

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
2 de agosto de 2012 (02.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/101302 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 5/42 (2006.01) *C07C 27/00* (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01) *C07C 31/04* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070008

(22) Fecha de presentación internacional:
10 de enero de 2012 (10.01.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130088 26 de enero de 2011 (26.01.2011) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **SASTRE CALABUIG, Francesc** [ES/ES]; Jaume I, 19, E-46725 Rotova (Valencia) (ES). **CORMA CANOS, Avelino** [ES/ES]; C/ Daniel Balaciart 6, 46, E-46020 Valencia (ES). **GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo** [ES/ES]; Miramar, 5, E-46410 Sueca (Valencia) (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING METHANE INTO OXYGENATED DERIVATIVES OF A CARBON ATOM

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIÓN DE METANO A DERIVADOS OXIGENADOS DE UN ÁTOMO DE CARBONO

(57) Abstract: The invention relates to a method for converting methane into oxygenated derivatives, characterised in that it comprises the irradiation of a solid surface with UV light having a wavelength of less than 200nm and in that it occurs on the surface of a solid that is preferably microporous, in which the selectivity values obtained are above 90% for conversions of around 10%.

(57) Resumen: Procedimiento para la transformación de metano en derivados oxigenados caracterizado porque comprende la irradiación de una superficie sólida con luz UV de longitud de onda inferior a 200nm y que ocurre en la superficie de un sólido, preferentemente microporoso, y donde la selectividades alcanzadas son superiores a 90% para conversiones en torno del 10%.



WO 2012/101302 A1

**PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIÓN DE METANO A DERIVADOS
OXIGENADOS DE UN ÁTOMO DE CARBONO**

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la transformación de metano en derivados de un carbono conteniendo uno o más átomos de oxígeno mediante el empleo de luz ultravioleta de longitud de onda menor que 200 nm en presencia de un material sólido.

10

Estado de la técnica

 El gas natural tiene como principal componente el metano el cual es un hidrocarburo que presenta el más bajo punto de ebullición y es difícil de licuar. Sería de gran utilidad el poder transformar el metano en derivados líquidos que pudieran facilitar el transporte y el uso de este combustible desde los lugares donde se encuentre los campos de extracción del gas natural hasta los sitios donde éste es consumido.

20

 Actualmente el principal proceso industrial de transformación del metano consiste en el reformado al vapor (Ecuación 1) donde a temperaturas elevadas el metano reacciona con vapor de agua para producir monóxido de carbono e hidrógeno (J. N. Armor, *Applied Catalysis a-General* **1999**, 176, 159; J. P. Vanhook, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1980**, 21, 1.)

 El gas resultante del reformado del metano se puede denominar gas de síntesis y es susceptible de posterior transformación y en particular la separación de sus

30

componentes o la reducción del contenido de CO mediante procesos tales como el denominado "water gas shift". Sin embargo, el proceso industrial de reformado al vapor se lleva a cabo en grandes instalaciones que operan en

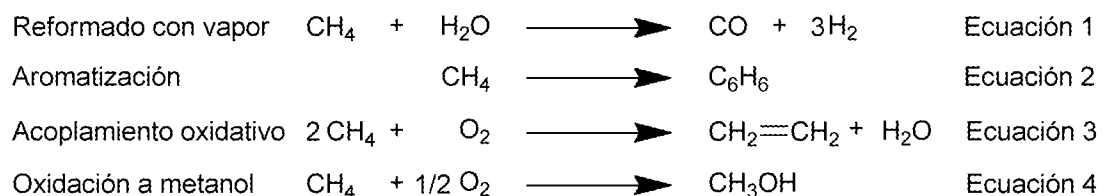
5 condiciones óptimas y que requieren elevadas inversiones de capital así como extensiones de terreno suficientes para la instalación de la planta química. El desarrollar procesos de transformación de metano en derivados líquidos de fácil transporte los cuales puedan llevarse a

10 cabo en pequeñas instalaciones y que requieran inversiones de capital bajas tendría un gran impacto económico.

En este contexto se están realizando actualmente estudios para la transformación directa de metano en

15 hidrocarburos aromáticos, acoplamiento oxidativo a etileno así como la oxidación directa a metanol. El esquema 1 resume alguno de los procesos que son objeto de estudio para conseguir la transformación de metano en otros derivados de manera alternativa al reformado por

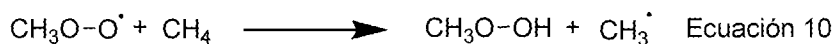
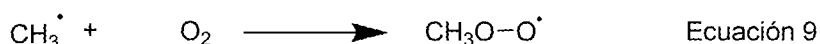
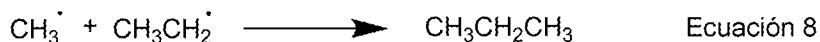
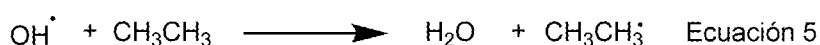
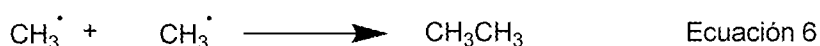
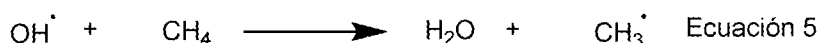
20 vapor.



Sin embargo todos los procesos de transformación del metano se encuentran limitados por las altas temperaturas que requieren y por el hecho de que los catalizadores

25 sufren desactivación en el transcurso del tiempo.

Un proceso general que permite la transformación del metano se basa en el ataque de radicales hidroxilo (OH) sobre este compuesto. Debido a la mayor estabilidad del enlace O-H, el radical hidroxilo es capaz de abstraer un átomo de hidrógeno del metano para dar lugar al radical metilo. Este radical metilo que actúa como especie primaria puede sufrir acoplamiento para dar lugar a etano o metanol según reaccione con otro radical metilo o un radical hidroxilo, respectivamente. Las ecuaciones 4 a 9 resumen los procesos que pueden derivarse del ataque del radical hidroxilo sobre el metano.



Aunque la activación del metano vía radicales y en particular mediante el empleo de radical hidroxilo es un proceso general para la funcionalización de este hidrocarburo y que además se puede llevar a cabo a temperaturas moderadas, estas reacciones transcurren con una muy baja selectividad incluso para conversiones bajas. La razón de esta baja selectividad es que los productos primarios de reacción sufren el ataque radicalario con mucha mayor rapidez que el metano por lo que estos productos primarios se convierten en

secundarios obteniéndose de esta manera mezclas de reacción complejas que son difíciles de manejar y que poseen bajo valor económico. Los intentos de conseguir selectividad en este proceso radicalario, tanto en fase
5 gas como en fase líquida, no han dado los resultados apetecibles por lo que de forma general se ha descartado este tipo de mecanismos en la transformación del metano.

El radical hidroxilo que puede ser empleado en la activación del metano puede obtenerse principalmente a
10 partir del peróxido de hidrógeno mediante reducción con una sal de hierro II u otro metal de transición (reacción de Fenton) sin embargo este proceso requiere de medio acuoso donde la solubilidad del metano es sumamente baja.

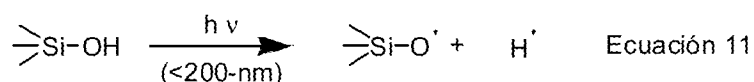
Alternativamente el radical hidroxilo puede ser
15 generado fotocatalíticamente, como por ejemplo mediante irradiación con luz ultravioleta de longitud de onda inferior a 350nm del dióxido de titanio en fase anatasa. Finalmente, y directamente relacionado con la presente invención, el radical hidroxilo puede ser generado
20 mediante ruptura hemolítica del enlace hidrógeno-oxígeno del agua promovida por luz de longitud de onda corta, inferior a 200 nm. El agua no presenta absorción en el espectro ultravioleta-visible en la región entre 200 y 800 nm por lo que la irradiación directa de la misma
25 requiere longitudes de onda inferiores a 190 nm. Empleando una lámpara de mercurio de baja presión que emite a 185 nm se puede excitar directamente la molécula de agua, habiéndose descrito que esta molécula sufre la rotura homolítica del enlace hidrogeno oxígeno con un
30 rendimiento cuántico cercano a la unidad cuando se

irradia a 185 nm (N. Getoff, G. O. Schenk, *Photochem. Photobiol.* **1968**, 8, 167.)

Descripción de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de transformación de metano en derivados oxigenados con un átomo de carbono mediante la irradiación con luz ultravioleta de longitud de onda inferior a 200nm en presencia de un material sólido. De
10 esta manera se puede llegar a conseguir selectividad en las reacciones de transformación transformación en un derivado del metano llevando a cabo la reacción sobre una superficie o espacio confinado.

El fundamento de la presente invención consiste en
15 que la irradiación de los grupos hidroxilos presentes en la superficie de muchos materiales, con luz ultravioleta profundo, da lugar a radicales oxilo ($-O\cdot$), tal y como se indica en la Ecuación 11 para el caso de la irradiación de un grupo silanol.



20

Estos radicales oxilo son capaces de abstraer un átomo de hidrógeno del metano para dar lugar a radicales metilo los cuales permanecen absorbidos en la superficie pudiendo formar incluso enlaces covalentes con grupos
25 superficiales. Además estos radicales metilo, pueden ser atrapados por oxígeno molecular (ecuación 9) si éste se encuentra presente en el medio de reacción, dando lugar a radicales alquil peroxilo, los cuales, permanecen

igualmente adsorbidos o incluso enlazados covalentemente con de la superficie del sólido o en el interior de los microporos del material. El origen de la selectividad alcanzada en el proceso deriva de confinar la reacción radicalaria sobre una superficie, o en el interior de un espacio restringido minimizando de esta manera las reacciones secundarias.

El procedimiento de la presente invención se basa en el empleo de materiales sólidos que posean una alta densidad de grupos hidroxilos superficiales, los cuales además tengan las características ácido-base adecuadas. Entre los materiales preferidos de la invención se encuentran los materiales porosos, especialmente de tamaño de poro inferior a 2 nm. y de forma preferente en el intervalo de los microporos.

Unos tipos de materiales donde se alcanzan altas selectividades en la transformación del metano mediante luz ultravioleta profundo son las zeolitas, tanto de tamaño de poro grande, como medio. En este caso la estructura cristalina del material, define canales y cavidades donde se encuentran grupos hidroxilo, y donde tienen lugar la transformación del metano mediante irradiación.

Como lámparas para llevar a cabo la irradiación se pueden emplear las de deuterio gas (emisión de mayor intensidad a 165 nm) y las de vapor de mercurio de baja presión (185 nm) de potencia adecuada y de forma preferente de unos pocos vatios.

La etapa de irradiación se puede llevar a cabo en un recipiente con ventana de cuarzo suprasil o de haluros de

iones metálicos alcalinotérreos (MgF_2) a través de la cual se ilumina con la lámpara y donde se contiene una capa delgada del material sólido donde va a tener lugar la reacción, que está en contacto con una atmósfera que
5 contiene metano, y que puede tener además otros gases tales como nitrógeno. El nitrógeno, u otro gas inerte, puede utilizarse como patrón, permitiendo la cuantificación del metano convertido y productos formados y los balances de materia. Además, si el oxígeno está
10 presente en el medio, este elemento puede llevar a cabo el atrapamiento de aquellos radicales que escapan a fase gas. La presión de estos gases puede ser atmosférica, inferior a la atmosférica o superior según se requiera.

Mediante el empleo de metano marcado isotópicamente
15 de manera que se encuentre enriquecido en ^{13}C y mediante el empleo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C para sólidos se puede establecer la reacción del metano en el interior del material, así como caracterizar y cuantificar los productos que se forman en la superficie
20 externa o interna del sólido.

Uso de materiales preferentes

Sin que constituya una limitación a la presente invención que no se restringe a los materiales
25 siguientes, existen unos tipos de aluminosilicatos adecuados para la transformación de metano descrita en el presente documento.

Entre los materiales preferidos en la presente invención se encuentran:

- Una zeolita Beta sin aluminio y preparada utilizando hidróxido de tetrametilamonio en la preparación del gel de síntesis
- Una zeolita Beta de tamaño de poro medio.
- 5 - Un aluminosilicato mesoporoso o microporoso.
- Un mesoporoso cuya estructura es del tipo MCM-41.
- Un material amorfo silíceo constituido con nanopartículas densas sin microporos.
- Un aluminosilicato mesoporoso o microporoso
- 10 constituido por nanopartículas de óxidos metálicos tales como CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 o combinaciones de ellos en cualquiera de sus fases y estando o no estructurados.
- Mezclas de los materiales mencionados
- 15 anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La **Figura 1** ilustra los productos de reacción determinados mediante RMN de ^{13}C en estado sólido que

20 presentes en la zeolita Beta con una relación Si/Al de 22 y preparada mediante el método de hidróxido de tetrametilamonio descrito en la literatura (M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mat. Chem.* **1998**, *8*, 2137).

25 La **figura 2** muestra espectros de RMN ^{13}C obtenidos al irradiar metano marcado isotópicamente con ^{13}C durante cada una de las etapas de varios ciclos de irradiación-extracción así como el espectro que se obtiene del agua de extracción. Esta figura ilustra cómo es posible

30 recuperar del material los derivados oxigenados formados

(espectros b y e) y reutilizar el mismo sólido en ciclos sucesivos.

La **figura 3** muestra un espectro RMN de ^{13}C mediante la técnica de polarización cruzada de una muestra de zeolita Beta sometida a irradiación.

La **figura 4** muestra una superposición de espectros de RMN de ^{13}C correspondiente a cada una de las etapas de irradiación/extracción y reuso llevadas a cabo según el ejemplo 3.

10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de transformación de metano caracterizado por que comprende: irradiar a longitudes de onda iguales o inferiores a 200 nm un sólido y producir una reacción radicalaria, en un reactor fotoquímico, formándose compuestos oxigenados de un átomo de carbono sobre la superficie del mismo.

El reactor fotoquímico puede poseer una lámpara de deuterio y una ventana de fluoruro de magnesio, o una lámpara de mercurio y una ventada de cuarzo.

El sólido empleado puede ser un aluminosilicato mesoporoso o microporoso. Por ejemplo, el sólido empleado puede ser una zeolita de tamaño de poro medio o pequeño. Dicha zeolita puede ser una zeolita Beta con una relación silicio/alumino entre infinito y 10.

El procedimiento puede llevarse a cabo mediante un ciclo en dos etapas:

- la primera comprende la irradiación fotoquímica y en ella se forman derivados de metano tanto en fase gas

como, preferentemente, en el interior del sólido, y
- la segunda etapa comprende la desorción de los
compuestos oxigenados presentes en el sólido.

La segunda etapa puede llevarse a cabo mediante
5 lavado del material con agua a 150°C.

El procedimiento también se puede llevar a cabo en
continuo introduciendo un flujo en el fotorreactor de
gases entre los que se encuentra metano y oxígeno y donde
los gases de salida contienen metanol y otros derivados
10 oxigenados. La temperatura preferente es de 80°C.

La Figura 1 muestra un espectro de RMN ^{13}C en estado
sólido de una zeolita Beta (Si/Al 22) que se ha sometido
a irradiación de 165 nm en una atmósfera conteniendo
15 metano y aire.

Como puede verse en dicha figura 1, las señales que
aparecen entre 45 y 60 ppm corresponden a metanol
adsorbido y a grupos metoxi anclados a los diferentes
grupos silanoles. Por otra parte, las señales entre 80 y
20 100 ppm corresponden a compuestos hemi- y acetálicos
derivados del formaldehído y las señales en torno a 160
ppm corresponden a ácido fórmico presente en el material.
La proporción entre estos tres tipos de especies
oxigenadas derivadas del metano depende de la naturaleza
25 del sólido empleado en la irradiación el cual también
influye en la conversión que se alcanza de metano. Estos
datos, variación de distribución del producto y
conversión del metano en función de la naturaleza del
sólido, indican que la reacción tiene lugar en la
30 superficie, externa e interna, del material. Además

ensayos control donde se irradia en fase gas metano en presencia de vapor de agua, no conduce en la mayoría de condiciones empleadas, a la observación de ningún producto de reacción.

5 El metano convertido mediante reacción fotoquímica con ultravioleta profundo de superficies sólidas, se puede determinar mediante cromatografía de gases comparando el área relativa de metano y nitrógeno antes y después de la irradiación. Además cromatografía de gases
10 empleando detectores de TCD y FID permite establecer la presencia en fase gas de productos derivados del metano entre los cuales las más importantes pueden ser hidrógeno, etano y metanol. La Tabla 1 ilustra la distribución de productos determinada en fase gas para la
15 irradiación del metano con luz de 165 nm sobre diferentes soportes.

Tabla 1. Datos de composición de la fase gas en contacto con el sólido tras irradiación con luz UV de 165 nm de una mezcla de metano y aire.

20

Selecti- vidad	Silica- lita	Beta (Si, F)	Beta (Al, F)	Beta (Si, OH)	Beta (Al, OH)	Sili- ca gel	Beta 811
Etano	30,81	44,56	38,22	44,77	46,02	25,80	29,20
Propano	2,25	3,28	2,64	6,01	7,10	13,81	5,70
Metanol	17,26	20,84	12,34	14,28	15,50	13,11	7,60
Hidró- Geno	21,43	21,81	16,05	8,52	16,33	26,34	7,70

La zeolita empleada en la presente invención puede estar hidratada sin que influya en su actividad el grado de hidratación. Además puede emplearse zeolitas con

diferentes estructuras y composición. Por otra parte, pueden emplearse igualmente otros sólidos micro-/meso- o macroporosos así como materiales densos sin poros. Sin intención de ser exhaustivo, la transformación del metano
5 puede llevarse a cabo sobre todo tipo de sílices, aluminas y óxidos de varios metales.

La irradiación puede llevarse a cabo por periodos entre 5 min. y varios cientos de horas, lo que produce un aumento de conversión y una variación en la distribución
10 de productos. Lo más destacable es que se puede conseguir, optimizando tiempo de irradiación, naturaleza del material y cantidad del oxígeno presente, conversiones de metano en torno al 10% con una selectividad global hacia derivados oxigenados de un
15 átomo de carbono superior al 90 %. Este resultado es sorprendente y no cabría deducirse del estado del arte puesto que a este nivel de conversión de una reacción radicalaria, la selectividad a compuestos oxigenados en fase gaseosa es muy inferior y de escasa utilidad.

20 El proceso de transformación del metano en derivados oxigenados con un átomo de carbono puede llevarse a cabo mediante un ciclo en dos etapas como se ha explicado anteriormente.

25 La Figura 2 muestra espectros de RMN ^{13}C en estado sólido (a, c, d y f) o en disolución acuosa (espectros b y e) obtenidos tras irradiar a 165 nm una zeolita Beta (Si/Al 22) en contacto con una fase gas que contiene metano (80 %) y aire (20 %) a una presión total de 0.5
30 bar. El espectro a corresponde al espectro de la zeolita

tras la irradiación. El espectro b corresponde al agua de extracción de la zeolita una vez irradiada. El espectro c corresponde a la zeolita Beta que fue irradiada tras ser extraída con agua. Los espectros d, e y f corresponden a
5 un segundo ciclo de irradiación-extracción.

Alternativamente es posible utilizar un proceso de una sola etapa llevado a cabo en continuo, en la que un flujo de una mezcla de metano, nitrógeno y oxígeno o de
10 otros gases conteniendo metano entra en el reactor fotoquímico y sufre transformación sobre la superficie del material mientras que los productos en fase gas, son retirados del reactor. Este proceso en continuo puede llevarse a cabo a temperaturas superior al ambiente de
15 manera, y preferentemente entre 40°C y 100°C de manera que se favorezca la desorción de los productos del sólido a fase gas alcanzando una mezcla estacionaria de oxigenados en la fase gas.

20 Ejemplos

A continuación se describirán ejemplos no limitantes de la presente invención.

25 Ejemplo 1 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de los productos de reacción empleando metano enriquecido isotópicamente con ^{13}C .

En el interior de un reactor fotoquímico cilíndrico de 55 mm de diámetro y 61 mm de longitud, provisto de una ventana de fluoruro de magnesio y que posee acoplado una lámpara de deuterio en contacto con la ventana y cuya
30 potencia nominal es de 1.18 W se aloja una pastilla de

zeolita Beta de 100 mg de masa. Esta zeolita se obtiene siguiendo el método descrito en la bibliografía (A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, S. Valencia, *Chemical Communications* **2001**, 1486.) y se caracteriza por un área superficial de 490 m²/g y por no contener aluminio en la red. Antes de introducirse en el fotorreactor el material pulverulento se comprime en una prensa hidráulica a una presión de 1 Torr/cm² durante 1 min., con lo que se obtiene un disco de un diámetro de 10 mm. Tras introducir el sólido, el fotorreactor se carga con metano con una pureza del 99.9% y enriquecido con 99% de ¹³C hasta una presión de 0.8 bar. Seguidamente el fotorreactor se carga con aire hasta una presión de 1.2 bar. La lámpara se enciende y se procede a la irradiación por un periodo de tiempo de 1 h. La irradiación se lleva a cabo a temperatura ambiente (25 °C). Transcurrido este tiempo la fase gas es analizada inyectando una parte alícuota del gas presente en el fotorreactor con una jeringuilla de gases en un cromatógrafo de gases HP5890 que posee un sistema de dos columnas en serie y argón como gas portador. Hidrógeno, nitrógeno y metano se separan en una columna de tamiz molecular de 15 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interior conectada con un detector de conductividad térmica. El resto de componentes se separan en una columna de 50 m de longitud y 0.5 mm. de diámetro interior de *alúmina plot* que está conectada con un detector de ionización de llama (FID). La composición y porcentaje de cada uno de los componentes de la fase gas se establece por comparación por patrones y mediante el factor de respuesta.

Por otra parte, el disco de zeolita es molturado y se somete una parte del mismo a análisis elemental de combustión a fin de determinar su contenido en carbono.

5 El resto de muestra de zeolita Beta sometida a irradiación es analizado por RMN de ^{13}C mediante la técnica de polarización cruzada obteniéndose el espectro que se muestra en la **figura 3**. Los datos de conversión de metano se obtienen de la comparación de los moles
10 iniciales introducidos en el fotorreactor, con los moles de metano presentes al tiempo final de irradiación, utilizando el pico cromatográfico del nitrógeno como referencia. La composición del material orgánico presente en la zeolita se obtiene por combinación de los datos de
15 análisis elemental, con el espectro de RMN de ^{13}C .

La figura 3 muestra el espectro de RMN ^{13}C en estado sólido registrado en una muestra de zeolita Beta que ha sido sometida a irradiación con una lámpara de deuterio durante 1 h en contacto con una atmósfera de metano y
20 aire.

Ejemplo 2: Transformación de metano ultrapuro por radiación fotoquímica, en presencia de zeolita Beta pura sílice.

25 Este ejemplo utiliza el mismo procedimiento experimental que en el ejemplo 1 pero empleando como material de partida metano comercial de alta pureza (99.9995%). En este caso la conversión y la cantidad de materia orgánica presente en la zeolita se deduce como en
30 el ejemplo 1 pero no es posible el análisis directo de

los productos presentes en el sólido por RMN de ^{13}C . Sin embargo el material absorbido en el sólido se desorbe por tratamiento del sólido en un autoclave que contiene 2 ml de agua y que se calienta a 150°C durante 1 h. El agua
5 del autoclave se recupera, se separa del sólido y se analiza por RMN ^{13}C de líquidos observando una distribución de productos análoga a la descrita en el ejemplo 1.

10 **Ejemplo 3 Proceso de transformación del metano en 2 etapas donde el paso de irradiación es seguido por extracción de los componentes orgánicos en el sólido y reuso de la zeolita.**

En este caso se procede como se ha descrito en el ejemplo
15 1 empleando metano enriquecido con ^{13}C y que es sometido a irradiación durante 1h. Transcurrido este tiempo y tras registrar el espectro de RMN ^{13}C en estado sólido, se procede a una segunda etapa donde la zeolita molturada se coloca en un autoclave y se somete a extracción con agua
20 (2 ml) a 150°C durante 1 hora. A continuación se vuelve a registrar el espectro de RMN de ^{13}C del sólido observando la desaparición completa de las señales correspondientes a los productos oxigenados, derivados del metano. Al mismo tiempo RMN de ^{13}C del H_2O de extracción indica la
25 presencia de metanol, formaldehído y ácido fórmico en proporción 34%, 60.6% y 5.4%, lo que demuestra que el proceso de extracción ha sido exitoso. Aparte la zeolita recuperada tras el autoclave y donde se han desorbido los productos de reacción fotoquímica, se emplea en un
30 segundo ciclo de irradiación/extracción, consiguiéndose

los mismos resultados en cuanto a conversión y distribución de productos que los obtenidos en el primer ciclo. La figura 4 muestra una superposición de espectros de RMN de ^{13}C correspondiente a cada una de las etapas de irradiación/extracción y reuso.

Figura 4. Espectros de RMN de ^{13}C registrado en estado sólido (a, c, d y f) y líquido (b y e) para una zeolita Beta tras ser irradiada en contacto con una atmósfera de metano y aire (20 %) a 1 bar durante 1 h con una lámpara de deuterio (a). La muestra a se sometió a extracción con agua registrándose los espectros del agua extraída (espectro b) y de la zeolita tras la extracción (espectro c). Los espectros d, e y f corresponden a un segundo ciclo de irradiación-extracción.

15

Ejemplo 4: Irradiación en continuo a temperatura de 80°C

Este ejemplo se lleva a cabo con un reactor fotoquímico provisto con una lámpara de deuterio, que emite a 165 nm y de ventana de fluoruro de magnesio, cuyo cuerpo permite la entrada y salida de un flujo de gas. En el interior del reactor se coloca zeolita Beta idéntica a la muestra del ejemplo 1. La alimentación del reactor consiste en una mezcla de metano, nitrógeno y oxígeno en proporciones 60% 30% y 10% y el flujo del reactor es de 0.5 ml/min. El cuerpo del reactor se calienta mediante una resistencia eléctrica y mediante un termopar se controla la temperatura del mismo a 80°C. La salida del reactor posee una válvula que permite mantener constante la presión del reactor a 0.5 bar y el efluente resultante se analiza directamente en un cromatógrafo de gases. Alcanzado el régimen estacionario, se observan conversiones de metano entorno al 3% y donde además de

hidrógeno y cantidades menores de etano, se encuentra presente un 2% de metanol.

Ejemplo 5: Empleo de un fotorreactor con lámpara de
5 **mercurio.**

El procedimiento experimental y los métodos de análisis de este ejemplo son idénticos a los descritos en el ejemplo 1 con la diferencia de que la lámpara empleada no es de deuterio sino de vapor de mercurio a baja
10 presión, la cual posee un máximo de intensidad de emisión de 185 nm y una potencia a esa longitud de onda de 4 W. Además el cuerpo de este reactor es un cilindro de cuarzo suprasil de 60 mm de diámetro y 142 mm de longitud y donde el material sólido se dispone como lecho fino de
15 partículas de zeolita previamente prensadas, molturadas y tamizadas de entre 400 y 200 mesh. Debido a la diferencia de longitud de onda, absorptividad de los grupos hidroxilos y potencia lumínica, los tiempos de irradiación necesarios con este reactor son
20 considerablemente menores, pudiéndose alcanzar transformaciones como las indicadas en el ejemplo 1 con solo 5 min. de irradiación.

Reivindicaciones

1. Proceso de transformación de metano caracterizado por
5 que comprende: irradiar a longitudes de onda iguales o inferiores a 200 nm un sólido y producir una reacción radicalaria, en un reactor fotoquímico, formándose compuestos oxigenados de un átomo de carbono sobre la superficie del mismo.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactor fotoquímico posee una lámpara de deuterio y una ventana de fluoruro de magnesio.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactor fotoquímico posee una lámpara de mercurio y una ventada de cuarzo.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones
20 1 al 3 donde el sólido empleado es un aluminosilicato mesoporoso o microporoso.
5. Procedimiento según la reivindicación 4 donde el
25 sólido empleado es una zeolita de tamaño de poro medio o pequeño.
6. Procedimiento según la reivindicación 5 donde la
zeolita es una zeolita Beta con una relación
silicio/alumino entre infinito y 10.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

por que puede llevarse a cabo mediante un ciclo en dos etapas:

- La primera comprende la irradiación fotoquímica y en ella se forman derivados de metano tanto en fase gas como, preferentemente, en el interior del sólido,
- la segunda etapa comprende la desorción de los compuestos oxigenados presentes en el sólido.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la segunda etapa de lleva a cabo mediante lavado del material con agua a 150°C.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que se lleva a cabo en continuo introduciendo un flujo en el fotorreactor de gases entre los que se encuentra metano y oxígeno y donde los gases de salida contienen metanol y otros derivados oxigenados.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que se lleva a cabo a temperatura de 80°C.

11. Uso de una zeolita Beta seleccionada entre:

- una zeolita beta sin aluminio y preparada utilizando hidróxido de tetrametilamonio en la preparación del gel de síntesis,
- una zeolita Beta de tamaño de poro medio en un procedimiento como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Uso de un aluminosilicato mesoporoso o microporoso en un procedimiento como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 10.

5

13. Uso según la reivindicación 12, en el que el aluminosilicato mesoporoso tiene una estructura del tipo MCM-41.

10 14. Uso de un material amorfo silíceo constituido con nanopartículas densas sin microporos en un procedimiento como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 10.

15 15. Uso de un aluminosilicato mesoporoso o microporoso constituido por nanopartículas de óxidos metálicos en un procedimiento como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 10.

20 16. Uso según la reivindicación 15, en el que el óxido metálico está seleccionado entre CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 y combinaciones de los mismos, en cualquiera de sus fases y estando o no estructurados.

1/4

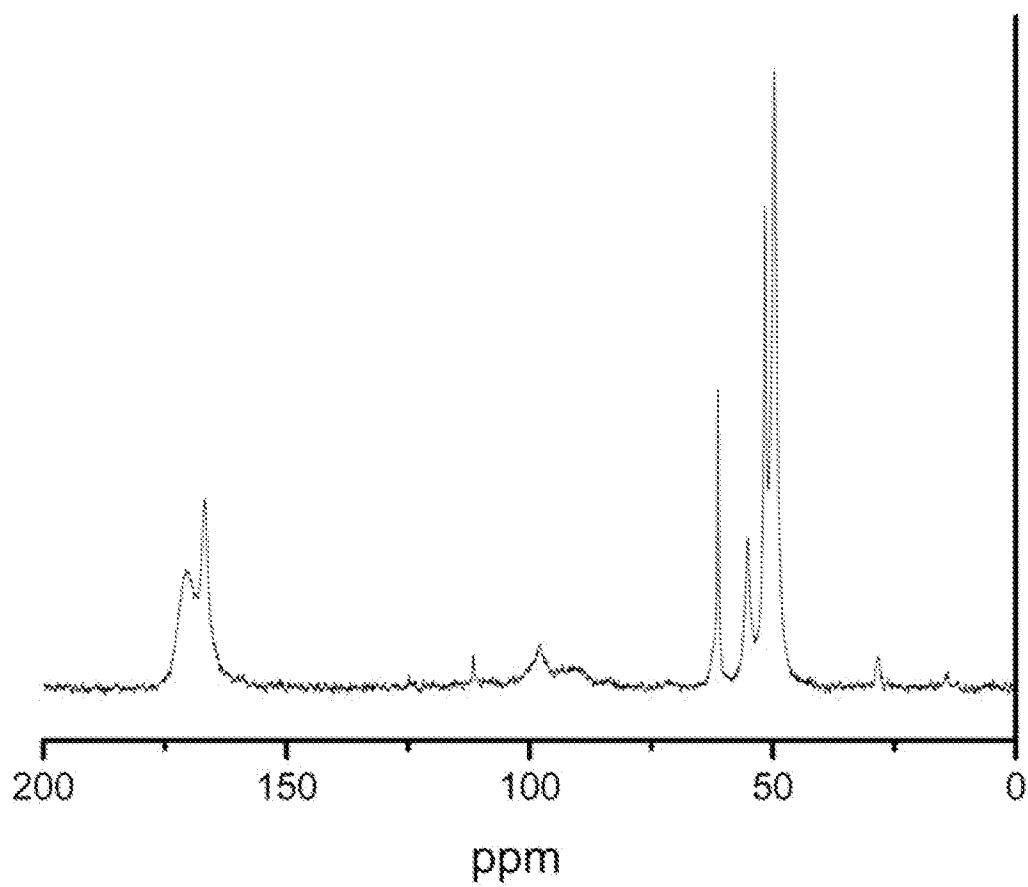


FIG. 1

2/4

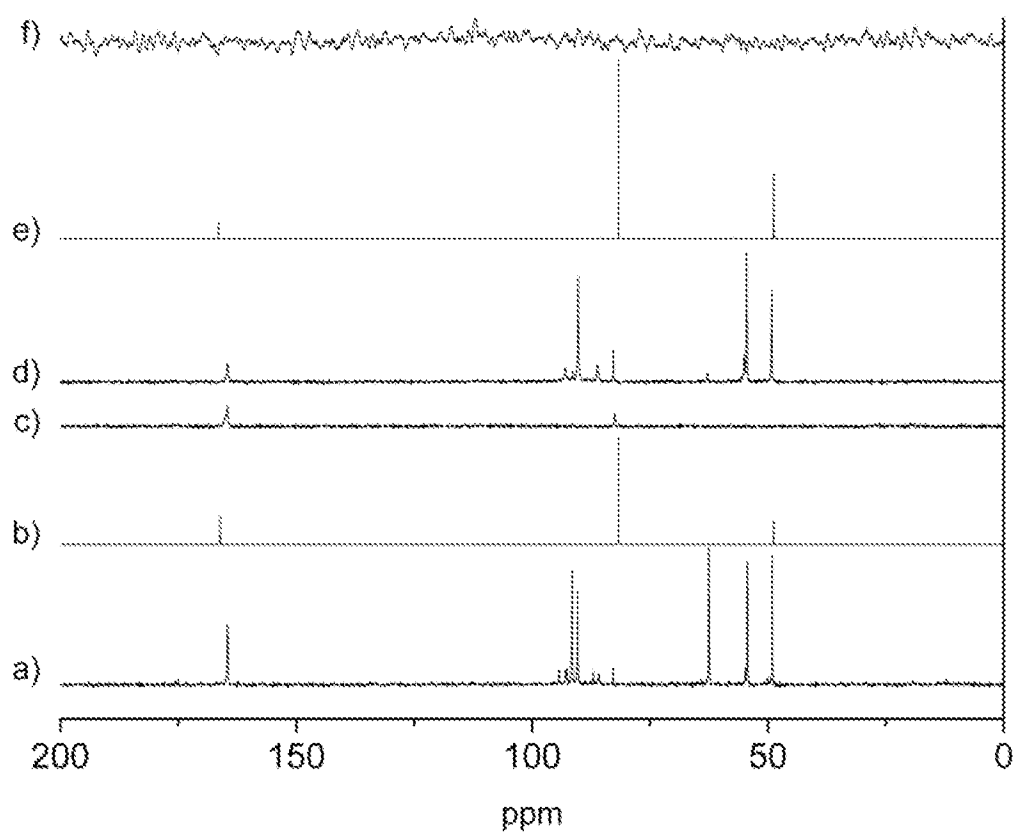


FIG. 2

3/4

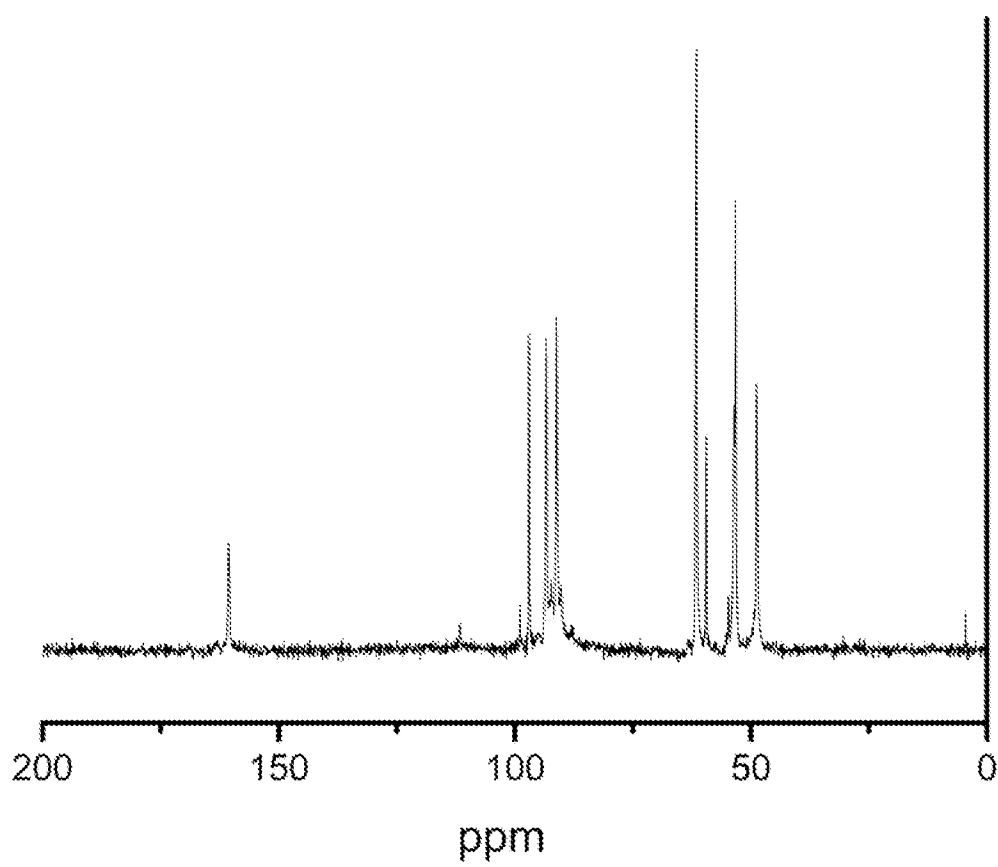


Fig. 3

4/4

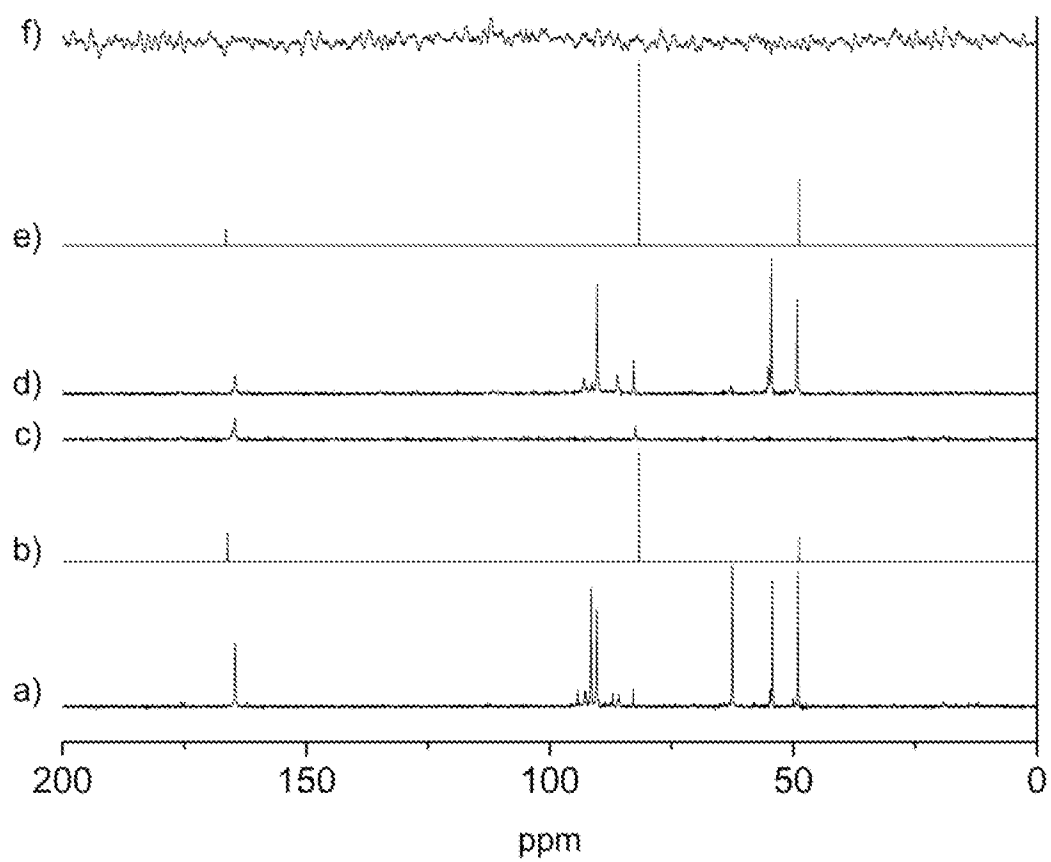


FIG. 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTGB1, TXTEP1, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. OGURA et. al. "Conversion of Methane to Oxygen-Containing Compounds by the Photochemical Reaction", Ind. Eng. Chem. Res., Vol 27, No. 8, 1988, pág. 1388-1389.	1-16
A	C.E. TAYLOR et. al "New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol", Catalyst Today (2000), 259-267, pág. 261.	1-16
A	J. H. LUNSFORD "Direct Conversion of Methane to Methanol and Higher Hydrocarbons", Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 36, 1988, Pages 359-371	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17/04/2012Date of mailing of the international search report
(26/04/2012)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04Authorized officer
I. González Balseyro

Telephone No. 91 3496881

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070008

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C5/42 (2006.01)

B01J19/08 (2006.01)

C07C27/00 (2006.01)

C07C31/04 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2012/070008

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTGB1, TXTEP1, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	K. OGURA et. al. "Conversion of Methane to Oxygen-Containing Compounds by the Photochemical Reaction", Ind. Eng. Chem. Res., Vol 27, No. 8, 1988, pág. 1388-1389.	1-16
A	C.E. TAYLOR et. al "New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol", Catalyst Today (2000), 259-267, pág. 261.	1-16
A	J. H. LUNSFORD "Direct Conversion of Methane to Methanol and Higher Hydrocarbons", Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 36, 1988, Pages 359-371	1-16

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
17/04/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
26 de abril de 2012 (26/04/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
I. González Balseyro

N° de teléfono 91 3496881

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C07C5/42 (2006.01)

B01J19/08 (2006.01)

C07C27/00 (2006.01)

C07C31/04 (2006.01)