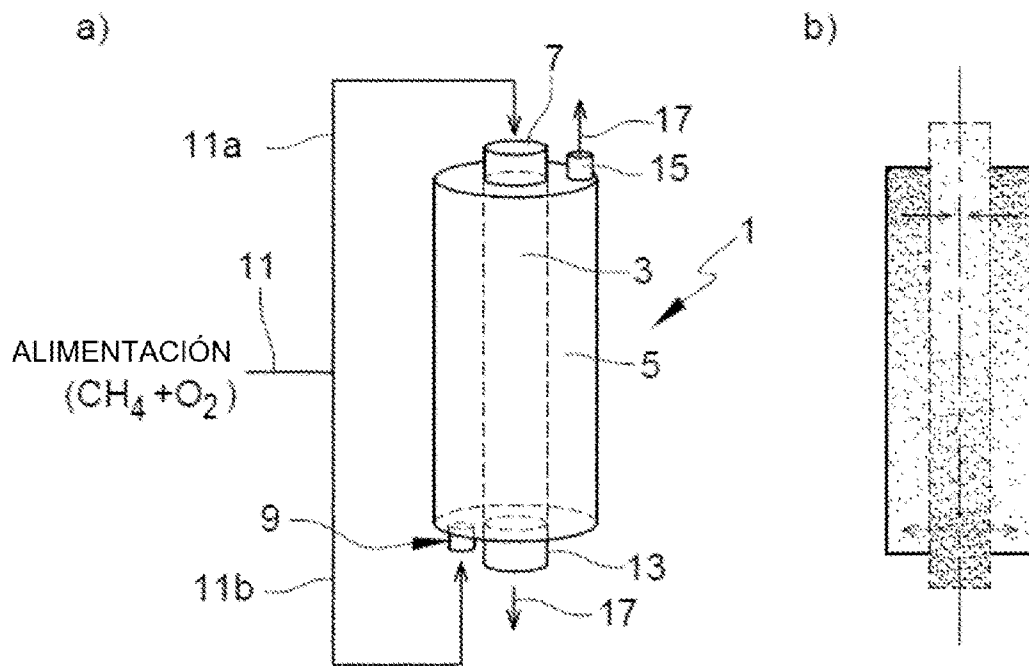


Figura 1

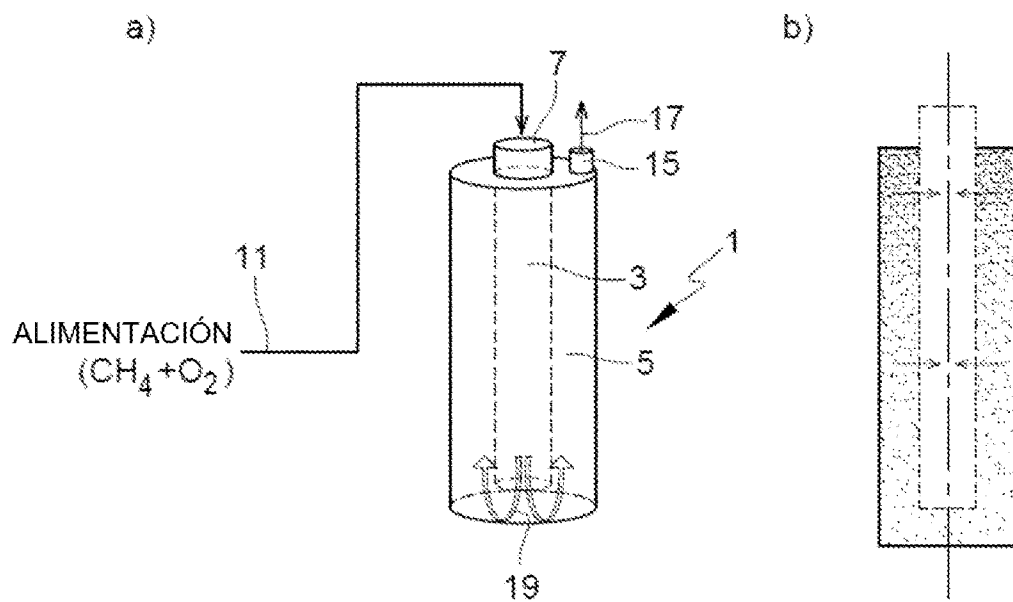


Figura 2

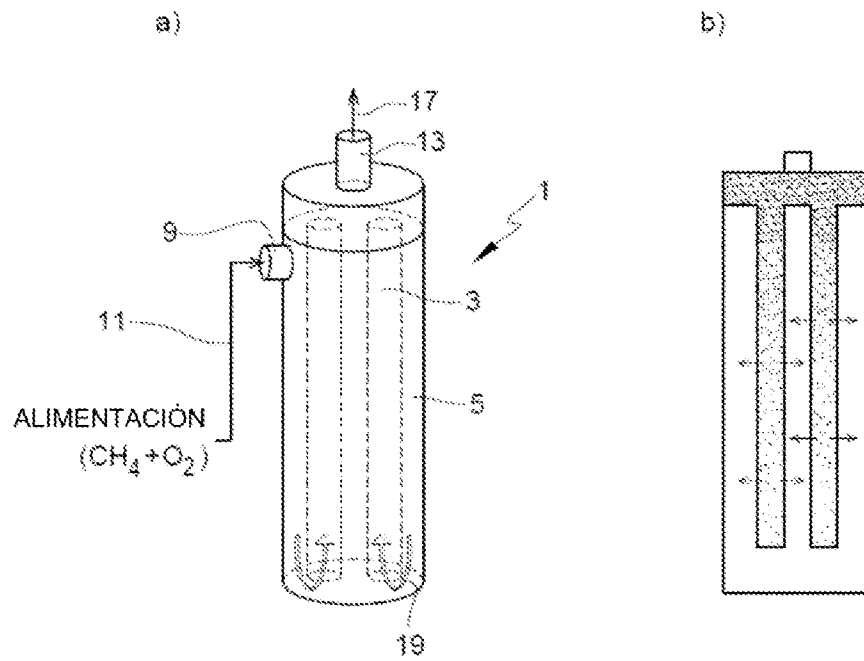


Figura 3

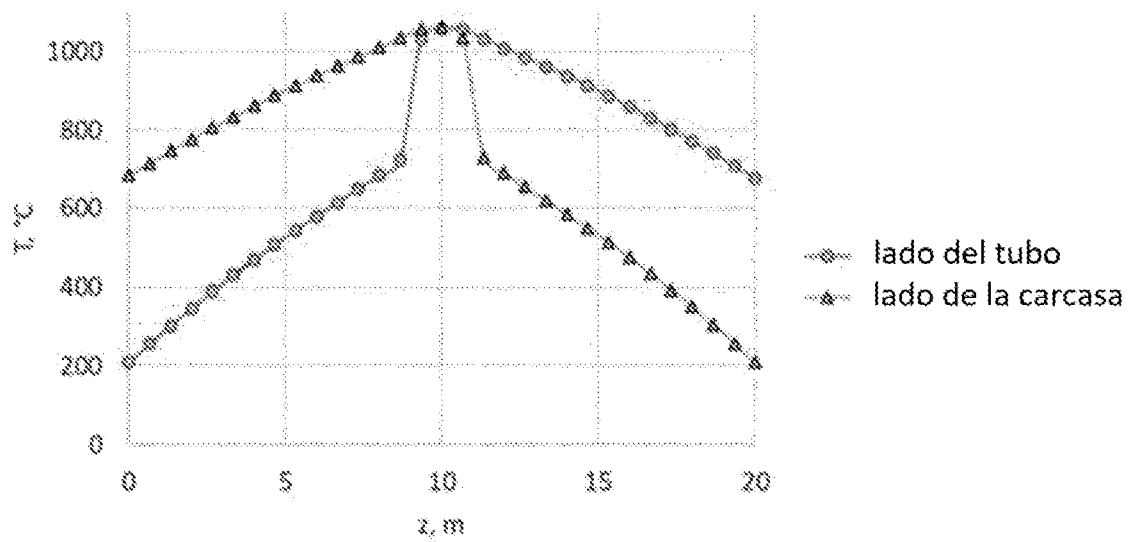


Figura 4

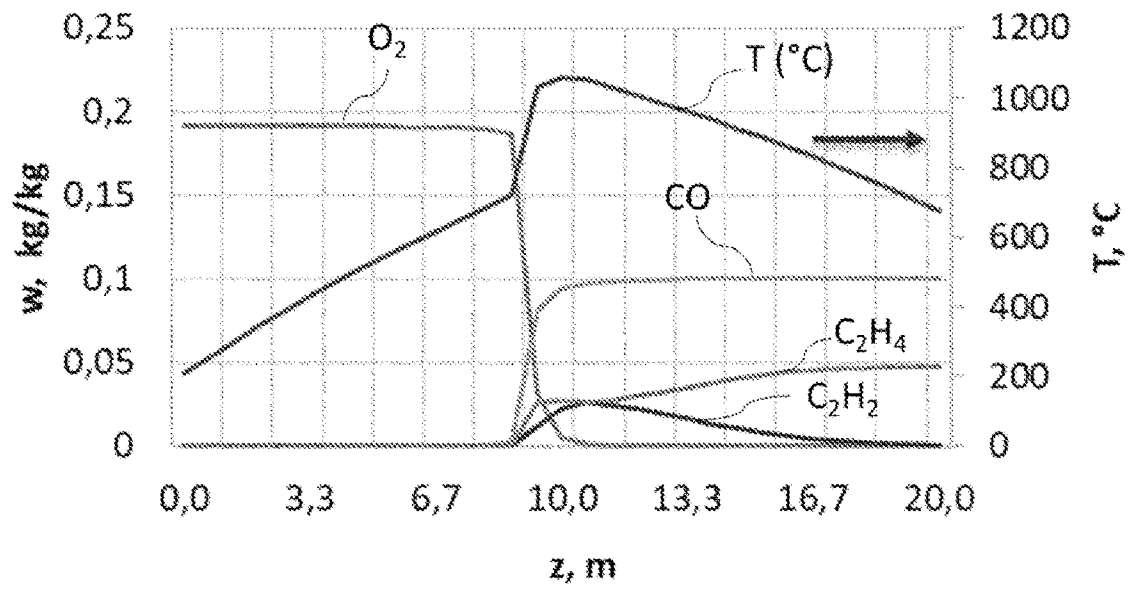


Figura 5