

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 877 355**

51 Int. Cl.:

C07C 29/151 (2006.01)

C07C 29/154 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2017** **PCT/EP2017/053535**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017** **WO17140800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2017** **E 17704510 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.03.2021** **EP 3416936**

54 Título: **Proceso de producción de metanol**

30 Prioridad:

16.02.2016 EP 16382062

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

16.11.2021

73 Titular/es:

**FUNDACIÓ INSTITUT CATALÀ D'INVESTIGACIÓ
QUÍMICA (ICIQ) (100.0%)
Avinguda Països Catalans, 16
43007 Tarragona, ES**

72 Inventor/es:

**URAKAWA, ATSUSHI;
BANSODE, ATUL y
GAIKWAD, ROHIT VILAS**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 877 355 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de producción de metanol

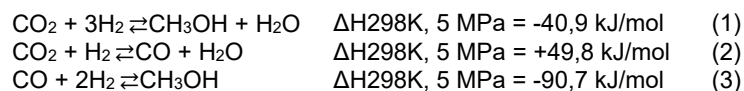
5 Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para producir metanol.

Antecedentes de la invención

10 La demanda de energía cada vez mayor para sostener la industrialización y el estilo de vida moderno ha llevado al agotamiento del consumo del suministro actual de energía primaria del mundo, combustibles fósiles finitos y no renovables. En paralelo, su consumo irreversible ha provocado la acumulación de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, haciendo que el clima cambie. Por el desarrollo sostenible de la humanidad, el ciclo del carbono debe cerrarse; la conversión de CO₂ en combustibles químicos y materias primas sirve como estrategia eficaz para hacer frente a los problemas ambientales y energéticos interrelacionados (M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F.C. Krebs, *Energ. Environ. Sci.*, 3 (2010) 43-81). La conversión catalítica heterogénea de CO₂ en combustibles y productos químicos de importancia industrial, tales como metanol, mediante la reacción de hidrogenación, ofrece un camino único para transformar una gran cantidad de CO₂ en un corto período de tiempo mediante altas velocidades de reacción. Las funciones vitales del metanol como portador de energía química y material de partida o como intermedio químico están bien reconocidas (G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2636-2639). Sin embargo, el CO₂ es una molécula termodinámicamente estable y relativamente inerte. Su activación típicamente requiere entrada de energía, por ejemplo, mediante el uso de presión y temperatura elevadas, así como estrategias efectivas tales como procesos catalíticos innovadores (O.d.Q.F. Araújo, J.L.d. Medeiros, R.M.B. Alves, *CO₂ Utilization: A Process Systems Engineering Vision*, 2014; A. Bansode, B. Tidona, P.R. von Rohr, A. Urakawa, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 767-778; V.N. Ipatieff, G.S. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2168-2171; J.G. van Bennekom, R.H. Venderbosch, J.G.M. Winkelman, E. Wilbers, D. Assink, K.P.J. Lemmens, H.J. Heeres, *Chem. Eng. Sci.*, 87 (2013) 204-208).

30 La hidrogenación de CO₂ a metanol es exotérmica (reacción 1), mientras que la reacción competitiva, transformación inversa agua-gas (RWGS, reacción 2), es endotérmica (J.A. Dumesic, G.W. Huber, M. Boudart, *Principles of Heterogeneous Catalysis*, en: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). Además, el CO producido por RWGS puede sufrir una hidrogenación exotérmica para formar metanol (reacción 3).



35 De acuerdo con el principio de Le Châtelier, las condiciones de reacción de alta presión y baja temperatura son favorables para lograr una alta conversión de CO₂ y selectividad de metanol. (J. Skrzypek, M. Lachowska, M. Grzesik, J. Sloczynski, P. Nowak, *Chem. Eng. J. and Biochem. Eng. J.*, 58 (1995) 101-108). De hecho, la ventaja necesidad de condiciones de alta presión en la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis (mezcla de CO y H₂ que típicamente contiene alguna fracción de CO₂) se conoce desde hace 90 años (BASF, patentes alemanas n.º 415 686, 441 433 y 462 837, 1923).

45 Desde el año 1966, la tendencia ha cambiado a la síntesis de metanol a baja presión (<10 MPa (100 bar)) utilizando catalizadores basados en Cu-ZnO altamente activos y económicos (J.B. Hansen, P.E. Højlund Nielsen, *Methanol Synthesis*, en: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). Para esta familia de catalizadores que son los más comunes para la síntesis de metanol en la actualidad, las ventajas de alta presión en la síntesis de metanol mediante la hidrogenación de CO y, en particular, de CO₂ no se habían explorado ni documentado durante mucho tiempo, excepto en el trabajo notificado por Ipatieff y Monroe en 1945 para catalizadores basados en Cu (V.N. Ipatieff, G.S. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2168-2171).

50 Recientemente, se ha indicado que un intervalo de condiciones de reacción de alta presión producía una conversión casi completa de CO₂ en metanol con alta selectividad usando catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ y también a productos derivados de metanol como éter dimetílico (DME) coañadiendo una zeolita ácida (A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.*, 309 (2014) 66-70 y el documento WO 2013/171239 A1). Una presión parcial de H₂ elevada (una relación molar de CO₂:H₂ = 1:> 10), mayor que la de la relación estequiométrica (es decir, CO₂:H₂ = 1:3, mediante la reacción 1) se ha notificado que es tanto cinética como termodinámicamente beneficiosa para la síntesis de metanol. Empleando una presión de reacción de 36 MPa (360 bar) (equivalente a una presión de reactante de 33,1 MPa (331 bar), debido a la presencia de Ar para el análisis de GC) se ha notificado que se logra una conversión de CO₂ sobresaliente (> 95 %) y selectividad de metanol (> 98 %), a 260 °C y a una velocidad espacial horaria del gas relativamente alta (GHSV) de aproximadamente 10.000 h⁻¹. El catalizador empleado para lograr esto fue un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃, al que se hace referencia en *J. Catal.*, 309 (2014) 66-70 as "Cu/ZnO/Al₂O₃ (I)". El mismo catalizador también se emplea en muchas de las reacciones descritas en el documento WO 2013/171239 A1 y en dicho documento se denomina mezcla (IIA). Las condiciones de alta presión que exigen energía no son necesariamente desventajosas en esta reacción debido a los requisitos geométricos más pequeños para el reactor y el área de la planta, lo que reduce el coste de

capital y posiblemente mejore los aspectos de seguridad (A. Bansode, B. Tidona, P.R. von Rohr, A. Urakawa, Catal. Sci. Technol., 3 (2013) 767-778; A. Bansode, A. Urakawa, J. Catal., 309 (2014) 66-70). Además, el coste energético asociado con la compresión de los reactivos es menos significativo que el requerido para la producción de hidrógeno en el proceso general de hidrogenación de CO₂ a metanol (B. Tidona, C. Koppold, A. Bansode, A. Urakawa, P. Rudolf von Rohr, J. Supercrit. Fluids, 78 (2013) 70-77). Sin embargo, a pesar de la conversión de CO₂ excepcionalmente alta y la selectividad del metanol en condiciones de alta presión y también la alta viabilidad del proceso en términos de costes y productividad del metanol, la condición de reacción notificada requiere reciclado o conversión adicional del H₂ sin reaccionar alimentado en exceso. Asimismo, el CO producido por RWGS debe reciclarse si la selectividad del metanol no es lo suficientemente alta.

El reciclaje del precioso H₂ solo se puede evitar logrando su conversión completa. En otras palabras, el desafío a este respecto es lograr la conversión completa tanto de CO₂ como de H₂ con una alta productividad de metanol, dejando poco o nada de CO en la corriente de producto.

Este objetivo requeriría la operación de la reacción en o cerca de la relación molar estequiométrica de CO₂ respecto a H₂ de 1:3. Sin embargo, un experimento notificado en J. Catal., 309 (2014) 66-70, que se llevó a cabo en la relación molar estequiométrica de CO₂:H₂ de 1:3, empleando el mismo catalizador "Cu/ZnO/Al₂O₃ (I)", la misma presión de reacción de 36 MPa (360 bar) (equivalente a una presión de reactante de 33,1 MPa (331 bar), debido a la presencia de Ar), y la misma temperatura y GHSV (260 °C y aproximadamente 10.000 h⁻¹ respectivamente), solo se logró una conversión de CO₂ relativamente baja (37 %) y selectividad de metanol (72 %) en comparación con la reacción equivalente realizada con una relación molar CO₂:H₂ de 1:>10. La reacción realizada en una relación molar de CO₂:H₂ de 1:3 también produjo un nivel elevado de CO en la corriente de producto, de más del 25 %.

Por tanto, sigue siendo un desafío clave, aumentar la productividad del metanol mediante la reacción entre H₂ y CO₂, al mismo tiempo que se evita la necesidad de reciclar H₂ y se minimiza el CO producido por los RWGS.

Sumario de la invención

La invención proporciona un proceso para la producción de metanol mediante hidrogenación estequiométrica de dióxido de carbono. El proceso de la invención puede lograr conversiones de CO₂ sobresalientes (por ejemplo, 90 %) y selectividades de metanol (> 95 %), en la relación de reactivo estequiométrica de 1:3 (CO₂:H₂) con buenos rendimientos en el tiempo en peso de metanol, de, por ejemplo, 1 g_{MEOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Ventajosamente, la relación de reactante empleada significa que se puede consumir todo o casi todo el hidrógeno, lo que minimiza la cantidad de H₂ que debe reciclarse. Las excepcionales conversiones de CO₂ y selectividades de metanol logradas también conducen a niveles reducidos de producto de monóxido de carbono, reduciendo o evitando así la necesidad de reciclar CO. El proceso también se puede usar ventajosamente para sintetizar metanol con rendimientos de tiempo en peso muy altos (por ejemplo, 4,5 g_{MEOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹), a altas velocidades espaciales, de nuevo usando una relación molar estequiométrica de CO₂ respecto a H₂. Es un hallazgo de la invención que tales ventajas se pueden lograr en condiciones particulares de alta presión y por encima de un umbral de temperatura, utilizando un catalizador que contiene Cu/ZnO con un área superficial de cobre específica alta. Un efecto inesperado de la invención es que el proceso es altamente productivo para el metanol; el uso de este catalizador en particular permite incrementar las velocidades espaciales mientras se mantiene una alta conversión y selectividad al metanol. Se logran otras ventajas asegurando que una alta proporción de los sitios activos del catalizador estén presentes en la capa de difusión accesible del catalizador, es decir, en la parte del catalizador que es accesible a los reactantes H₂ y CO₂, proporcionando ventajosamente rendimientos elevados en peso (por ejemplo, hasta 15,3 g_{MEOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹).

En consecuencia, la invención proporciona un proceso para producir metanol, proceso que comprende poner en contacto H₂ y CO₂ con un catalizador sólido, a una temperatura de 200 °C a 300 °C y a una presión de reactante de 15 MPa (150 bar) a 50 MPa (500 bar), presión de reactante que es la suma de las presiones parciales del H₂ y CO₂, en donde:

la relación molar del H₂ respecto al CO₂ es x:1,0, en donde x es de 2,5 a 3,5; y
el catalizador comprende (i) un componente de cobre que es Cu, CuO o Cu₂O, o una mezcla de dos o tres de los mismos, y (ii)

ZnO, en donde el catalizador tiene un área superficial específica de cobre (S_{Cu}) de al menos 10 m²/g de catalizador.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico que muestra los efectos de la temperatura y la presión de reacción sobre la conversión de CO₂ (X_{CO2}) y la selectividad del metanol (S_{MEOH}) en la hidrogenación estequiométrica de CO₂ a alta presión utilizando un catalizador comercial de Cu/ZnO/Al₂O₃ a una GHSV constante de 10.000 h⁻¹ (5,87 NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹). Las líneas de puntos muestran la conversión de CO₂ en equilibrio teórico y la selectividad del metanol. A T= 300 °C, las líneas de puntos aparecen en el mismo orden, de arriba a abajo, así como las líneas continuas muestran los resultados experimentales.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la conversión de CO₂ (X_{CO2}) y la selectividad de metanol (S_{MEOH}) en la hidrogenación de CO₂ estequiométrica a alta presión en diferentes condiciones de GHSV (650-100.000 h⁻¹,

equivalente a $0,37\text{--}49,85 \text{ NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) a 280°C (4,6, 9,2, 18,4 y 44,2 MPa (46, 92, 184 y 442 bar)) y a 260°C (33,1 MPa (331 bar)) utilizando un catalizador comercial de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Los símbolos rellenos corresponden a los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador de una fracción de tamaño de 100-300 mm, mientras que los símbolos vacíos corresponden a los obtenidos con el catalizador de fracción de tamaño de 10-20 mm. Las flechas de la derecha indican los valores de equilibrio termodinámico a la temperatura y presión respectivas.

La Figura 3 es un gráfico que muestra (arriba) el rendimiento en peso de metanol (WTY_{MeOH}) en hidrogenación estequiométrica de CO_2 a alta presión en diferentes condiciones de GHSV ($650\text{--}100.000 \text{ h}^{-1}$, equivalente a $0,37\text{--}49,85 \text{ NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) a 280°C (4,6 MPa (46 bar), 9,2 MPa (92 bar), 18,4 MPa (184 bar) y 44,2 MPa (442 bar)) y a 260°C (33,1 MPa (331 bar)) utilizando un catalizador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Los símbolos rellenos corresponden a los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador de una fracción de tamaño de 100-300 mm, mientras que los símbolos vacíos corresponden a los obtenidos con el catalizador de fracción de tamaño de 10-20 mm, y (abajo) WTY_{MeOH} en el equilibrio de conversión y selectividad en los diferentes GHSV a 280°C (4,6 MPa (46 bar), 9,2 MPa (92 bar), 18,4 MPa (184 bar) y 44,2 MPa (442 bar)) a 260°C (33,1 MPa (331 bar)).

La Figura 4 es un gráfico que muestra la conversión en equilibrio teórica del CO_2 (X_{CO_2}) en diferentes condiciones de presión en función de la temperatura a $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$.

La Figura 5 es un gráfico que muestra la selectividad teórica del metanol (S_{MeOH}) en equilibrio en diferentes condiciones de presión en función de la temperatura usando una relación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un proceso para producir metanol. El proceso comprende poner en contacto H_2 y CO_2 con un catalizador sólido, a una temperatura de 200°C a 300°C y a una presión de reactante de 15 MPa (150 bar) a 50 MPa (500 bar). La relación molar del H_2 respecto al CO_2 es $x:1,0$, en donde x es de 2,5 a 3,5. El catalizador comprende (i) un componente de cobre que es Cu , CuO o Cu_2O , o una mezcla de dos o tres de los mismos, y (ii) ZnO . El catalizador tiene un área superficial específica de cobre (S_{Cu}) de al menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$ de catalizador.

El término "presión del reactante", como se usa en el presente documento, significa la suma de las presiones parciales de los reactantes. En el proceso de la invención, los reactantes son H_2 y CO_2 y, por tanto, la presión del reactante (de 15 MPa (150 bar) a 50 MPa (500 bar)) empleada en la presente invención se refiere a la suma de las presiones parciales del H_2 y el CO_2 .

Los reactivos H_2 y CO_2 y cualquier otro componente presente, además, pueden estar premezclados, es decir, mezclados antes de que la mezcla entre en contacto con el catalizador, para formar una alimentación de reactante que, luego, se pone en contacto con el catalizador. Como alternativa, los reactantes se pueden alimentar a un reactor por separado, en una pluralidad de diferentes alimentaciones, de modo que los gases reactantes (y cualquier otro componente presente) se mezclen juntos *in situ* en presencia del catalizador sólido.

Como se ha mencionado anteriormente, uno o más componentes adicionales también pueden estar presentes en la alimentación de reactantes o alimentaciones que están en contacto con el catalizador, además de los reactantes H_2 y CO_2 . El uno o más componentes adicionales son típicamente gases. Por ejemplo, un gas no oxidante o un gas inerte, puede estar presente adicionalmente. Un componente de gas inerte podría estar presente, por ejemplo, como gas portador. El nitrógeno, o un gas noble, puede estar presente, por ejemplo. En algunas realizaciones, hay un gas noble presente. Frecuentemente, cuando hay un gas noble presente, el gas noble es argón.

El uno o más componentes adicionales presentes en la alimentación o alimentaciones de reactantes pueden incluir adicional o alternativamente, por ejemplo, H_2O , que puede estar presente en forma de vapor de agua o vapor. Además, el uno o más componentes adicionales presentes en la alimentación o alimentaciones de reactante que se ponen en contacto con el catalizador, pueden o no incluir CO .

En algunos casos, la alimentación o alimentaciones de reactantes o comprenden CO , es decir, pueden estar ausentes de la alimentación o alimentaciones que se ponen en contacto con el catalizador.

Sin embargo, en otras realizaciones, la alimentación o alimentaciones del reactante sí comprenden CO . Por ejemplo, el proceso puede comprender el reciclado de componentes que no han reaccionado (es decir, realimentación) y tales componentes que no han reaccionado pueden incluir CO . Si hay CO en la alimentación o alimentaciones de reactante, es preferible que la relación molar de $\text{CO}_2:\text{CO}$ en la alimentación sea alta, por ejemplo, mayor que $10:1$, más preferentemente mayor de $100:1$ e incluso más preferentemente mayor de $1000:1$ o mayor que $10000:1$. Esto se debe a que la invención se refiere a la producción de metanol a partir de CO_2 y H_2 , no a partir de CO y H_2 .

Cuando uno o más de otros gases están presentes en la alimentación o alimentaciones de reactante, además de los gases reactantes H_2 y CO_2 , la presión total (que puede denominarse alternativamente "presión de reacción") será, por supuesto, mayor que la suma de las presiones parciales de los gases reactantes H_2 y CO_2 . En otras palabras, la presión de reacción será más alta que la presión del reactante en tales casos, la presión de reactante siempre es la suma de las presiones parciales de solo H_2 y CO_2 .

Por ejemplo, si el 8 % en moles de argón estuviera presente en la alimentación además del H_2 y el CO_2 , y el H_2 y el

CO₂ estuvieran presentes en una relación molar de 3:1, tal que la relación molar de CO₂:H₂:Ar fuera 23:69:8, por tanto, si la presión total (es decir, la "presión de reacción") fuera, digamos, 10 MPa (100 bar), la presión de reacción solo sería de 9,2 MPa (92 bar). De forma análoga, la presión de reacción de 5 MPa (50 bar) correspondería a una presión de reactante de 4,6 MPa (46 bar), la presión de reacción de 20 MPa (200 bar) correspondería a una presión de reactante de 18,4 MPa (184 bar), una presión de reacción de 36 MPa (360 bar) correspondería a una presión de reactante de 33,1 MPa (331 bar) y una presión de reacción de 48 MPa (480 bar) correspondería a una presión de reactante de 44,2 MPa (442 bar), si la composición de la alimentación consistía en CO₂, H₂ y Ar en una relación molar de 23:69:8.

Cuando uno o más de otros componentes, que típicamente serían gases, están presentes en la alimentación o alimentaciones que están en contacto con el catalizador además de los reactantes H₂ y CO₂, la relación e volumen de (a) el H₂ y el CO₂ combinados, a (b) los otros componentes, (a):(b), puede ser igual o mayor que 9:1. En otras palabras, el otro componente o componentes (normalmente un gas o gases) pueden constituir igual o menos del 10 % en volumen de la alimentación o alimentaciones de reactantes que están en contacto con el catalizador. Los otros gases pueden constituir, por ejemplo, igual o menos del 8 % en volumen de la alimentación o alimentaciones de reactantes, o, por ejemplo, igual o menos del 5 % en volumen o igual o menos del 2 % en volumen. Los otros gases pueden constituir, por ejemplo, igual o menos del 1 % en volumen de la alimentación o alimentaciones de reactantes, por ejemplo, igual o menos del 0,5 % en volumen, o igual o menos del 0,1 % en volumen.

Por lo tanto, frecuentemente, no hay otros gases presentes en la alimentación o alimentaciones de reactantes que están en contacto con el catalizador además de los reactantes H₂ y CO₂. La alimentación o alimentaciones de reactantes que se ponen en contacto con el catalizador pueden consistir esencialmente en los reactivos H₂ y CO₂. La alimentación o alimentaciones de reactante que se ponen en contacto con el catalizador pueden consistir en los reactantes H₂ y CO₂.

Frecuentemente, por ejemplo, la alimentación o alimentaciones de reactantes comprenden (y más típicamente consisten esencialmente en, o consisten en) los reactantes H₂ y CO₂, e igual o menos del 10 % en volumen de un gas inerte. Más típicamente, la proporción del gas inerte es igual o menor al 8 % en volumen, por ejemplo, igual o menor al 5 % en volumen o igual o menor al 2 % en volumen de un gas inerte. El gas inerte puede constituir, por ejemplo, igual o menos del 1 % en volumen de la alimentación o alimentaciones de reactantes, por ejemplo, igual o menos del 0,5 % en volumen, o igual o menos del 0,1 % en volumen. El gas inerte puede ser como se ha definido adicionalmente en lo que antecede, por ejemplo, puede ser nitrógeno o un gas noble. Frecuentemente, el gas inerte es argón.

Como se ha analizado anteriormente, la relación molar del H₂ respecto al CO₂ es x:1,0, en donde x es de 2,5 a 3,5. x puede ser, por ejemplo, de 2,6 a 3,4, o, digamos, de 2,7 a 3,3. Por ejemplo, x puede ser de 2,8 a 3,2, o, por ejemplo, de 2,9 a 3,1. Preferentemente, sin embargo, x es 3,0.

Como alternativa, x tal vez de 2,5 a 3,3, por ejemplo, de 2,6 a 3,2, o, por ejemplo, de 2,7 a 3,1. Por lo tanto, x puede ser de 2,8 a 3,1. De nuevo, sin embargo, se prefiere que x sea de 2,9 a 3,1, por ejemplo, aproximadamente 3,0.

Normalmente, la etapa de poner en contacto el H₂ y el CO₂ con el catalizador sólido comprende pasar el H₂ y el CO₂ sobre el catalizador.

Si otro componente está presente en la alimentación o alimentaciones de reactante, tales como uno o más componentes adicionales como se han definido anteriormente, por ejemplo, argón, luego, la etapa de poner en contacto el H₂ y el CO₂ con el catalizador sólido típicamente comprende pasar el H₂ y el CO₂ y uno o más de los otros componentes que están presentes en la alimentación o alimentaciones de reactante, sobre el catalizador.

En otras palabras, el proceso suele ser un proceso continuo (a diferencia de un proceso discontinuo). Normalmente, pasar el H₂ y el CO₂ sobre el catalizador comprende pasar el H₂ y el CO₂ a través de un reactor que comprende dicho catalizador. Preferentemente, pasar el H₂ y el CO₂ sobre el catalizador comprende pasar el H₂ y el CO₂ a través de un reactor que comprende un lecho fijo del catalizador.

Sin embargo, el proceso de la invención puede hacerse funcionar como un proceso discontinuo. El funcionamiento del proceso de la invención como un proceso discontinuo tiene la ventaja de que el tiempo de contacto entre los gases reactantes y el catalizador es comparativamente muy alto, dando lugar a una conversión de CO₂ muy alta y una selectividad de metanol muy alta. Por lo tanto, el proceso puede ser un proceso discontinuo.

Sin embargo, se prefiere un proceso continuo. Tal como se muestra en los ejemplos en el presente documento, cuando se opera como un proceso continuo, el proceso de la invención todavía puede proporcionar conversiones de CO₂ sobresalientes (por ejemplo, 90 %) y selectividades de metanol (> 95 %), y al mismo tiempo también ofrece buenos rendimientos de metanol de, por ejemplo, 1 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Además, a altas velocidades espaciales, se pueden lograr rendimientos muy altos de metanol de, por ejemplo, 4,5 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ y, en algunos casos, incluso mayores rendimientos, por ejemplo, 15,3 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Las expresiones "selectividad del metanol" y "selectividad para la formación de metanol", expresadas como un

porcentaje, se refieren a la cantidad molar de metanol producido con respecto a la cantidad molar total de todos los productos que contienen carbono obtenidos por la reacción.

- Las expresiones "conversión de dióxido de carbono" y "conversión de CO_2 " tienen el mismo significado y se usan indistintamente. Se refieren a la cantidad molar de dióxido de carbono (CO_2) transformado en otro compuesto químico en relación con la cantidad molar inicial de dióxido de carbono. En el caso de un proceso continuo, se refieren a la "conversión por paso de dióxido de carbono", es decir, la cantidad molar de dióxido de carbono transformado en otro compuesto químico en relación con la cantidad molar inicial de dióxido de carbono, después de una pasada por el reactor. Como alternativa, en el caso específico de un proceso discontinuo, se refieren a la cantidad molar de dióxido de carbono transformado en otro compuesto químico en relación con la cantidad inicial de dióxido de carbono, al final de la reacción. En el contexto de la invención, la conversión se expresa como un porcentaje y se puede calcular dividiendo el número de moles de productos que contienen carbono formados durante el proceso por el número de moles de dióxido de carbono inicialmente presentes.
- En el proceso de la invención, poner en contacto el H_2 y el CO_2 con el catalizador sólido típicamente comprende pasar el H_2 y el CO_2 (más cualquier otro componente que esté presente en la alimentación o alimentaciones de reactantes, que puede ser como se ha definido anteriormente y puede, por ejemplo, ser argón) sobre el catalizador a una velocidad espacial de al menos 500 h^{-1} .
- Si otro componente está presente en la alimentación o alimentaciones de reactante, tales como uno o más componentes adicionales como se han definido anteriormente, por ejemplo, argón, luego, la etapa de poner en contacto el H_2 y el CO_2 con el catalizador sólido típicamente comprende pasar el H_2 y el CO_2 y uno o más de los otros componentes que están presentes en la alimentación o alimentaciones de reactante, sobre el catalizador a una velocidad espacial de al menos 500 h^{-1} .
- La expresión "velocidad espacial", como se usa en el presente documento, se refiere al cociente del caudal volumétrico entrante de la alimentación del reactante dividido por el volumen del reactor que está ocupado por el catalizador (incluido el volumen del catalizador) e indica los volúmenes de alimentación del reactor que se pueden tratar en una unidad de tiempo. La velocidad espacial se puede expresar como $SV = u_0/V$, donde u_0 representa el caudal volumétrico de la alimentación de reactivo que entra en el reactor (por ejemplo, expresado en m^3 por segundo o m^3 por hora), y V representa el volumen del propio reactor (por ejemplo, expresado en m^3) que está ocupado por el catalizador (incluido el volumen de catalizador). Existen valores especiales para esta medición para líquidos y gases, y para sistemas que utilizan catalizadores sólidos.
- Las expresiones "velocidad espacial horaria del gas" o "GHSV" tienen el mismo significado y se usan indistintamente. GHSV es la medida específica de la velocidad espacial de los gases y se define por el caudal volumétrico de la corriente de entrada a presión normal (presión atmosférica) dividido por el volumen del reactor que ocupa el catalizador (incluido el volumen del catalizador).
- Típicamente, la velocidad espacial a la que se hace referencia en este documento es la velocidad espacial horaria del gas. Por lo tanto, típicamente, en el proceso de la invención, poner en contacto el H_2 y el CO_2 con el catalizador sólido comprende pasar el H_2 y el CO_2 sobre el catalizador a una velocidad espacial horaria del gas de al menos 500 h^{-1} .
- Si otro componente está presente en la alimentación o alimentaciones de reactante, tales como uno o más componentes adicionales como se han definido anteriormente, por ejemplo, argón, luego, la etapa de poner en contacto el H_2 y el CO_2 con el catalizador sólido típicamente comprende pasar el H_2 y el CO_2 y uno o más de los otros componentes que están presentes en la alimentación o alimentaciones de reactante, sobre el catalizador a una velocidad espacial horaria del gas de al menos 500 h^{-1} .
- El catalizador sólido usado en el proceso de la invención comprende óxido de zinc (ZnO) y un componente de cobre. El componente de cobre es Cu , CuO o Cu_2O , o una mezcla de dos o tres de los mismos. Por lo tanto, el componente de cobre puede ser CuO ; una mezcla de CuO y Cu_2O ; una mezcla de CuO , Cu_2O y Cu ; Cu_2O ; una mezcla de CuO y Cu ; una mezcla Cu_2O y Cu ; o Cu .
- Las especies presentes en el componente de cobre pueden depender de la medida en que el componente de cobre ha sufrido una reducción. El componente de cobre puede sufrir una reducción en presencia de gas hidrógeno. En particular, parte o la totalidad de cualquier CuO en el catalizador puede reducirse a Cu_2O , Cu o una mezcla de los mismos, y una parte o la totalidad de cualquier Cu_2O en el catalizador puede reducirse a Cu .
- Tal como apreciará el experto en la materia, la presencia de hidrógeno en la alimentación de reactante conducirá típicamente a una reducción de este tipo.
- Además, antes de la etapa de poner en contacto el H_2 y el CO_2 con el catalizador sólido, el proceso de la invención puede comprender además una etapa de reducción del catalizador. La etapa de reducción del catalizador puede comprender tratar el catalizador con gas hidrógeno. El tratamiento con hidrógeno gaseoso puede realizarse a

temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura superior a 200 °C, y más típicamente superior a 300 °C. El tratamiento puede llevarse a cabo durante al menos 10 minutos, por ejemplo, durante al menos 30 minutos, o, por ejemplo, al menos una hora. Tal etapa también resultará en la reducción de parte o la totalidad de cualquier CuO en el catalizador a Cu₂O, Cu o una mezcla de los mismos, y/o la reducción de parte o la totalidad de cualquier Cu₂O en el catalizador a Cu.

Por lo tanto, el componente de cobre en el catalizador sólido usado en el proceso de la invención es típicamente CuO; una mezcla de CuO y Cu₂O; una mezcla de CuO, Cu₂O y Cu; una mezcla Cu₂O y Cu; o Cu. Como alternativa, el componente de cobre en el catalizador sólido puede ser Cu₂O, o una mezcla de CuO y Cu.

Típicamente, el componente de cobre comprende CuO. Por lo tanto, a menudo, el componente de cobre es CuO; una mezcla de CuO y Cu₂O; una mezcla de CuO y Cu; o una mezcla de CuO, Cu₂O y Cu. Puede ser, por ejemplo, CuO; una mezcla de CuO y Cu₂O; o una mezcla de CuO, Cu₂O y Cu.

El componente de cobre del catalizador también comprende a menudo Cu. Por lo tanto, el componente de cobre puede ser una mezcla de CuO, Cu₂O y Cu; una mezcla de CuO y Cu; una mezcla Cu₂O y Cu; o Cu. El componente de cobre puede ser, por ejemplo, una mezcla de CuO, Cu₂O y Cu.

Como se ha analizado anteriormente, el catalizador empleado en la presente invención tiene un área superficial específica de cobre (S_{Cu}) de al menos 10 m²/g de catalizador.

La expresión "área superficial específica de cobre" (o " S_{Cu} "), como se usa en el presente documento en relación con el catalizador empleado en el proceso de la invención, significa el área superficial específica de cobre del catalizador determinada por quimisorción por pulsos de óxido nítrico (N₂O) utilizando el método publicado en J.W. Evans, M.S. Wainwright, A.J. Bridgewater, D.J. Young "On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide", Applied Catalysis, Volumen 7, Edición 1, 15 de julio de 1983, páginas 75-83.

J. Catal., 309 (2014) 66-70 describe, en los materiales complementarios, la determinación de la S_{Cu} para catalizadores de diversas composiciones utilizando el método desvelado en Evans *et al.*, Applied Catalysis, Vol. 7, 1, 1983, pág. 75-83, incluida la determinación de la S_{Cu} para el catalizador denominado "Cu/ZnO/Al₂O₃ (I)". Según J. Catal., 309 (2014) 66-70, antes del análisis, las muestras se redujeron en el 5 % de H₂ en una corriente de He a 603 K, seguido de enfriamiento a 363 K bajo flujo de He. A continuación, se inyectó un volumen conocido de N₂O como pulso utilizando una válvula de seis puertos. El N₂O en la salida quedó atrapado en N₂ líquido y el N₂ desprendido se midió en el espectrómetro de masas calibrado, Pfeiffer Omnistar GSD 301 C. Las áreas superficiales de metal de cobre se calcularon asumiendo $1,46 \times 10^{19}$ átomos de cobre/m². Se descubrió que el catalizador denominado "Cu/ZnO/Al₂O₃ (I)" tenía una S_{Cu} de solo 1,7 m²/g_{cat} (A. Bansode, A. Urakawa, J. Catal., 309 (2014) 66-70). El catalizador denominado "Cu/ZnO/Al₂O₃ (I)" en J. Catal., 309 (2014) 66-70 es el mismo catalizador que también se emplea en muchas de las reacciones descritas en el documento WO 2013/171239 A1 y se denomina en ese documento mezcla (IIA).

El catalizador empleado en la presente invención, por otro lado, tiene un área superficial específica de cobre (S_{Cu}), determinada por el mismo método, de al menos 10 m²/g_{cat}. Preferentemente tiene una S_{Cu} aún mayor, de, por ejemplo, al menos 12 m²/g_{cat}. Por ejemplo, puede tener una S_{Cu} de al menos 14 m²/g_{cat}, por ejemplo, una S_{Cu} de al menos 15 m²/g_{cat} o al menos 16 m²/g_{cat}. Puede, por ejemplo, tener una S_{Cu} de al menos 17 m²/g_{cat}.

El catalizador empleado en la presente invención puede tener, por ejemplo, un área superficial específica de cobre (S_{Cu}) de 10 m²/g_{cat} a 40 m²/g_{cat} o, por ejemplo, de cualquiera de los otros límites numéricos inferiores enumerados en el párrafo anterior, es decir, de 12 m²/g_{cat}, 14 m²/g_{cat}, 15 m²/g_{cat}, 16 m²/g_{cat} o 17 m²/g_{cat}, a 40 m²/g_{cat}. El catalizador empleado en la presente invención puede, alternativamente, por ejemplo, tener una S_{Cu} de 10 m²/g_{cat} a 35 m²/g_{cat}, por ejemplo, de 12 m²/g_{cat} a 30 m²/g_{cat} o, por ejemplo, de 14 m²/g_{cat} a 25 m²/g_{cat} o, por ejemplo, de 15 m²/g_{cat} a 22 m²/g_{cat}, por ejemplo, de 15 m²/g_{cat} a 20 m²/g_{cat}.

Típicamente, el catalizador empleado en la presente invención comprende CuO y tiene un tamaño medio de cristalito de CuO igual o inferior a 6,0 nm. Frecuentemente, el catalizador empleado en el proceso de la invención tiene un tamaño promedio de cristalito de CuO igual o inferior a 5,5 nm o, por ejemplo, igual o menor que 5,0 nm. Habitualmente, por ejemplo, tiene un tamaño promedio de cristalito de CuO igual o inferior a 4,5 nm, por ejemplo, igual o menor que 4,0 nm. Como alternativa, el catalizador puede tener un tamaño promedio de cristalito de CuO superior a 6,0 nm, por ejemplo, de 6,0 nm a 8,0 nm. Por ejemplo, el catalizador puede tener un tamaño promedio de cristalito de CuO igual o inferior a 8,0 nm.

El tamaño promedio de cristalito de CuO del catalizador puede, por ejemplo, ser de 1,0 a 6,0 nm o, por ejemplo, de 2,0 a 5,5 nm, o de 2,5 a 5,0 nm, por ejemplo, de 2,5 a 4,5 nm. Puede ser, por ejemplo, de 3,0 a 4,0 nm.

La expresión "tamaño promedio de cristalito de CuO" como se usa en el presente documento, significa el tamaño promedio de cristalito de CuO medido por difracción de rayos X (XRD) como se describe en J. Catal., 309 (2014) 66-70. Por lo tanto, se registra un patrón XRD del catalizador y el tamaño de cristalito de CuO se estima a partir de la anchura completa a la mitad del máximo (FWHM) de los picos correspondientes utilizando la ecuación de Scherrer

con el factor de forma de 0,9 asumiendo las partículas esféricas (A.S. Nowick, (1956) X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. H. P. Klug y L. E. Alexander. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1954), *AIChE J.*, 2, 140-140). La reflexión (-1 1 1) de CuO se utiliza para determinar el tamaño promedio de cristalito de CuO.

- 5 La cantidad de componente de cobre en el catalizador es típicamente al menos el 55 % en peso. Por lo tanto, el catalizador comprende típicamente el 55 % o más en peso del componente de cobre. El componente de cobre puede ser como se define en el presente documento adicionalmente. Más típicamente, el catalizador comprende el 58 % o más en peso del componente de cobre, por ejemplo, el 60 % o más en peso del componente de cobre. El catalizador puede comprender, por ejemplo, el 61 % o más en peso del componente de cobre, el 62 % o más en peso del
10 componente de cobre, o el 63 % o más en peso del componente de cobre.

- La cantidad del componente de cobre en el catalizador puede ser, por ejemplo, del 55 % en peso al 75 % en peso. El catalizador puede comprender, por ejemplo, del 58 % en peso al 72 % en peso del componente de cobre o, por ejemplo, del 60 % en peso al 70 % en peso, o del 61 % en peso al 68 % en peso, del componente de cobre. El
15 catalizador puede comprender, por ejemplo, del 62 % en peso al 66 % en peso del componente de cobre, por ejemplo, del 63 % en peso al 65 % en peso del componente de cobre. El componente de cobre puede ser como se define adicionalmente en cualquier lugar del presente documento.

- Como alternativa, los catalizadores pueden comprender del 60 % en peso al 80 % en peso del componente de cobre. Por ejemplo, el catalizador puede comprender del 70 % en peso al 80 % en peso del componente de cobre.

- El catalizador comprende típicamente el 10 % o más de ZnO en peso. Más típicamente, el catalizador comprende el 12 % o más en peso de ZnO, por ejemplo, el 15 % o más en peso de ZnO. El catalizador puede comprender, por ejemplo, el 18 % o más en peso de ZnO, el 20 % o más en peso de ZnO, o el 22 % en peso o más de ZnO.

- 25 El catalizador puede comprender, por ejemplo, del 10 % en peso al 35 % en peso de ZnO, o, por ejemplo, del 12 % en peso al 32 % en peso o del 15 % en peso al 30 % en peso, del ZnO. El catalizador puede comprender, por ejemplo, del 18 % en peso al 28 % en peso de ZnO, por ejemplo, del 20 % en peso al 26 % en peso del ZnO, por ejemplo, del 22 % en peso al 25 % en peso.

- 30 El catalizador puede consistir en el componente de cobre y ZnO. En este caso, la cantidad del componente de cobre en el catalizador puede ser como se ha definido anteriormente, y el resto será ZnO. Como alternativa, la cantidad de ZnO puede ser como se ha definido anteriormente y el resto será el componente de cobre.

- 35 Más típicamente, sin embargo, el catalizador comprende además uno o más de otros componentes de óxido. Por ejemplo, el catalizador puede comprender además uno o más óxidos seleccionados entre óxidos de los siguientes elementos y óxidos mixtos de dos o más de los siguientes elementos: Al, Mg, Si, Ti, V, Cr, Zr, Mn, La, Ce y Th.

- 40 Por lo tanto, el catalizador puede comprender además uno o más óxidos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Si^{2+} , Si^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} y Th^{4+} , incluyendo óxidos mixtos que comprenden dos o más de Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{2+} , Si^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} y Th^{4+} .

- 45 El catalizador puede comprender, por ejemplo, además uno, dos o más de dos compuestos diferentes de fórmula A_nX_m , en donde A es un catión seleccionado de entre Al^{3+} , Mg^{2+} , Si^{2+} , Si^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} y Th^{4+} , X es O^{2-} , n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 1 a 9, siempre que la suma de las cargas positivas de A_n sea igual a la suma de las cargas negativas de X_m .

- 50 Cuando el catalizador comprende uno o más de dichos componentes de óxido, las cantidades del componente de cobre y el ZnO en el catalizador son normalmente las definidas anteriormente y típicamente el resto está formado por uno o más de dichos componentes de óxido.

- Frecuentemente, el catalizador comprende además Al_2O_3 . Cuando el catalizador comprende Al_2O_3 , normalmente comprende al menos el 2 % en peso de Al_2O_3 , más típicamente al menos el 5 % en peso de Al_2O_3 o, por ejemplo, al
55 menos el 8 % en peso de Al_2O_3 .

- Frecuentemente, cuando el catalizador comprende Al_2O_3 , típicamente comprende del 2 al 30 % en peso de Al_2O_3 . Puede, por ejemplo, comprender del 2 al 25 % en peso de Al_2O_3 o, por ejemplo, del 5 al 25 % en peso de Al_2O_3 , por ejemplo, del 5 al 20 % en peso de Al_2O_3 . El catalizador puede comprender, por ejemplo, del 5 al 15 % en peso de
60 Al_2O_3 o, por ejemplo, del 8 al 12 % en peso de Al_2O_3 , por ejemplo, del 9 al 11 % en peso de Al_2O_3 , por ejemplo, aproximadamente el 10 % en peso de Al_2O_3 . En una realización, el catalizador comprende el 10,1 % en peso de Al_2O_3 .

El catalizador típicamente comprende además MgO.

- 65 Preferentemente, el catalizador comprende además tanto Al_2O_3 como MgO.

Cuando el catalizador comprende MgO, normalmente comprende al menos el 0,2 % en peso de MgO, más típicamente al menos el 0,5 % en peso de MgO o, por ejemplo, al menos el 0,8 % en peso de MgO. Puede comprender, por ejemplo, al menos el 0,9 % en peso de MgO, por ejemplo, al menos el 1 % en peso de MgO.

5 Cuando el catalizador comprende MgO, típicamente comprende del 0,2 al 5 % en peso de MgO. El catalizador puede comprender, por ejemplo, del 0,5 al 3 % en peso de MgO, por ejemplo, del 0,8 al 2 % en peso de MgO o, por ejemplo, del 0,9 al 1,7 % en peso de MgO. El catalizador puede comprender, por ejemplo, del 1 al 2 % en peso de MgO. En una realización, el catalizador comprende el 1,3 % en peso de MgO.

10 Por lo tanto, el catalizador a menudo comprende al menos el 55 % en peso de dicho componente de cobre, al menos el 10 % en peso de ZnO, al menos el 2 % en peso de Al_2O_3 y al menos el 0,2 % en peso de MgO. Cualquiera de estos extremos inferiores numéricos puede ser como se define más detalladamente en el presente documento.

15 Por ejemplo, el catalizador puede comprender al menos el 55 % en peso de dicho componente de cobre, al menos el 10 % en peso de ZnO, al menos el 5 % en peso de Al_2O_3 y al menos el 0,5 % en peso de MgO.

20 El catalizador puede comprender, por ejemplo, al menos el 55 % en peso de dicho componente de cobre, al menos el 10 % en peso de ZnO, del 2 al 30 % en peso de Al_2O_3 y del 0,2 al 5 % en peso de MgO. Cualquiera de estos extremos numéricos inferiores o superiores puede ser como se define más detalladamente en el presente documento.

El catalizador puede comprender, por ejemplo, al menos el 55 % en peso de dicho componente de cobre, al menos el 15 % en peso de ZnO, del 5 al 30 % en peso de Al_2O_3 y del 0,5 al 5 % en peso de MgO.

25 En una realización, el catalizador comprende aproximadamente el 64 % en peso de CuO, aproximadamente el 25 % en peso de ZnO, aproximadamente el 10 % en peso de Al_2O_3 y aproximadamente el 1 % en peso de MgO. El catalizador puede comprender, por ejemplo, el 63,5 % en peso de dicho componente de cobre, el 24,7 % en peso de ZnO, el 10,1 % en peso de Al_2O_3 y el 1,3 % en peso de MgO.

30 En otra realización, el catalizador comprende del 20 % en peso al 26 % en peso de ZnO y al menos el 63 % en peso de CuO. El catalizador puede comprender además opcionalmente del 8 % al 12 % en peso de Al_2O_3 y del 1 % al 2 % en peso de MgO.

35 En otra realización, el catalizador comprende del 20 % en peso al 26 % en peso de ZnO y al menos el 74 % en peso de CuO. El catalizador comprende aproximadamente el 25 % en peso de ZnO y aproximadamente el 75 % en peso de CuO. Por ejemplo, el catalizador puede comprender el 25,1 % en peso de ZnO y el 74,9 % en peso de CuO. Cuando se utilizan tales catalizadores, la temperatura es típicamente de 260 °C a 280 °C.

40 El catalizador empleado en el proceso de la invención puede ser un catalizador de síntesis de metanol disponible comercialmente, por ejemplo, el catalizador Cu/ZnO/ Al_2O_3 que está disponible en Alfa Aesar con el número de producto: 45776. Como alternativa, el catalizador definido en el presente documento para su uso en el proceso de la invención se puede sintetizar usando un método de coprecipitación estándar. El método de coprecipitación para la preparación de catalizadores heterogéneos es bien conocido en la técnica. Por lo general, comprende las siguientes etapas principales: precipitación, envejecimiento, filtración, lavado, secado y calcinación. La etapa de precipitación comprende habitualmente la precipitación simultánea de las sales metálicas. Durante la etapa de precipitación, envejecimiento y/o calcinación se establecen las propiedades básicas del catalizador. Por lo tanto, el rendimiento del catalizador puede verse significativamente influenciado cambiando las condiciones de precipitación, envejecimiento, lavado y/o calcinación (véase, K.P. de Jong, "Synthesis of Solid catalyst", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2009, Weinheim, Capítulo. 7. Co-precipitation, págs. 135-151; documento WO 2013/171239).

50 El proceso comprende poner en contacto el H_2 y el CO_2 con un catalizador sólido a una temperatura de 200 °C a 300 °C. A menudo, la temperatura es de 210 °C a 295 °C, o, por ejemplo, de 220 °C a 295 °C. Típicamente, es de 225 °C a 290 °C, por ejemplo, de 230 °C a 290 °C. Preferentemente, la temperatura es de 250 °C a 300 °C, por ejemplo, de 250 °C a 290 °C, de 255 °C a 285 °C o, por ejemplo, de 260 °C a 280 °C. La temperatura puede, por ejemplo, ser de 255 °C a 265 °C, por ejemplo, de aproximadamente 260 °C. En otras realizaciones, la temperatura puede ser de 275 °C a 285 °C, por ejemplo, de aproximadamente 280 °C.

60 Poner en contacto el H_2 y el CO_2 con el catalizador sólido típicamente comprende pasar el H_2 y el CO_2 (más cualquier otro componente que esté presente en la alimentación o alimentaciones de reactantes, que puede ser como se ha definido anteriormente) sobre el catalizador a una velocidad espacial de al menos 500 h^{-1} .

Sin embargo, la velocidad espacial es típicamente de al menos 1.000 h^{-1} , por ejemplo, de al menos 1.500 h^{-1} o, por ejemplo, de al menos 2.000 h^{-1} .

65 Frecuentemente, la velocidad espacial es de al menos 3.000 h^{-1} o, por ejemplo, de al menos 3.500 h^{-1} . Por ejemplo, puede ser de al menos 4.000 h^{-1} y puede ser de al menos 5.000 h^{-1} , o, por ejemplo, de al menos 6.000 h^{-1} o de al menos 7.000 h^{-1} .

La velocidad espacial puede, alternativamente, por ejemplo, ser al menos 9.000 h⁻¹, por ejemplo, al menos 10.000 h⁻¹ o, por ejemplo, al menos 11.000 h⁻¹.

- 5 Frecuentemente, sin embargo, la velocidad espacial es de al menos 25.000 h⁻¹, más particularmente al menos 30.000 h⁻¹ o, por ejemplo, al menos 35.000 h⁻¹.

En algunas realizaciones, la velocidad espacial es de al menos 40.000 h⁻¹, por ejemplo, al menos 45.000 h⁻¹ o, por ejemplo, al menos 50.000 h⁻¹.

- 10 La velocidad espacial puede ser, por ejemplo, de al menos 55.000 h⁻¹, por ejemplo, de al menos 60.000 h⁻¹ o, por ejemplo, de al menos 65.000 h⁻¹.

- 15 En algunas realizaciones, la velocidad espacial es de al menos 80.000 h⁻¹, por ejemplo, al menos 90.000 h⁻¹ o al menos 95.000 h⁻¹. La velocidad espacial puede, por ejemplo, ser de al menos 100.000 h⁻¹.

Se pueden usar velocidades espaciales de cualquiera de los extremos inferiores descritos anteriormente, hasta, digamos, 150.000 h⁻¹ o, por ejemplo, hasta 200.000 h⁻¹, o incluso mayores, por ejemplo, 250.000 h⁻¹.

- 20 La presión de reactante es a menudo de 16 MPa (160 bar) a 50 MPa (500 bar) y puede, por ejemplo, ser de 17 MPa (170 bar) a 50 MPa (500 bar), por ejemplo, de 18 MPa (180 bar) a 50 MPa (500 bar). Sin embargo, en algunas realizaciones, la presión de reactante es de 15 MPa (150 bar) a 25 MPa (250 bar) y puede, por ejemplo, ser de 16 MPa (160 bar) a 22 MPa (220 bar), por ejemplo, ser de 17 MPa (170 bar) a 21 MPa (210 bar) o de 18 MPa (180 bar) a 20 MPa (200 bar). Preferentemente, a estas presiones, la temperatura es de 250 °C a 300 °C, más preferentemente de 250 °C a 290 °C, aún más preferentemente, de 255 °C a 285 °C o incluso más preferentemente de 260 °C a 280 °C.

- 30 Frecuentemente, a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, se emplea una velocidad espacial de al menos 10.000 h⁻¹, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Como alternativa, se puede emplear una velocidad espacial de al menos 30.000 h⁻¹ a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Una velocidad espacial de, por ejemplo, al menos 50.000 h⁻¹ se puede usar a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Como alternativa, se puede emplear una velocidad espacial de al menos 90.000 h⁻¹ a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 4,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Por lo tanto, se pueden obtener altos rendimientos de metanol en estas condiciones.

- 40 Como alternativa, la presión de reactante puede ser de 30 MPa (300 bar) a 50 MPa (500 bar) o, por ejemplo, de 31 MPa (310 bar) a 50 MPa (500 bar). La presión de reactante puede, por ejemplo, ser de 32 MPa (320 bar) a 50 MPa (500 bar), por ejemplo, de 32,5 MPa (325 bar) a 50 MPa (500 bar) o de 33 MPa (330 bar) a 50 MPa (500 bar). En otras realizaciones, la presión de reactante es de 30 MPa (300 bar) a 40 MPa (400 bar), por ejemplo, de 31 MPa (310 bar) a 38 MPa (380 bar) o, por ejemplo, de 32 MPa (320 bar) a 36 MPa (360 bar), por ejemplo, de 32,5 MPa (325 bar) a 35 MPa (350 bar) o de 33 MPa (330 bar) a 34 MPa (340 bar). Preferentemente, a estas presiones, la temperatura es de 250 °C a 300 °C, más preferentemente de 250 °C a 290 °C, aún más preferentemente, de 255 °C a 285 °C o incluso más preferentemente de 260 °C a 280 °C.

- 50 Frecuentemente, a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, se emplea una velocidad espacial de al menos 5.000 h⁻¹, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Como alternativa, se puede emplear una velocidad espacial de al menos 20.000 h⁻¹ a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, preferentemente, con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Una velocidad espacial de, por ejemplo, al menos 30.000 h⁻¹ se puede usar a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,8 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, preferentemente, con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Como alternativa, una velocidad espacial de al menos 50.000 h⁻¹, preferentemente, de al menos 60.000 h⁻¹, puede emplearse a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso típicamente comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 4,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ o se puede emplear una velocidad espacial de al menos 90.000 h⁻¹ a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 4,5 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

- 60 La presión de reactante puede ser, por ejemplo, de 40 MPa (400 bar) a 50 MPa (500 bar) o, por ejemplo, de 41 MPa (410 bar) a 50 MPa (500 bar). Puede ser de 42 MPa (420 bar) a 50 MPa (500 bar), por ejemplo, de 43 MPa (430 bar) a 50 MPa (500 bar) o de 44 MPa (440 bar) a 50 MPa (500 bar). La presión de reactante puede ser, por ejemplo, de 40 MPa (400 bar) a 49 MPa (490 bar), por ejemplo, de 41 MPa (410 bar) a 48 MPa (480 bar) o, por ejemplo, de 43 MPa (430 bar) a 48 MPa (480 bar) o, por ejemplo, de 42 MPa (420 bar) a 46 MPa (460 bar), por ejemplo, de 43 MPa (430 bar) a 45 MPa (450 bar), de 43,5 MPa (435 bar) a 45 MPa (450 bar) o de 44 MPa (440 bar) a 45 MPa (450 bar).

Preferentemente, a estas presiones, la temperatura es de 250 °C a 300 °C, más preferentemente de 250 °C a 290 °C, aún más preferentemente, de 255 °C a 285 °C o incluso más preferentemente de 260 °C a 280 °C.

Frecuentemente, a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, se emplea una velocidad espacial de al menos 5.000 h⁻¹, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Como alternativa, se puede emplear una velocidad espacial de al menos 9.000 h⁻¹ a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, preferentemente, con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Una velocidad espacial de, por ejemplo, al menos 20.000 h⁻¹ se puede usar a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Como alternativa, se puede emplear una velocidad espacial de al menos 30.000 h⁻¹ o al menos 40.000 h⁻¹ a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 4,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ o, por ejemplo, con un rendimiento de al menos 6,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Puede emplearse una velocidad espacial de al menos 70.000 h⁻¹ a las temperaturas y presiones del párrafo anterior, en cuyo caso el proceso comprende típicamente producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 4,5 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ o, por ejemplo, con un rendimiento de al menos 10,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Frecuentemente, el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. El proceso puede comprender, por ejemplo, producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ o, por ejemplo, con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Preferentemente, el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 3,5 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, por ejemplo, con un rendimiento de al menos 4,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ o con un rendimiento de al menos 4,5 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. En ciertas realizaciones, el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 6,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, por ejemplo, con un rendimiento de al menos 10,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ o con un rendimiento de al menos 15,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

En el proceso de la invención, la selectividad del proceso para la formación de metanol es típicamente al menos el 60 % y más típicamente al menos el 70 %. La selectividad del proceso para la formación de metanol puede ser, por ejemplo, de al menos el 80 % y, a menudo, de al menos el 90 %, por ejemplo, de al menos el 93 % o, por ejemplo, de al menos el 95 %.

En el proceso de la invención, la conversión del CO₂, que suele ser la conversión de CO₂ por pasada, es de al menos el 40 %. Preferentemente, es de al menos el 60 % y, más preferentemente, es de al menos el 70 % o, por ejemplo, de al menos el 75 %, por ejemplo, de al menos el 80 %.

En una realización de la invención, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 80 %, la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 50.000 h⁻¹, y, preferentemente, la presión del reactante es de 32 MPa (320 bar) a 50 MPa (500 bar).

La selectividad del proceso para la formación de metanol puede ser, por ejemplo, de al menos el 90 % y la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 20.000 h⁻¹, preferentemente de 1.000 h⁻¹ a 20.000 h⁻¹. Típicamente, en esta realización, la presión del reactante es de 32 MPa (320 bar) a 45 MPa (450 bar).

Como alternativa, la selectividad del proceso para la formación de metanol puede ser, por ejemplo, de al menos el 90 %, la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 3.000 h⁻¹. Preferentemente, la presión de reactante es de 15 MPa (150 bar) a 30 MPa (300 bar), por ejemplo, de 16 MPa (160 bar) a 25 MPa (250 bar) o de 17 MPa (170 bar) a 20 MPa (200 bar).

En el proceso de la invención, la conversión de CO₂ por pasada puede ser al menos del 40 % y la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 60.000 h⁻¹, por ejemplo, de 500 h⁻¹ a 50.000 h⁻¹, o, por ejemplo, de 500 h⁻¹ a 20.000 h⁻¹. La presión de reactante puede ser de 20 a 50 MPa (200 a 500 bar), pero preferentemente de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar).

La conversión de CO₂ por pasada puede ser, por ejemplo, de al menos el 40 %, la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 70.000 h⁻¹, y la presión de reactante puede ser de 42 a 50 MPa (420 a 500 bar).

La conversión de CO₂ por pasada puede ser, por ejemplo, de al menos el 75 %, por ejemplo, al menos el 80 %, la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 30.000 h⁻¹, preferentemente de 500 h⁻¹ a 20.000 h⁻¹ y la presión de reactante puede ser de 42 a 45 MPa (420 a 450 bar). Como alternativa, la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 5.000 h⁻¹ y la presión de reactante puede ser de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), por ejemplo, de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar).

Frecuentemente, en el proceso de la invención, la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar) y, preferentemente, de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 30.000 h⁻¹, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 80 % y la conversión de CO₂ por pasada es de al menos el 40 % y, preferentemente, de al menos el 60 %.

Típicamente, la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar) y, preferentemente, de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 15.000 h⁻¹, la selectividad del proceso para la formación de metanol es

de al menos el 90 % y la conversión de CO₂ por pasada es de al menos el 60 %.

La presión de reactante puede ser de 42 a 50 MPa (420 a 500 bar) y es, preferentemente, de 42 a 45 MPa (420 a 450 bar), la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 15.000 h⁻¹, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 90 % y la conversión de CO₂ por pasada puede ser de al menos el 80 %.

En algunas realizaciones de la invención, la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar) y, preferentemente, de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial es de al menos 5.000 h⁻¹ y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Como alternativa, la presión de reactante puede ser de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar) y es, preferentemente, de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial puede ser de al menos 10.000 h⁻¹, preferentemente de al menos 20.000 h⁻¹, y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

La presión de reactante puede ser, por ejemplo, de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), y es, preferentemente, de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial puede ser de al menos 20.000 h⁻¹, preferentemente, de al menos 50.000 h⁻¹, más preferentemente de al menos 60.000 h⁻¹ y el proceso puede comprender producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 4,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

La presión de reactante puede ser, por ejemplo, de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), y es, preferentemente, de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial puede ser de al menos 30.000 h⁻¹, preferentemente, de al menos 90.000 h⁻¹, más preferentemente de al menos 100.000 h⁻¹ y el proceso puede comprender producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 5,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

En algunas realizaciones de la invención, la presión de reactante es de 32 MPa a 50 MPa (320 bar a 500 bar) y la velocidad espacial es de 5.000 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹, preferentemente de 5.000 h⁻¹ a 30.000 h⁻¹. Asimismo, preferentemente, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 80 %, la conversión de CO₂ por pasada es de al menos el 40 % y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

En algunas realizaciones de la invención, la presión de reactante es de 32 MPa a 50 MPa (320 bar a 500 bar) y la velocidad espacial es de 5.000 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹, preferentemente de 5.000 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹, más preferentemente de 20.000 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹. Asimismo, preferentemente, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 85 %, la conversión de CO₂ por pasada es de al menos el 45 % y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,5 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

En algunas realizaciones de la invención, la presión de reactante es de 32 MPa a 50 MPa (320 bar a 500 bar) y la velocidad espacial es de 5.000 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹, preferentemente de 5.000 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹, más preferentemente de 20.000 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹. Asimismo, preferentemente, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 95 %, la conversión de CO₂ por pasada es de al menos el 75 % y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

En otras realizaciones de la invención, la presión de reactante es de 15 a 25 MPa (150 a 250 bar) y la velocidad espacial es de al menos 50.000 h⁻¹ y, preferentemente, el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

En otras realizaciones de la invención, la presión de reactante es de 15 a 25 MPa (150 a 250 bar) y la velocidad espacial es de al menos 30.000 h⁻¹ y, preferentemente, el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 2,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Los presentes inventores han descubierto que se pueden lograr notables mejoras adicionales asegurando que una alta proporción de los sitios activos del catalizador estén presentes en una porción del catalizador que es accesible para los reactantes H₂ y CO₂. La parte del catalizador que es accesible a los reactantes se conoce como la "capa de difusión accesible" del catalizador.

Los inventores han descubierto que, en las condiciones del proceso de la invención y especialmente a las presiones más altas cuando los gases tienden a licuarse, los reactantes necesitan difundirse entre las partículas de catalizador para acceder a los sitios activos del catalizador. Cuando la capa de difusión accesible del catalizador no es lo suficientemente grande, parte del catalizador no participa en el proceso y esto puede resultar en rendimientos más bajos (expresados en gramos de metanol producido por gramo de catalizador por hora). Los inventores han descubierto que esta situación se puede mejorar aumentando la proporción de los sitios activos del catalizador que pertenecen a la capa de difusión accesible. Hay varias formas de lograr esto, incluyendo, aunque no de forma limitativa, reducir el tamaño de la partícula de catalizador, diseñar el catalizador o apoyar el catalizador en un soporte de catalizador, tal como sobre una membrana u otro tipo de soporte.

La proporción de los sitios activos del catalizador que pertenecen a la capa de difusión accesible puede expresarse

como un porcentaje y se prefiere que, por ejemplo, al menos el 70 % de los sitios activos del catalizador pertenecen a la capa de difusión accesible.

En consecuencia, en el proceso de la invención, se prefiere que la porción del catalizador que es accesible a dicho H₂ y dicho CO₂ comprende al menos el 70 % de los sitios activos del catalizador. Más preferentemente, la porción del catalizador que es accesible a dicho H₂ y dicho CO₂ comprende al menos el 80 % de los sitios activos del catalizador. Incluso más preferentemente, la porción del catalizador que es accesible a dicho H₂ y dicho CO₂ comprende al menos el 90 % de los sitios activos del catalizador, por ejemplo, al menos el 95 % de los sitios activos del catalizador, al menos el 98 % de los sitios activos del catalizador o, por ejemplo, al menos el 99 % de los sitios activos del catalizador. Mucho más preferentemente, la porción del catalizador que es accesible a dicho H₂ y dicho CO₂ comprende todo, o sustancialmente todo (por ejemplo, más del 99,5 % o más del 99,9 %), de los sitios activos del catalizador.

Como se ha mencionado anteriormente, una forma de aumentar la proporción de sitios activos del catalizador que pertenecen a la capa de difusión accesible es reducir el tamaño de partícula del catalizador. La expresión "tamaño de partícula" como se usa en el presente documento significa el diámetro de la partícula si la partícula es esférica o, si la partícula no es esférica, el tamaño de partícula basado en el volumen. El tamaño de partícula basado en el volumen es el diámetro de la esfera que tiene el mismo volumen que la partícula no esférica en cuestión.

El catalizador empleado en la presente invención a menudo tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 80 nm a aproximadamente 320 nm, por ejemplo, de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 300 nm.

Sin embargo, los presentes inventores han descubierto que se pueden lograr notables mejoras adicionales cuando el catalizador tiene un tamaño de partícula aún más pequeño que este, para incrementar la proporción de los sitios activos del catalizador que pertenecen a la capa de difusión accesible. Tales mejoras adicionales se han observado, por ejemplo, cuando se emplea un tamaño de partícula de catalizador de menos de 80 nm, y en particular cuando se emplea un tamaño de partícula igual o inferior a 50 nm, por ejemplo, un tamaño de partícula igual o inferior a 30 nm o, por ejemplo, un tamaño de partícula igual o inferior a 20 nm.

En consecuencia, preferentemente, el catalizador empleado en el proceso de la invención tiene un tamaño de partícula igual o inferior a 50 nm, por ejemplo, un tamaño de partícula igual o inferior a 30 nm, tal como, por ejemplo, un tamaño de partícula menor o igual a 20 nm.

El tamaño de partícula del catalizador en estas realizaciones puede ser, por ejemplo, de 5 nm a 80 nm o, por ejemplo, de 5 nm a 50 nm, tal como, por ejemplo, de 10 nm a 30 nm o, por ejemplo, de 10 nm a 25 nm.

Las siguientes preferencias y realizaciones adicionales son particularmente aplicables al uso de catalizadores en los que una alta proporción de los sitios activos del catalizador están presentes en la porción del catalizador que es accesible para los reactantes H₂ y CO₂ (es decir, en la "capa de difusión accesible"). Por lo tanto, las siguientes preferencias y realizaciones son particularmente aplicables al uso de catalizadores que tienen pequeños tamaños de partículas de catalizador, en la presente invención, por ejemplo, catalizadores con un tamaño de partícula inferior a 80 nm. Cuando se emplean catalizadores en los que una alta proporción de los sitios activos del catalizador están presentes en la capa de difusión accesible, por ejemplo, cuando se emplea un tamaño de partícula tan pequeño, esto da como resultado notables mejoras adicionales en la selectividad del metanol, conversión de CO₂ y rendimiento de metanol.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 80 %, preferentemente, de al menos el 90 %, la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹ y, preferentemente, de 500 h⁻¹ a 70.000 h⁻¹; y la presión de reactante es, preferentemente, de 32 MPa (320 bar) a 50 MPa (500 bar), más preferentemente de 32 MPa (320 bar) a 45 MPa (450 bar) o de 42 a 50 MPa (420 a 500 bar), por ejemplo, de 42 a 45 MPa (420 a 450 bar).

En otras realizaciones, la conversión de CO₂ por pasada es de al menos el 40%, preferentemente, de al menos el 75 %; la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹, preferentemente de 500 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹; y la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), preferentemente de 42 a 50 MPa (420 a 500 bar), más preferentemente de 42 a 45 MPa (420 a 450 bar).

En algunas realizaciones, la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), preferentemente de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹, preferentemente de 500 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 80 % y la conversión de CO₂ por pasada es de al menos el 40 %.

Por ejemplo, la presión de reactante puede ser de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), preferentemente de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial puede ser de 500 h⁻¹ a 15.000 h⁻¹, la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 90 % y la conversión de CO₂ por pasada puede ser de al menos el 60 %.

La presión de reactante puede ser, por ejemplo, de 42 a 50 MPa (420 a 500 bar), preferentemente de 42 a 45 MPa

(420 a 450 bar), la velocidad espacial puede ser de 500 h^{-1} a 40.000 h^{-1} , preferentemente de 500 h^{-1} a 15.000 h^{-1} , la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 90 % y la conversión de CO_2 por pasada es de al menos el 80 %.

- 5 En algunas realizaciones, la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), preferentemente de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial es de al menos 5.000 h^{-1} y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos $1,5 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, más preferentemente, con un rendimiento de al menos $2,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
- 10 Por ejemplo, la presión de reactante puede ser de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), preferentemente de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial es de al menos 20.000 h^{-1} y el proceso puede comprender producir dicho metanol con un rendimiento de al menos $3,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, más preferentemente, con un rendimiento de al menos $6,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
- 15 La presión de reactante puede ser, por ejemplo, de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), preferentemente de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial puede ser de al menos 50.000 h^{-1} , preferentemente al menos 60.000 h^{-1} y el proceso puede comprender producir dicho metanol con un rendimiento de al menos $4,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y, preferentemente, con un rendimiento de al menos $10,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
- 20 En algunas realizaciones, la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar), preferentemente de 32 a 45 MPa (320 a 450 bar), la velocidad espacial es de al menos 90.000 h^{-1} , preferentemente, al menos 100.000 h^{-1} y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos $5,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y, preferentemente, con un rendimiento de al menos $15,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
- 25 En otras realizaciones preferidas de la invención, la presión de reactante es de 32 MPa a 50 MPa (320 a 500 bar); y la velocidad espacial es de 5.000 h^{-1} a 40.000 h^{-1} , preferentemente de 20.000 h^{-1} a 40.000 h^{-1} ; y, preferentemente: la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 85 %, la conversión de CO_2 por pasada es de al menos el 45 % y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos $1,5 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y, preferentemente, con un rendimiento de al menos $3,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$; o
- 30 Por ejemplo, en algunas realizaciones, la presión de reactante es de 42 MPa a 50 MPa (420 bar a 500 bar); y la velocidad espacial es de 5.000 h^{-1} a 40.000 h^{-1} , preferentemente de 20.000 h^{-1} a 40.000 h^{-1} ; y, preferentemente: la selectividad del proceso para la formación de metanol es de al menos el 95 %, la conversión de CO_2 por pasada es de al menos el 75 % y el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos $2,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y, preferentemente, con un rendimiento de al menos $6,0 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
- 35

La presente invención se ilustra adicionalmente en los Ejemplos a continuación.

Ejemplos

Ejemplo 1

Procedimiento experimental

- 45 Se usó un reactor de lecho fijo a alta presión de flujo continuo para estudiar la hidrogenación de CO_2 a metanol. El reactor hecho de acero inoxidable tenía forma tubular con un diámetro exterior de 0,32 cm (1/8") o 0,6 cm (1/4") con un diámetro interior de 0,2 cm (0,07") o 0,3 cm (0,12"), respectivamente. Los detalles del reactor de lecho fijo de alta presión y los sistemas analíticos se describen en A. Bansode, B. Tidona, P.R. von Rohr, A. Urakawa, Catal. Sci. Technol., 3 (2013)767-778. La mezcla de gas reactante (relación molar de $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{Ar} = 23:69:8$) e adquirió en Abelló
- 50 Linde (España). Un catalizador comercial de la síntesis de metanol ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, n.º de producto: 45776) se adquirió en Alfa Aesar. La pastilla de catalizador se trituró, se tamizó hasta un tamaño de partícula de 100-300 mm y se cargó en el reactor con una longitud aproximada del lecho catalítico de 20-100 mm dependiendo de la cantidad de catalizador definida por las condiciones de reacción deseadas. Antes de la reacción, el catalizador se redujo en una corriente de hidrógeno (relación molar de $\text{H}_2:\text{Ar}=90:10$) a 20 ml min^{-1} durante 2 h a 330°C a presión atmosférica. Posteriormente,
- 55 el lecho de catalizador se enfrió a temperatura ambiente y se presurizó usando gas reactante premezclado hasta una presión de reacción deseada. Se utilizó una bomba de jeringa de alta presión (Teledyne ISCO 260D) para dispensar los gases reactantes premezclados para controlar con precisión la relación molar de CO_2 a H_2 . Para GHSV de 650 h^{-1} , se usó el tubo reactor de 0,6 cm (1/4") con 1,0 g del catalizador, mientras que para condiciones de GHSV superiores ($2.000\text{-}8.000 \text{ h}^{-1}$ y $10.000\text{-}100.000 \text{ h}^{-1}$) se utilizó el tubo reactor de 0,32 cm (1/8") con 400 y 50 mg del catalizador.
- 60 La Tabla 1 a continuación muestra (i) la composición del catalizador de síntesis de metanol comercial tal como se compró ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, n.º de producto Alfa Aesar: 45776), (ii) el área superficial de cobre (S_{Cu}) del catalizador después del pretratamiento de reducción y (iii) el tamaño promedio de cristalito del CuO en el catalizador. El área superficial de Cu (S_{Cu}) se determinó mediante quimisorción por pulsos de N_2O (A. Bansode, A. Urakawa, J. Catal., 309 (2014) 66-70) utilizando el método previamente notificado en J.W. Evans *et al.*, Applied Catalysis, Vol. 7, 1, 1983, pág. 75-83.
- 65

Tabla 1. Composición elemental, área superficial de Cu y tamaño promedio de cristalito del catalizador comercial utilizado

Catalizador	Análisis elemental (% en peso)				S_{Cu} (m^2/g_{cat})	Tamaño de crist. de CuO (nm)
	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	MgO		
Producto Alfa Aesar n.º 45776	63,5	24,7	10,1	1,3	17,5	3,9

- 5 Se probó la hidrogenación continua de CO₂ a metanol en cinco condiciones de presión diferentes de 5, 10, 20, 36 y 48 MPa (50, 100, 200, 360 y 480 bar). Sin embargo, considerando que también había presente un 8 % en moles de Ar en la composición de la alimentación, la presión de reactante, es decir, la suma de las presiones parciales de CO₂ y H₂, era 4,6, 9,2, 18,4, 33,1 y 44,2 MPa (46, 92, 184, 331 y 442 bar), respectivamente.
- 10 GHSV se define por el caudal volumétrico de la corriente de entrada a presión normal dividido por el volumen del reactor donde se empaqueta el catalizador (incluido el volumen del catalizador). Se examinó una amplia gama de condiciones de GHSV (650-100.000 h⁻¹). GHSV también se muestra en unidades de catalizador-masa normalizada, en donde el valor oscila entre 0,37 y 49,85 NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Para el cálculo de GHSV en ambas unidades, se utilizó el caudal total a presión normal, incluido Ar. La corriente de salida vaporizada se inyectó a GC cada aproximadamente
- 15 12 min durante 3 h en cada condición de temperatura, presión y GHSV y se tomó un valor promedio. No se detectó desactivación del catalizador durante la duración de las pruebas catalíticas realizadas.

Cálculos termodinámicos

- 20 Los cálculos termodinámicos se realizaron utilizando la herramienta de simulación Aspen HYSYS V8.6 utilizando la ecuación de estado (EOS) de Soave Redlich Kwong (SRK) con parámetros de interacción binaria modificados para CO, CO₂, H₂, metanol y agua tomados de los valores optimizados notificados por van Bennekom *et al.* para la síntesis de metanol (J.G. van Bennekom, J.G.M. Winkelman, R.H. Venderbosch, S.D.G.B. Nieland, H.J. Heeres, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (2012) 12233-12243). Los cálculos se realizaron minimizando la energía libre de Gibbs. El metano no
- 25 se consideró en todos los cálculos. La Figura 4 representa la conversión de equilibrio de CO₂ y la Figura 5 representa la selectividad de equilibrio del metanol a 4,6, 9,2, 18,4, 33,1, 44,2 MPa (46, 92, 184, 331, 442 bar) y un intervalo de temperatura de 150 a 340 °C.

Resultados y análisis

- 30 **Efectos de la temperatura en condiciones de alta presión**

En primer lugar, los efectos de la temperatura sobre la conversión de CO₂ y la selectividad del metanol se examinaron a presiones de reactante de 4,6, 9,2, 18,4, 33,1 y 44,2 MPa (46, 92, 184, 331 y 442 bar) (Figura 1). Las pruebas

35 catalíticas se realizaron a una GHSV constante de 10.000 h⁻¹, aunque, como se trata en la sección siguiente, este parámetro de reacción puede influir directamente en el tiempo de residencia de los reactantes en el reactor y, por tanto, en el rendimiento catalítico. La conversión de CO₂ y la selectividad del metanol se presentan en comparación con los valores de equilibrio teóricos.

- 40 Las ventajas de las condiciones de alta presión se pueden ver en los cálculos termodinámicos (Figura 1, líneas de puntos). A 4,6 MPa (46 bar), la conversión de CO₂ varía entre el 25 y el 30 % con una selectividad de metanol que disminuye rápidamente de aproximadamente el 90 al 20 % en la ventana de temperatura de 220-300 °C. A 9,2 MPa (92 bar), la conversión de CO₂ varía de aproximadamente el 50 % (220 °C) al 30 % (300 °C) con una selectividad de metanol muy buena a moderada (96,5 % a 220 °C y 53,4 % a 300 °C), mientras que a la presión más alta examinada
- 45 de 44,2 MPa (442 bar), teóricamente, el CO₂ se puede convertir eficazmente en metanol (98,7 % a 220 °C y 86,1 % a 300 °C) con una selectividad muy alta para todo el intervalo de temperatura (> 99,9 % a 220 °C y 99,0 % a 300 °C). A las presiones intermedias examinadas (18,4 y 33,1 MPa (184 y 331 bar)), hubo un cambio repentino en la conversión de equilibrio de CO₂ a aproximadamente 230 y 280 °C, respectivamente (este cambio también tiene lugar a 9,2 MPa (92 bar) pero a una temperatura mucho más baja (aproximadamente 160 °C), Figura 4). Esto se debe a la conversión
- 50 de CO₂ mejorada inducida por la transición de fase y la separación (formación de fase líquida) asociada con la condensación de los productos cuando la temperatura de reacción es más baja que el punto de transición. Tal separación de fases permite la conversión de CO₂ en metanol más allá del equilibrio de una fase, como lo describieron y demostraron con precisión Heeres y compañeros de trabajo (J.G. van Bennekom, R.H. Venderbosch, J.G.M. Winkelman, E. Wilbers, D. Assink, K.P.J. Lemmens, H.J. Heeres, Chem. Eng. Sci., 87 (2013) 204-208). El impacto
- 55 positivo de tal separación de fases en la conversión de CO₂ se vuelve menos prominente a presiones más altas como se nota en las curvas de conversión de CO₂ de equilibrio de 18,4 y 33,1 MPa (184 y 331 bar). A 44,2 MPa (442 bar), el impacto se vuelve imperceptible. Esta tendencia se atribuye a la mezcla altamente densa de reactivo/producto cuya densidad solo difiere ligeramente de la de los productos líquidos y/o indica que son simplemente miscibles en condiciones de alta presión.

- 60 Experimentalmente, las ventajas generales de las condiciones de alta presión en la conversión de CO₂, la selectividad

del metanol y, por lo tanto, el rendimiento de metanol se confirmaron con un mejor rendimiento catalítico a presiones más altas (Figura 1). Además del metanol, se descubrió que el CO es el único producto principal que surge de la reacción de RWGS. Otro producto observado fue el metano en menor cantidad (<0,8 %). En comparación con el equilibrio teórico, se observaron desviaciones más grandes a temperaturas más bajas tanto para la conversión de CO₂ como para la selectividad del metanol. Estos dos indicadores clave del rendimiento de la reacción mostraron los máximos a 260-280 °C, excepto la selectividad del metanol a 33,1 MPa (331 bar) y, luego, disminuyó a temperaturas más altas. El ligero deterioro del rendimiento por encima de la temperatura óptima de 260-280 °C está de acuerdo con la tendencia esperada por el equilibrio teórico. En el intervalo de 220-300 °C hubo pequeñas desviaciones entre la conversión de CO₂ experimental y teórica y la selectividad del metanol por encima de la temperatura óptima, mientras que se encontraron mayores desviaciones por debajo de la temperatura óptima. Esto implica que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico o, al menos, tiene efectos significativos a temperaturas superiores a la temperatura óptima en cada condición de presión. En otras palabras, a temperaturas por debajo de los máximos en rendimiento catalítico, la reacción se controla cinéticamente debido a las bajas velocidades de reacción determinadas por el catalizador a bajas temperaturas. Teóricamente, la conversión de CO₂ se puede impulsar drásticamente por debajo de 230 °C a 18,4 MPa (184 bar). Sin embargo, no se observó tal mejora del rendimiento y se obtuvo un valor muy pobre a 220 °C. Esta es una clara indicación de que la reacción se controla cinéticamente a la temperatura. Para beneficiarse plenamente de la separación de fases, la reacción debe realizarse a un GHSV más bajo para lograr altas velocidades de reacción a bajas temperaturas. Además, es importante señalar que se espera que la ventajosa separación de fases tenga lugar teóricamente a temperaturas más altas y bajo condiciones de presión más altas. Por lo tanto, las condiciones de alta presión pueden ser muy beneficiosas a este respecto para lograr la separación de fases en condiciones de alta temperatura cinéticamente favorables.

El mejor rendimiento catalítico en términos de conversión de CO₂ y selectividad de metanol se obtuvo a 260 °C a 33,1 MPa (331 bar) y a 280 °C a 4,6, 9,2, 18,4 y 44,2 MPa (46, 92, 184 y 442 bar). Las temperaturas de reacción de rendimiento máximo se examinaron en condiciones de GHSV más altas y más bajas a 33,1 MPa (331 bar). Resulta interesante que, se descubrió que la temperatura óptima permaneció igual independientemente de las diferentes condiciones de GHSV (no se muestran los datos). Por lo tanto, las temperaturas óptimas se tomaron a las respectivas presiones para el estudio que se describe a continuación, donde se investigó la influencia de GHSV en el rendimiento catalítico.

Efectos de GHSV en condiciones de alta presión

El rendimiento de la reacción en condiciones de alta presión a la temperatura óptima se evaluó adicionalmente en un amplio intervalo de GHSV (650-100.000 h⁻¹, equivalente a 0,37-49,85 NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹). La Figura 2 presenta la conversión de CO₂ y la selectividad del metanol y la Figura 3 presenta el rendimiento de metanol en función de GHSV a 4,6, 9,2, 18,4, 33,1 y 44,2 MPa (46, 92, 184, 331 y 442 bar). En la Figura 2, se indican los valores de equilibrio de conversión de CO₂ y selectividad de metanol. Esta sección se refiere a los resultados utilizando la partícula de catalizador de 100-300 mm de tamaño (símbolos rellenos en las Figuras 2 y 3).

Lo sorprendente de la dependencia del rendimiento de metanol en GHSV (Figura 2) es que existen condiciones de reacción que dan una alta conversión de CO₂ y selectividad de metanol con un rendimiento de metanol cercano a 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, que generalmente se considera un rendimiento excelente. A 44,2 MPa (442 bar), el rendimiento alcanzó el valor de 0,92 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 4.000 h⁻¹ con el 88,5 % de conversión de CO₂ y el 97,2 % de selectividad de metanol (Tabla 2). Se obtuvieron 0,89 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 33,1 MPa (331 bar) también a 4.000 h⁻¹ con una selectividad de metanol del 83,3 % y 96,8 % (Tabla 3). Se puede lograr un rendimiento de metanol similar a una presión más baja, pero esto requiere aumentar la GHSV debido a la menor conversión de CO₂ y la selectividad del metanol. Por ejemplo, a 18,4 MPa (184 bar), se obtuvieron 0,88 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 8.000 h⁻¹ con el 47,0 % de conversión de CO₂ y el 84,8 % de selectividad de metanol (Tabla 4). A 9,2 MPa (92 bar) (mostrado para comparar con la invención), fue necesario un GHSV alto de 30.000 h⁻¹ (Tabla 5) para lograr 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ con una pobre conversión de CO₂ (28,6 %) y selectividad de metanol (53,6 %). A 4,6 MPa (46 bar), fue necesario un GHSV aún mayor de 100.000 h⁻¹ (Tabla 6) para lograr 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ con una pobre conversión de CO₂ (20,2 %) y selectividad de metanol (19,7 %).

Los mecanismos de reacción de la síntesis de metanol en la hidrogenación de CO₂, es decir, mediante CO₂ o CO, son ampliamente controvertidos (E.L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, J. Catal., 328 (2015) 43-48). En este ejemplo, la selectividad de CO aumentó constantemente (Figura 2 y Tablas 2-5) a un GHSV más alto. Los resultados indican que un tiempo de residencia más prolongado puede mejorar la selectividad del metanol y que la síntesis de metanol puede proceder a través del CO producido por RWGS. La misma conclusión se había extraído en la hidrogenación de CO₂ sobreestequiométrica donde se usó exceso de hidrógeno (CO₂:H₂=1:10) (A. Bansode, A. Urakawa, J. Catal., 309 (2014) 66-70).

En la práctica, la alta conversión y la alta selectividad del metanol pueden no ser el indicador de rendimiento más crítico cuando CO₂, CO y H₂ sin reaccionar se reciclan de forma eficiente. Aunque un flujo volumétrico más grande (es decir, un GHSV alto) exige un mayor requerimiento energético para el proceso de reciclaje debido a la baja conversión de CO₂, tales condiciones pueden mejorar enormemente el rendimiento de metanol. Esto se demostró en las condiciones de alto GHSV de este trabajo (Figura 3, símbolos rellenos utilizando partículas de catalizador de 100-300 mm). A 100.000 h⁻¹ incluso a 9,2 MPa (92 bar), se logró un rendimiento muy alto de aproximadamente 3 g_{MeOH}

$g_{cat}^{-1} h^{-1}$ y se pudieron obtener excelentes rendimientos generales por encima de $4,5 g_{MeOH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ por encima de 18,4 MPa (184 bar). Resulta interesante que, el beneficio de alta presión en la conversión de CO_2 fue menos pronunciado a alta GHSV usando el catalizador de 100-300 mm de tamaño, y los valores de conversión convergieron a aproximadamente el 20-30 % a $100.000 h^{-1}$ para todas las condiciones de presión examinadas. En cambio, se mantuvo la ventaja de la alta presión en la selectividad del metanol (70,0 % a 33,1 MPa (331 bar) y 47,7 % a 9,2 MPa (92 bar). En este caso, las características de reactividad en condiciones de alta presión han dado lugar a pequeñas diferencias en el rendimiento de metanol entre 18,4-44,2 MPa (184-442 bar), lo que avala que la síntesis de metanol extremadamente productiva es posible a una presión levemente alta (por ejemplo, 18,4 MPa (184 bar) cuando el reciclaje de alimentación es factible.

Tabla 2. Efecto de GHSV sobre las conversiones de CO_2 y H_2 , selectividad de producto y rendimiento utilizando el catalizador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ a una presión de reactante de 44,2 MPa (442 bar) (presión de reacción de 48 MPa (480 bar)), 280 °C y $CO_2:H_2 = 1:3$

GHSV/ h^{-1}	Conv. /%		Sel. /%				WTY/ $mg_{MeOH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$			
	CO_2	H_2	CO	CH_4	EtOH	MeOH	CO	CH_4	EtOH	MeOH
650	89,9	87,8	6,2	6,2	0,3	87,6	8,3	4,6	1,2	133,7
2000	90,7	86,5	3,9	1,4	-	94,8	17,4	3,3	-	487,6
4000	88,5	86,8	1,9	0,9	-	97,2	37,5	5,2	-	920,4
6000	88,0	84,3	3,0	0,5	-	96,5	61,0	3,4	-	1402,6
8000	86,1	84,2	5,5	0,4	-	94,1	88,9	3,6	-	1776,4
10000	84,7	81,9	6,6	0,4	-	93,1	135,1	4,1	-	2177,8
30000	61,3	59,0	18,3	0,0	-	81,7	708,3	0,0	-	3948,1
60000	45,1	41,1	39,7	0,0	-	60,3	2664,7	0,0	-	4465,9
100000	31,8	27,2	42,8	0,0	-	57,2	3427,5	0,0	-	4964,2

Tabla 3. Efecto de GHSV sobre las conversiones de CO_2 y H_2 , selectividad de producto y rendimiento utilizando el catalizador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ a una presión de reactante de 33,1 MPa (331 bar) (presión de reacción de 36 MPa (360 bar)), 260 °C y $CO_2:H_2 = 1:3$

GHSV/ h^{-1}	Conv. /%		Sel. /%				WTY/ $mg_{MeOH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$			
	CO_2	H_2	CO	CH_4	EtOH	MeOH	CO	CH_4	EtOH	MeOH
650	89,0	85,0	1,4	0,7	0,1	97,8	1,9	0,6	0,9	154,5
2000	86,5	85,1	2,2	0,4	-	97,4	9,4	1,1	-	477,8
4000	83,3	83,2	3,0	0,2	-	96,8	12,2	0,5	-	885,4
6000	74,8	72,3	3,9	0,1	-	96,0	14,5	0,2	-	1187,2
8000	69,5	66,8	4,3	0,1	-	95,5	14,8	0,3	-	1590,9
10000	61,0	58,8	6,1	0,1	-	93,7	97,0	1,3	-	1692,8
30000	40,2	37,6	13,9	0,0	-	86,2	397,8	0,0	-	2826,6
60000	33,2	27,9	23,8	0,1	-	76,1	564,0	0,7	-	4082,6
100000	25,3	20,4	30,0	0,0	-	70,0	541,5	0,2	-	4867,8

Tabla 4. Efecto de GHSV sobre las conversiones de CO_2 y H_2 , selectividad del producto y rendimiento utilizando el catalizador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ a una presión de reactante de 18,4 MPa (184 bar) (presión de reacción de 20 MPa (200 bar)), 280 °C y $CO_2:H_2 = 1:3$

GHSV/ h^{-1}	Conv. /%		Sel. /%				WTY/ $mg_{MeOH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$			
	CO_2	H_2	CO	CH_4	EtOH	MeOH	CO	CH_4	EtOH	MeOH
650	37,3	33,3	7,0	1,7	0,1	91,0	4,1	0,5	0,9	60,2
2000	44,1	41,7	8,5	0,6	-	90,9	18,9	0,7	-	228,3
4000	47,1	43,5	11,9	0,3	-	87,8	55,3	0,8	-	460,4
6000	46,4	43,6	13,5	0,4	-	86,1	91,8	1,0	-	662,4
8000	47,0	44,4	15,1	0,1	-	84,8	142,4	0,0	-	876,9

(continuación)

GHSV/ h ⁻¹	Conv. /%		Sel. /%				WTY/mg _{MeOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹			
	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	EtOH	MeOH	CO	CH ₄	EtOH	MeOH
10000	45,5	40,4	13,9	0,3	-	85,8	147,3	2,2	-	1031,6
30000	37,1	28,8	22,7	0,1	-	77,3	599,3	0,0	-	2352,5
60000	32,8	22,8	33,7	0,0	-	66,3	1610,6	0,0	-	3559,6
100000	26,6	15,2	36,3	0,0	-	63,7	2342,5	0,0	-	4592,6

Tabla 5 (Ejemplo comparativo). Efecto de GHSV en las conversiones de CO₂ y H₂, selectividad de producto y rendimiento utilizando el catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ a una presión de reactante de 9,2 MPa (92 bar) (presión de reacción de 10 MPa (100 bar)), 280 °C y CO₂:H₂ = 1:3

GHSV/ h ⁻¹	Conv. /%		Sel. /%				WTY/mg _{MeOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹			
	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	EtOH	MeOH	CO	CH ₄	EtOH	MeOH
650	32,3	23,6	78,1	8,6	-	13,0	39,4	2,5	-	7,4
2000	33,2	25,8	27,4	0,8	-	71,8	43,1	0,5	-	128,9
4000	32,9	26,7	26,3	0,4	-	73,3	82,5	0,8	-	261,7
6000	32,6	25,8	36,1	0,4	-	69,7	167,5	1,2	-	337,3
8000	30,9	27,6	26,4	0,4	-	64,9	169,9	1,6	-	537,5
10000	30,0	21,3	45,4	0,2	-	54,9	326,6	0,9	-	450,1
30000	28,6	22,8	49,8	0,4	-	53,6	1124,7	3,8	-	1293,7
60000	25,9	18,3	44,6	0,8	-	51,2	1635,9	17,6	-	2312,6
100000	22,4	13,7	52,3	0,6	-	47,7	2795,6	22,1	-	2892,6

Tabla 6 (Ejemplo comparativo). Efecto de GHSV en las conversiones de CO₂ y H₂, selectividad de producto y rendimiento utilizando el catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ a una presión de reactante de 4,6 MPa (46 bar) (presión de reacción de 5 MPa (50 bar)), 280 °C y CO₂:H₂ = 1:3

GHSV/ h ⁻¹	Conv. /%		Sel. /%				WTY/mg _{MeOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹			
	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	EtOH	MeOH	CO	CH ₄	EtOH	MeOH
650	21,4	12,7	93,6	-	0,0	6,4	30,66	-	0,0	2,4
2000	25,4	14,7	92,6	-	0,1	8,4	111,3	-	0,2	11,5
4000	24,3	14,3	73,6	-	0,2	26,3	169,8	-	0,9	69,4
6000	24,0	14,4	73,9	-	0,2	26,0	252,3	-	1,1	101,5
8000	23,8	14,1	75,4	-	0,2	24,5	340,0	-	1,4	126,5
10000	23,8	14,3	77,2	-	0,2	22,8	444,3	-	2,5	150,0
30000	25,1	11,2	76,8	-	0,2	22,3	2116,6	-	6,5	651,6
60000	24,0	11,0	70,1	-	0,2	23,3	2542,1	-	12,2	908,4
100000	20,2	10,0	80,3	-	0,2	19,7	4255,5	-	17,4	1191,1

Efecto del tamaño de partícula del catalizador

El mismo catalizador se preparó como se ha descrito en lo que antecede, bajo el encabezado "procedimiento experimental" en este ejemplo. Sin embargo, en lugar de triturar y tamizar el catalizador hasta un tamaño de partícula de 100-300 µm, en este caso, el sedimento de catalizador se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 10-20 µm (10-20 micrómetros). Cuando se repitieron los experimentos descritos anteriormente que se llevaron a cabo a presiones de reacción de 10, 36 y 48 MPa (100, 360 y 480 bar) utilizando el catalizador con un tamaño de partícula de 10-20 µm, se obtuvieron notables mejoras adicionales, como se muestra en las siguientes tablas de resultados y en las Figuras 2 y 3 (símbolos vacíos). Particularmente, a 44,2 MPa (442 bar) de metanol en peso, el rendimiento mejoró drásticamente en comparación con el caso donde se empleó la partícula de catalizador más grande. Con las partículas de catalizador de 10-20 µm, a 100.000 h⁻¹ se pudo alcanzar un rendimiento de tiempo de peso muy alto de hasta 15,3 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Esta mejora se debe a la utilización eficiente del componente catalizador activo (es decir, una capa de difusión accesible más grande) debido al tamaño más pequeño de la longitud de difusión molecular en las condiciones donde tiene lugar la condensación del producto, por lo que los procesos de difusión son muy limitados.

Tabla 7 (Ejemplo comparativo). Efecto de GHSV en las conversiones de CO₂ y H₂, selectividad del producto y

rendimiento utilizando el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, con un tamaño de partícula de 10-20 micrómetros, a una presión de reactante de 9,2 MPa (92 bar) (presión de reacción de 10 MPa (100 bar)), 280 °C y CO₂:H₂ = 1:3

GHSV/ h ⁻¹	Conv. /%		Sel. /%				WTY/mg _{MeOH} ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹			
	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	EtOH	MeOH	CO	CH ₄	EtOH	MeOH
10000	34,1	27,4	46,5	0,0	0,0	53,5	382,6	0,0	0,0	503,7
30000	29,3	21,0	45,1	0,0	0,0	52,5	958,4	0,0	0,0	1331,1
60000	25,1	16,5	51,9	0,0	0,0	48,1	1887,6	0,0	0,0	2003,2
100000	25,9	17,2	36,8	0,0	0,0	63,2	2262,4	0,0	0,0	4449,5

Tabla 8. Efecto de GHSV sobre las conversiones de CO₂ y H₂, selectividad del producto y rendimiento utilizando el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, con un tamaño de partícula de 10-20 micrómetros, a una presión de reactante de 33,1 MPa (331 bar) (presión de reacción de 36 MPa (360 bar)), 260 °C y CO₂:H₂ = 1:3

GHSV/ h ⁻¹	Conv. /%		Sel. /%				WTY/mg _{MeOH} ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹			
	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	EtOH	MeOH	CO	CH ₄	EtOH	MeOH
10000	63,7	57,2	6,5	0,0	0,0	93,5	100,1	0,0	0,0	1644,8
30000	46,4	38,2	11,9	0,0	0,0	88,1	418,4	0,0	0,0	3545,3
60000	33,8	25,8	18,7	0,0	0,0	81,3	912,6	0,0	0,0	4545,1
100000	27,2	22,4	25,0	0,0	0,0	75,0	1606,1	0,0	0,0	5513,5

Tabla 9. Efecto de GHSV sobre las conversiones de CO₂ y H₂, selectividad del producto y rendimiento utilizando el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, con un tamaño de partícula de 10-20 micrómetros, a una presión de reactante de 44,2 MPa (442 bar) (presión de reacción de 48 MPa (480 bar)), 280 °C y CO₂:H₂ = 1:3

GHSV/ h ⁻¹	Conv. /%		Sel. /%				WTY/mg _{MeOH} ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹			
	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	EtOH	MeOH	CO	CH ₄	EtOH	MeOH
10000	87,7	83,8	2,2	0,2	0,0	97,6	47,3	2,1	0,0	2364,8
30000	80,0	73,9	3,2	0,1	0,0	96,7	196,8	1,6	0,0	6714,8
60000	67,9	61,5	10,0	0,0	0,0	93,9	601,2	0,8	0,0	10554,7
100000	65,31	58,69	7,9	0,1	0,0	91,9	1242,8	12,5	0,0	15253,7

Ejemplo 2: Hidrogenación estequiométrica de CO₂ a metanol usando catalizador de Cu/Zn precipitado

1. Síntesis de catalizador

se añadieron 300 ml de agua pura (calidad HPLC) a un matraz de fondo redondo de 1 l colocado en una manta calefactora. Se bombeó una solución de nitratos metálicos 0,5 M [(Cu(NO₃)₂) y Zn(NO₃)₂ relación 70/30) a un mínimo de 2 ml/min en un reactor de vidrio agitado y precalentado (60 °C). Simultáneamente, se bombeó una solución de (NH₄) HCO₃ (3 M) a velocidad controlada para mantener el pH entre 6,4 y 6,6. Después de la adición completa de la solución de nitrato metálico, se detuvo el flujo base y el sistema se dejó en agitación durante 6 h. El sólido resultante se filtró en un embudo de Buchner y se dejó secar durante la noche a 60 °C. Finalmente, el sólido se calcinó a 400 °C durante 2 h usando una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

2. Caracterización de catalizadores

El catalizador coprecipitado precalcinado está formado principalmente por malaquita zinciana y auricalcita. Después de la calcinación, tuvo lugar la descomposición de los hidroxycarbonatos, dejando solo CuO y ZnO en el catalizador. El tamaño de cristalito de ambos óxidos es de alrededor de 7 nm según lo determinado por XRD. Después de la reducción (25 ml/min de H₂ al 10 %/N₂ al 90 % a 300 °C durante 2 h), el área superficial de Cu del material resultante fue de 23 m²/g (Tabla 10).

Tabla 10. Caracterización adicional de los catalizadores coprecipitados

Área superficial de Cu (S _{Cu}) m ² /g	Contenido de metales(%)		Tamaños del cristalito* (nm)		Reducibilidad (%)
	CuO	ZnO	CuO	ZnO	
23	74,9	25,1	7	7	86

*El tamaño cristalizado calculado por la ecuación de Scherrer

3. Actividad catalítica

- 5 La hidrogenación estequiométrica de CO₂ (CO₂:H₂=1:3) a metanol se realizó a 33,1 MPa (331 bar) y 44,2 MPa (442 bar) a 10.000 h⁻¹ utilizando el catalizador en forma de gránulos de 100-300 mm de tamaño. El rendimiento en peso-tiempo de metanol (WTY) fue superior a 1,2 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ con el 52 % de conversión de CO₂ y el 84 % de selectividad de metanol a 33,1 MPa (331 bar) a 280 °C). También se obtuvo el mismo nivel de WTY (por encima de 1,2 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹) a 44,2 MPa (442 bar) a 300 °C con el 56 % de conversión de CO₂ y el 92 % de selectividad de metanol.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir metanol, proceso que comprende poner en contacto H_2 y CO_2 con un catalizador sólido, a una temperatura de 200 °C a 300 °C y a una presión de reactante de 15 MPa (150 bar) a 50 MPa (500 bar), presión de reactante que es la suma de las presiones parciales del H_2 y CO_2 , en donde:
 - la relación molar del H_2 respecto al CO_2 es $x:1,0$, en donde x es de 2,5 a 3,5; y
 - el catalizador comprende (i) un componente de cobre que es Cu, CuO o Cu_2O , o una mezcla de dos o tres de los mismos, y (ii) ZnO, en donde el catalizador tiene un área superficial específica de cobre (S_{Cu}) de al menos 10 m²/g de catalizador.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador tiene un área superficial específica de cobre de al menos 15 m²/g de catalizador.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el catalizador tiene un tamaño de partícula de 5 mm a aproximadamente 320 mm.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el catalizador tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 100 mm a aproximadamente 300 mm.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el catalizador tiene un tamaño de partícula de 10 mm a 30 mm.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador comprende del 15 % en peso al 30 % en peso de ZnO.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador comprende del 20% en peso al 26 % en peso de ZnO y al menos el 63 % en peso de CuO.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador comprende, además, (iii) Al_2O_3 .
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador comprende, además, (iii) Al_2O_3 y (iv) MgO.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el catalizador comprende del 8 % al 12 % en peso de Al_2O_3 y del 1 % al 2 % en peso de MgO.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador comprende el 63,5 % en peso de dicho componente de cobre, el 24,7 % en peso de ZnO, el 10,1 % en peso de Al_2O_3 y el 1,7 % en peso de MgO.
12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura es de 230 °C a 290 °C.
13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el catalizador comprende el 25,1 % en peso de ZnO y el 74,9 % en peso de CuO y la temperatura es de 260 °C a 280 °C.
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde x es 3,0.
15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho contacto comprende hacer pasar el H_2 y el CO_2 sobre el catalizador sólido a una velocidad espacial de al menos 500 h⁻¹.
16. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha presión de reactante es de 32 MPa a 50 MPa (320 bar a 500 bar).
17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde:
 - la conversión de CO_2 por pasada es al menos del 40 %;
 - la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹; y
 - la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar).
18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde:
 - la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar);
 - la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 110.000 h⁻¹;

la selectividad del proceso para la formación de metanol es al menos del 90 %; y
la conversión de CO₂ por pasada es al menos del 60 %.

19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde:

- 5 la presión de reactante es de 42 a 50 MPa (420 a 500 bar);
 la velocidad espacial es de 500 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹;
 la selectividad del proceso para la formación de metanol es al menos del 90 %; y
10 la conversión de CO₂ por pasada es al menos del 80 %.

20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde:

- la presión de reactante es de 32 a 50 MPa (320 a 500 bar);
 la velocidad espacial es de al menos 5.000 h⁻¹; y
15 el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 1,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde:

- la presión de reactante es de 15 a 25 MPa (150 a 250 bar);
20 la velocidad espacial es de al menos 50.000 h⁻¹; y
 el proceso comprende producir dicho metanol con un rendimiento de al menos 3,0 g_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

22. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la porción del catalizador que es accesible a dicho H₂ y dicho CO₂ comprende al menos el 90 % de los sitios activos del catalizador.

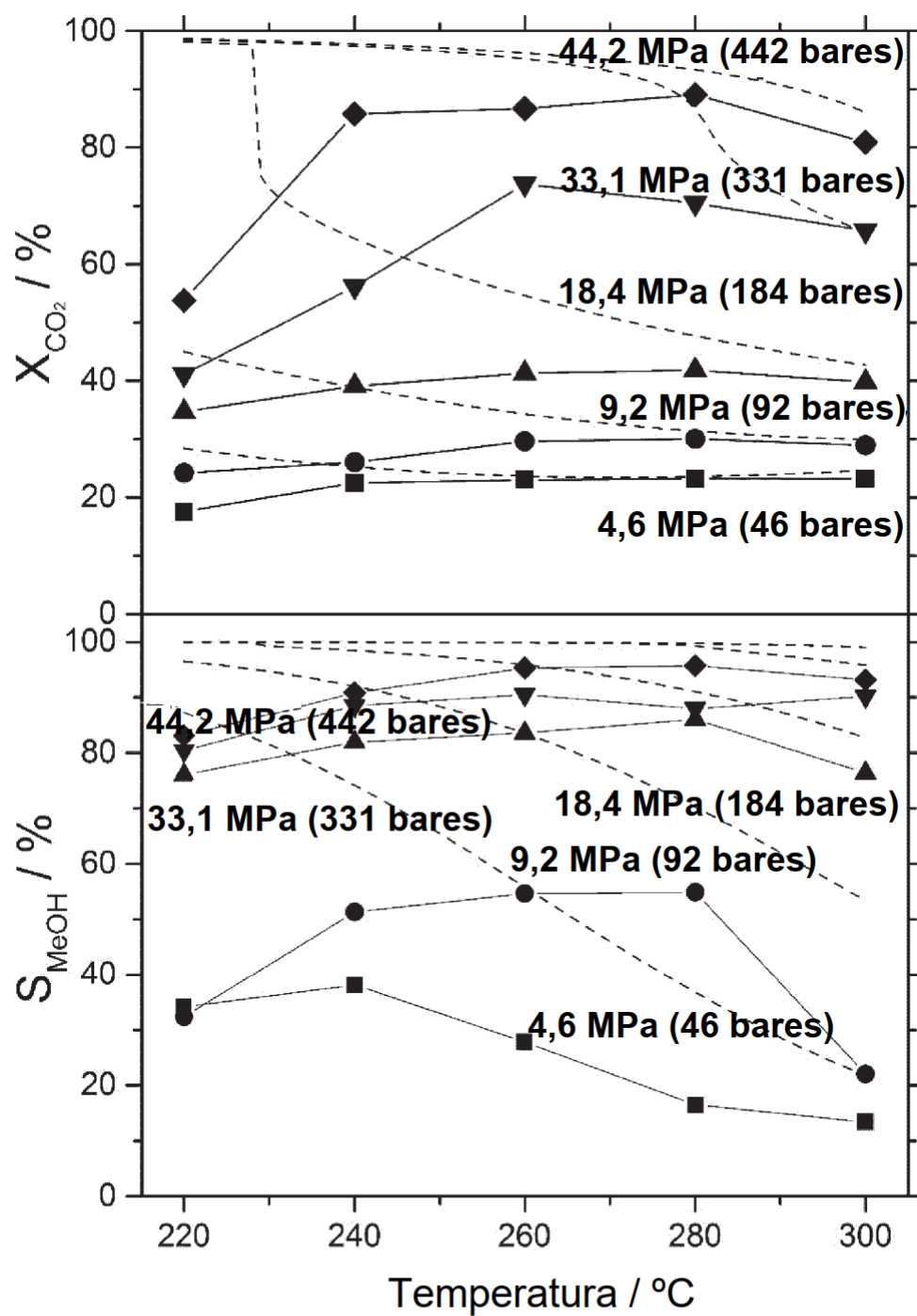


Fig. 1

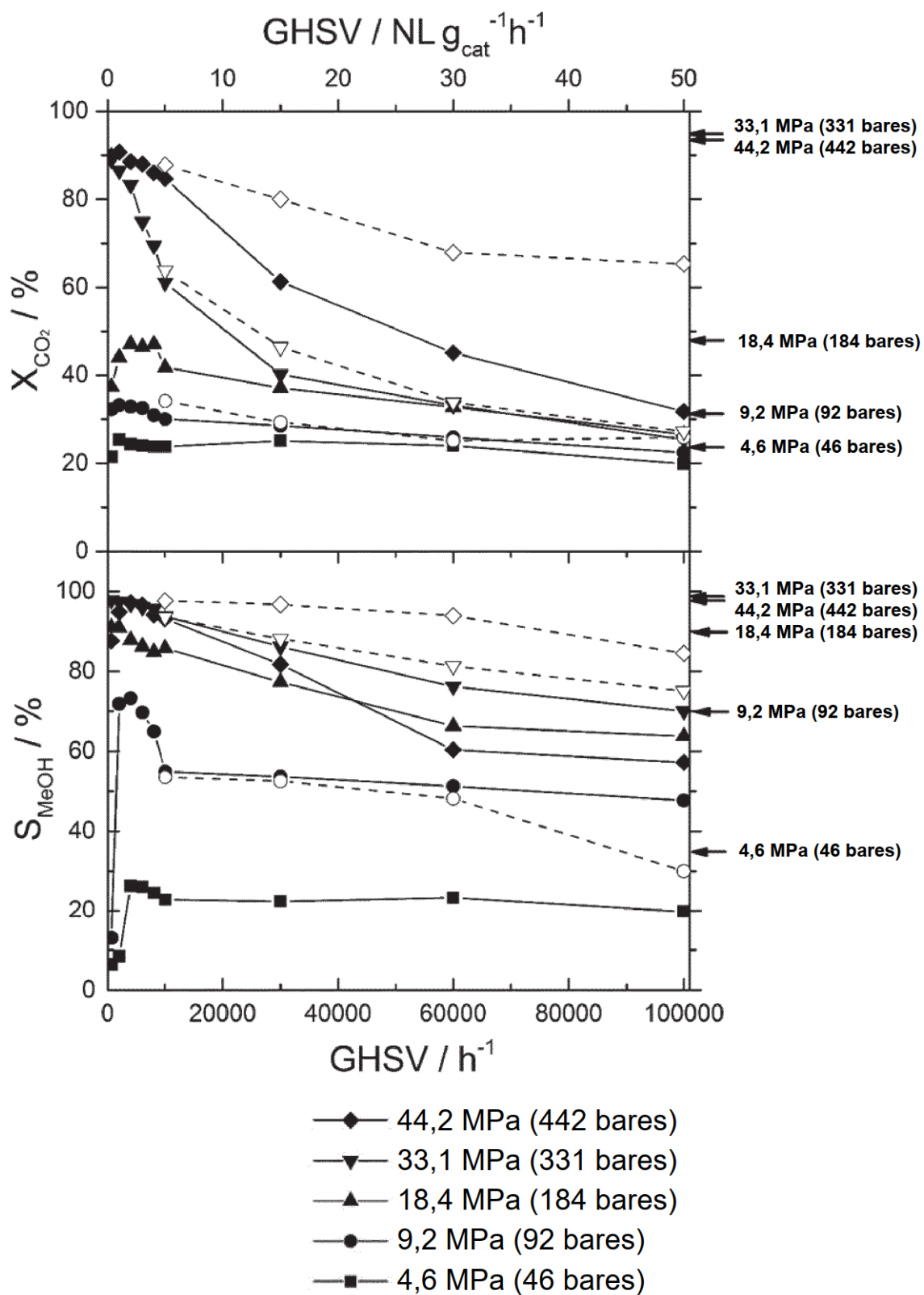


Fig. 2

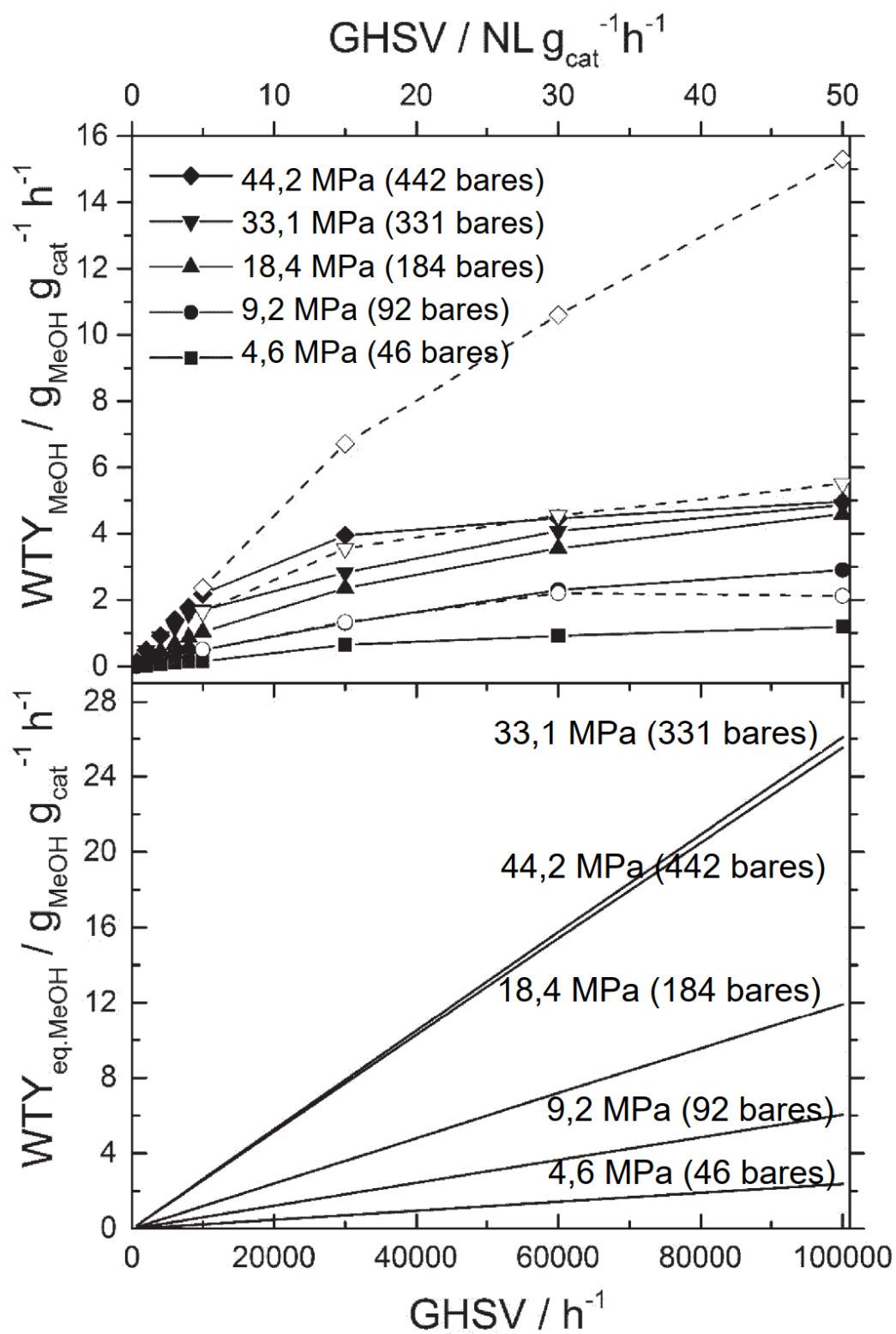


Fig. 3

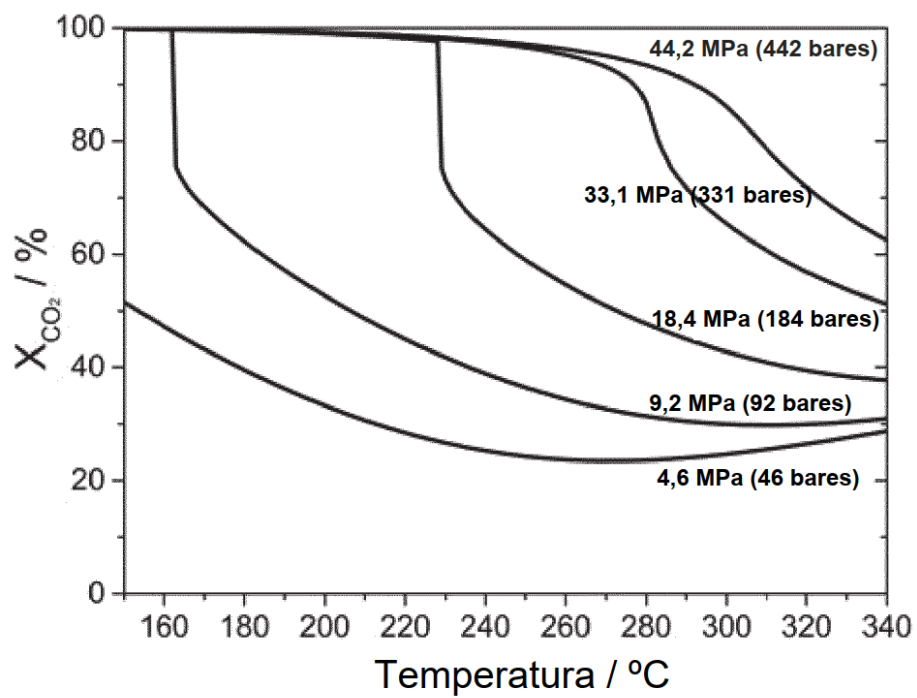


Fig. 4

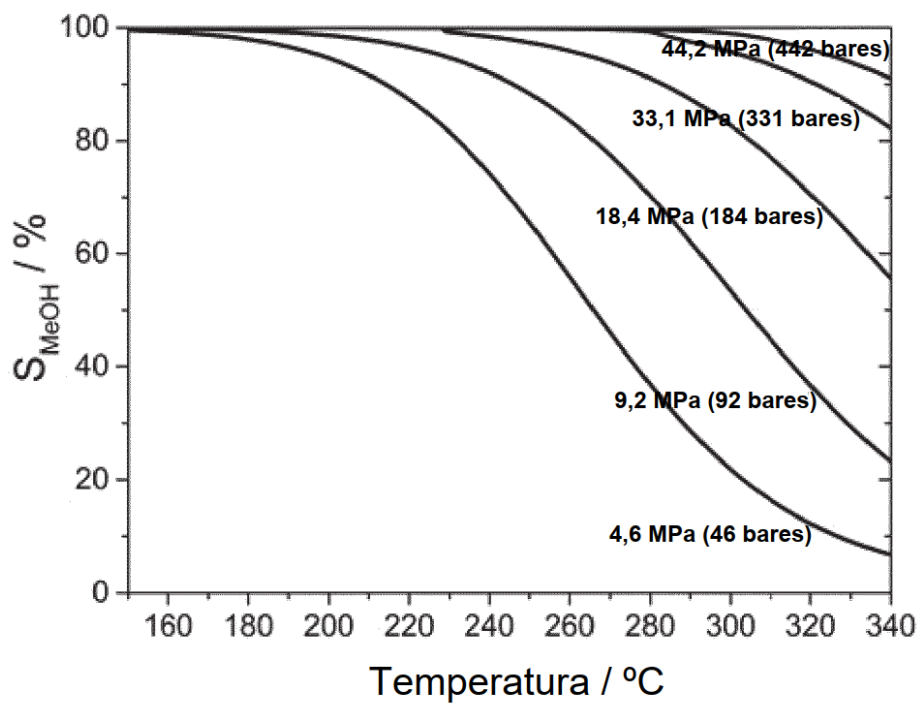


Fig. 5