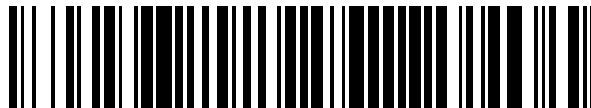


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 217**

51 Int. Cl.:

C07C 41/01 (2006.01)

C07C 41/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2008 E 08018928 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2070905**

54 Título: **Proceso para la preparación de dimetil-éter puro**

30 Prioridad:

13.12.2007 DK 200701777

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

24.03.2014

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Nymøllevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**ROSTRUP-NIELSEN, THOMAS y
MADSEN, JØRGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 450 217 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

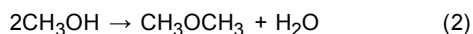
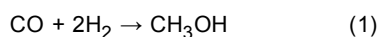
Proceso para la preparación de dimetil-éter puro.

- 5 La invención concierne a un proceso para preparación de dimetil-éter a partir de gas de síntesis. En particular, la invención concierne a un proceso de síntesis de dimetil-éter mejorado por utilización de lavado físico del efluente de producto bruto del paso de síntesis del éter para la eliminación de dióxido de carbono del producto bruto a fin de mejorar el rendimiento del proceso y la purificación final del dimetil-éter producido.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

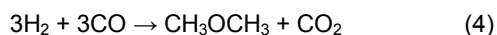
El proceso de la invención concierne a la purificación de dimetil-éter que se produce a partir de gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno.

- 10 La conversión del gas de síntesis en dimetil-éter se lleva a cabo en uno o más reactores, en los cuales el gas de síntesis se convierte catalíticamente en metanol como se representa en la ecuación (1), y dimetil-éter como se representa en la ecuación (2). Tiene lugar también la reacción de desplazamiento y se representa en la ecuación (3):



- 15
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (3)$$

La conversión máxima del gas de síntesis se obtiene cuando se prepara dimetil-éter en una ratio estequiométrica entre hidrógeno y monóxido de carbono igual a uno. A ratios superiores o inferiores a uno se produce menos dimetil-éter. A conversión máxima ($\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$) la reacción global tiene lugar esencialmente de acuerdo con la ecuación (4):



- 20 El dióxido de carbono es soluble en dimetil-éter y a fin de obtener el producto dimetil-éter con una pureza requerida, es necesario eliminar el dióxido de carbono formado. Adicionalmente, cuando se elimina el dióxido de carbono, la composición del gas de síntesis no convertido, que se recicla al reactor de síntesis de dimetil-éter, está próxima a la del gas de síntesis de aporte utilizado para preparar el dimetil-éter, lo cual es una ventaja adicional. La eliminación del dióxido de carbono del producto dimetil-éter aguas abajo del reactor de síntesis puede llegar a ser muy costosa.

- 25 Se conocen tres procesos básicos para eliminación del dióxido de carbono. En el primer proceso, se sintetiza dimetil-éter de acuerdo con las reacciones (1) a (3) anteriores. Una corriente efluente mixta que comprende gas de síntesis sin reaccionar junto con cualquier cantidad de dióxido de carbono presente se separa luego del producto dimetil-éter que contiene también algo de metanol sin reaccionar. La corriente de gas de síntesis y dióxido de carbono separada se recicla a la corriente de proceso de gas de síntesis que entra en el reactor. Este proceso
30 puede aplicarse convenientemente a un gas de síntesis rico en hidrógeno que tiene por ejemplo una ratio entre hidrógeno y monóxido de carbono superior a 5.

- En el segundo proceso conocido, una corriente efluente mixta que comprende gas de síntesis sin reaccionar junto con dióxido de carbono se separa del producto dimetil-éter. Sin embargo, el dióxido de carbono se separa luego
35 subsiguientemente del gas de síntesis. Esto puede hacerse por lavado de esta corriente con, por ejemplo, un compuesto amínico adecuado tal como metil-dietanolamina, MDEA. La corriente de gas de síntesis, que está exenta de dióxido de carbono, se recicla luego a la corriente de proceso del gas de síntesis que entra en el reactor. El dióxido de carbono obtenido puede emplearse en otros procesos, por ejemplo en la preparación del gas de síntesis a partir de gas natural por reformación auto-térmica de dióxido de carbono.

- 40 En el tercer proceso conocido, se separa únicamente gas de síntesis del producto dimetil-éter y dióxido de carbono. El producto dimetil-éter contiene así a la vez metanol y dióxido de carbono. El gas de síntesis separado se recicla a la corriente de proceso de gas de síntesis que entra en el reactor.

Se conocen en la técnica diversos disolventes para eliminación de dióxido de carbono de mezclas con gas de síntesis. La elección del disolvente depende de la capacidad para disolver dimetil-éter y dióxido de carbono y el disolvente ideal debería tener una alta solubilidad para dióxido de carbono y una volatilidad baja.

- 45 La Patente U.S. No. 5.908.963 da a conocer un proceso para la preparación de dimetil-éter a partir de gas de síntesis, en el cual el gas de síntesis se separa del producto dimetil-éter, y se recicla a la corriente de proceso de gas de síntesis que entra en el bucle de síntesis de dimetil-éter. La presencia de exceso de metanol en el producto dimetil-éter es el foco del proceso dado a conocer y no se aborda la eliminación de dióxido de carbono.

- 50 La Patente U.S. No. 6.458.856 da a conocer un proceso catalítico de conversión en un solo paso para preparación de dimetil-éter. Después de la conversión catalítica del gas de síntesis en dimetil-éter, el efluente del reactor se separa en una mezcla de vapores que comprende dimetil-éter, dióxido de carbono y gas de síntesis sin convertir. La

mezcla de vapores se lava utilizando un disolvente de lavado para separar el dimetil-éter y dióxido de carbono del gas de síntesis no convertido. El disolvente de lavado comprende una mezcla de dimetil-éter y metanol. El gas de síntesis no convertido se recicla al reactor de dimetil-éter.

5 Esta referencia da a conocer también una técnica anterior en la cual se utilizan disolventes de lavado tales como metanol, agua, mezclas metanol/agua, dimetil-éter o etanol.

El dimetil-éter es un buen disolvente para el dióxido de carbono, pero es muy volátil, mientras que el metanol es un disolvente más pobre para dióxido de carbono que el dimetil-éter, pero tiene la ventaja de ser menos volátil. Por consiguiente, es deseable un proceso para preparación de dimetil-éter a partir de gas de síntesis que hace uso de un disolvente que tiene solubilidad alta para dióxido de carbono y simultáneamente volatilidad baja.

10 **SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

En su aspecto general, la preparación de la invención de dimetil-éter puro por eliminación de dióxido de carbono y otras impurezas que están presentes en el producto de la síntesis del éter por medio de un lavado físico.

15 De modo más específico, la invención es un proceso para la preparación del producto dimetil-éter por conversión catalítica de gas de síntesis en dimetil-éter que comprende los pasos de poner en contacto una corriente de gas de síntesis que contiene dióxido de carbono en un paso de síntesis de dimetil-éter en uno o más reactores y con uno o más catalizadores que son activos en la formación de metanol y deshidratación del metanol a dimetil-éter, para formar una mezcla de productos que comprende el dimetil-éter y dióxido de carbono, lavar la mezcla de productos en una zona de lavado con un disolvente líquido una mezcla de dimetil-éteres de polietilenglicol y tiene una fórmula de $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, donde n es un número entre 2 y 10; y disolver con ello el dióxido de carbono y dimetil-éter en el disolvente líquido, y tratar el disolvente líquido que se retira de la zona de lavado secuencialmente en una zona de separación para efectuar la desorción del dióxido de carbono disuelto y recuperar un producto dimetil-éter sustancialmente puro, y el disolvente líquido en su forma sustancialmente pobre, y reciclar el disolvente líquido pobre a la zona de lavado.

25 Estos dialquiléter-poliglicoles son conocidos por disolver eficazmente el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono contenidos en, v.g., el gas natural, y se emplean convencionalmente en el proceso Selexol®.

En una realización adicional, el gas de síntesis de hidrógeno y monóxido de carbono no convertido contenido adicionalmente en la mezcla de productos que se separa del producto dimetil-éter y el dióxido de carbono se recicla a la síntesis de dimetil-éter.

30 En otra realización adicional de la invención, cada una de las zonas de separación comprende uno o más separadores flash para la desorción del dióxido de carbono y dimetil-éter capturados.

La mezcla de productos procedente del paso de síntesis del éter puede contener adicionalmente pequeñas cantidades de metanol y agua. Estos compuestos se pueden separar de la mezcla de productos aguas arriba de la zona de lavado por medio de enfriamiento y condensación o dentro de la zona de lavado por absorción en el disolvente líquido. De cualquier modo, la mezcla de productos que se retira del paso de síntesis tiene que enfriarse a una temperatura comprendida entre 0 y 80°C antes de ser introducida en la zona de lavado.

En la zona de lavado, la mezcla de productos se pone en contacto con el disolvente líquido a presión elevada en el intervalo de 20 a 100 bar a una temperatura del disolvente comprendida entre -10 y 40°C a la entrada de la zona de lavado.

40 En las condiciones anteriores de la zona de lavado, cantidades menores de hidrógeno y monóxido de carbono del gas de síntesis no convertido contenidas adicionalmente en la mezcla de productos pasarán a través de la zona de lavado sin disolverse en el disolvente líquido.

Así, en una realización adicional de la invención, el hidrógeno y el monóxido de carbono que se retiran de la zona de lavado se reciclan al paso de síntesis del éter para conversión ulterior en dimetil-éter.

45 Una realización adicional de la invención es un proceso para la preparación de productos dimetil-éter por conversión catalítica de gas de síntesis en dimetil-éter que comprende los pasos de poner en contacto una corriente de gas de síntesis que contiene dióxido de carbono en un paso de síntesis de dimetil-éter en uno o más reactores y con uno o más catalizadores que son activos en la formación de metanol y deshidratación del metanol a dimetil-éter para formar una mezcla de productos que comprenden dimetil-éter, metanol y dióxido de carbono, lavado de la mezcla de productos en una zona de lavado con un disolvente líquido que es rico en dialquiléter de un polialquilenglicol y disolver con ello dióxido de carbono, metanol y dimetil-éter en el disolvente líquido, tratar el disolvente líquido que se retira de la zona de lavado en una zona de separación para efectuar la desorción del dióxido de carbono disuelto, metanol y recuperar un producto dimetil-éter sustancialmente puro de la zona y un disolvente líquido pobre de la tercera zona de separación y reciclar el disolvente líquido pobre a la zona de lavado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Fig. 1 muestra un diagrama de flujo simplificado de una realización específica de la invención que utiliza un esquema de purificación de una mezcla de productos éter con un paso de condensación de metanol aguas arriba de una zona de lavado de un disolvente líquido de un dialquileter de un polialquileglicol.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 La Figura 1 presenta los pasos generales de proceso en la purificación de dimetil-éter de acuerdo con una realización específica de la invención.

10 El gas de síntesis 1 se envía al reactor de síntesis de DME 2 para conversión catalítica en metanol y DME de acuerdo con las reacciones (1) y (2). La reacción de desplazamiento tiene lugar también de acuerdo con la reacción (3). El efluente del reactor de síntesis de DME 2 contiene una mezcla de productos 3, que comprende una mezcla de dimetil-éter, dióxido de carbono y gas de síntesis no convertido junto con cantidades menores de metanol y agua. La mezcla de productos 3 se enfría en el refrigerante 4 y se hace pasar a la unidad de separación 5, para la condensación de las cantidades de metanol y agua contenidas en el gas enfriado 3. El metanol y el agua condensados se separan del producto gaseoso remanente a través de la línea 6. La mezcla de productos 7 restante se hace pasar a la unidad lavadora 8. Las cantidades de dióxido de carbono y dimetil-éter contenidas en la mezcla de productos que se introduce en la unidad 8 se disuelven en un disolvente líquido enfriado pobre, que se introduce en la cabeza de la unidad 8 por la línea 16.

El gas de síntesis no convertido que está contenido adicionalmente en la mezcla de productos y que no se disuelve en el disolvente abandona la unidad 8 por la línea 9 y se recicla a la corriente de gas de síntesis 1.

20 El disolvente líquido 10 que contiene dióxido de carbono y dimetil-éter disueltos se retira de la unidad 8 y se introduce en el desorbedor 14 para la desorción selectiva de la cantidad de dióxido de carbono 12 y la recuperación de dimetil-éter sustancialmente puro 15.

El disolvente líquido pobre que se retira del desorbedor 14 se recicla en la línea 16 a la unidad lavadora 8. Antes de la introducción en el lavador, el disolvente se enfría en el refrigerante 18.

25 El esquema de flujo del proceso arriba descrito se ha simplificado y pueden llevarse a cabo ciertos pasos de proceso adicionales. Como ejemplo, la separación de metanol y agua en la unidad de separación 5 puede mejorarse por medio de dimetil-éter que se disuelve en el disolvente líquido 10 y que se introduce en una corriente dividida de la corriente 10 en la unidad 5. Si se requiere un producto dimetil-éter de grado propelente, el producto 15 puede hacerse pasar a través de un lecho fijo con un adsorbente de dióxido de carbono (no representado) para la purificación profunda del producto dimetil-éter.

30 Los adsorbentes adecuados de dióxido de carbono para uso en esta realización de la invención se seleccionan del grupo de zeolitas y tamices moleculares, tales como 13-X y alúmina activada.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación del producto dimetil-éter por conversión catalítica de gas de síntesis en dimetil-éter que comprende los pasos de poner en contacto una corriente de gas de síntesis que contiene dióxido de carbono en un paso de síntesis de dimetil-éter en uno o más reactores con uno o más catalizadores que son activos en la formación de metanol y deshidratación del metanol a dimetil-éter, para formar una mezcla de productos que comprende el dimetil-éter y dióxido de carbono, lavar la mezcla de productos en una zona de lavado con un disolvente líquido constituido por una mezcla de dimetil-éteres de polietilenglicol que tienen una fórmula de $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, donde n es un número entre 2 y 10, y disolver con ello dióxido de carbono y dimetil-éter en el disolvente líquido; y
- 5 10 tratar el disolvente líquido que se retira de la zona de lavado secuencialmente en una zona de separación para efectuar la desorción del dióxido de carbono disuelto y recuperar un producto dimetil-éter sustancialmente puro y el disolvente líquido en su forma sustancialmente pobre; y reciclar el disolvente líquido pobre a la zona de lavado.
2. Proceso de la reivindicación 1, en donde el gas de síntesis que está agotado en dióxido de carbono se recicla de la zona de lavado al paso de síntesis de dimetil-éter.
- 15 3. Proceso de la reivindicación 1, en donde las zonas de separación comprenden una serie de separadores flash.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla de productos procedente del paso de síntesis de éter comprende adicionalmente metanol, y en donde el metanol se separa de la mezcla de productos en un paso de separación aguas arriba de la zona de lavado.
- 20 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el producto dimetil-éter sustancialmente puro se somete a un paso de adsorción de dióxido de carbono en un lecho fijo de un adsorbente de dióxido de carbono.

