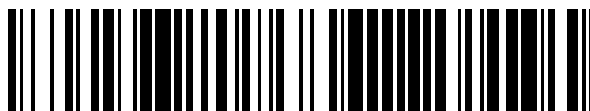


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 667**

51 Int. Cl.:

C07C 41/01 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01)
C01B 3/36 (2006.01)
C01B 31/18 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2013 E 13700258 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2809639**

54 Título: **Síntesis directa de DME en equilibrio**

30 Prioridad:

31.01.2012 DE 102012001811
31.01.2012 DE 102012001803
21.02.2012 EP 12001135

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.04.2016

73 Titular/es:

LINDE AG (100.0%)
Klosterhofstrasse 1
80331 München, DE

72 Inventor/es:

SCHÖDEL, NICOLE;
HAIDEGGER, ERNST;
SCHMIGALLE, HOLGER;
GÖKE, VOLKER;
THALLER, CHRISTIAN y
SCHMADERER, HARALD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 565 667 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

Síntesis directa de DME en equilibrio

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de DME (dimetiléter).

5 Un procedimiento de este tipo presenta al menos las etapas: generación de un gas de síntesis que contiene CO y H₂ en un dispositivo para la generación de gas de síntesis (p. ej., en un reactor de gas de síntesis), entendiéndose por un dispositivo de este tipo cualquier dispositivo adecuado para la generación de gas de síntesis, e introducción del gas de síntesis en un reactor de DME para la síntesis directa de DME mediante reacción catalizada del gas de síntesis por medio de un catalizador bajo la formación de una corriente de producto (efluente del reactor) que contiene DME, CO₂, H₂O, CH₃OH y gas de síntesis (CO y H₂) que no ha reaccionado.

10 A partir del documento EP2119668 se conoce un procedimiento para la generación de gas de síntesis. El documento GB2097382 contiene un procedimiento para la reacción de gas de síntesis en dimetiléter. También el documento US2006/0287405 contiene un procedimiento para la preparación de dimetiléter, separándose dióxido de carbono a partir de la corriente de producto. También el documento JP2000 103757 contiene un procedimiento para la preparación de dimetiléter.

15 El gas de síntesis a base de CO y H₂ puede prepararse en este caso a partir de gas natural, por ejemplo mediante reformado con vapor:

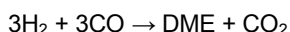
$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2.$$

Junto a ello existe la posibilidad de hacer reaccionar gas natural también mediante oxidación parcial para dar gas de síntesis:
 20
$$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2.$$

Además, también mediante el denominado reformado autotérmico (combinación de reformado con vapor y oxidación parcial en un aparato) se puede generar gas de síntesis. Los dos procedimientos se combinan entre sí de manera que la ventaja de la oxidación (habilitación de energía térmica) se complementa ventajosamente con la ventaja del reformado con vapor (mayor rendimiento de hidrógeno).

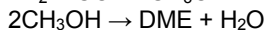
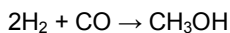
25 Finalmente, también mediante el denominado reformado combinado (combinación de reformado con vapor y oxidación parcial en aparatos separados) se puede preparar gas de síntesis.

La síntesis directa de DME tiene lugar de manera conocida a partir de gas de síntesis según la siguiente ecuación empírica:



30 Conforme a la estequiometría, se prefiere el empleo de un gas de síntesis con una relación de H₂/CO de aproximadamente 1:1.

Como mecanismo se acepta actualmente la siguiente vía de reacción a través de metanol intermediario:



35
$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
 (aparece reacción de desplazamiento de gas de agua).

Un procedimiento de este tipo se conoce, p. ej., del documento US 6.458.856 B1.

40 En este caso se manifiesta problemático el que el efluente del reactor de DME, en virtud de la tasa de conversión habitualmente baja, presente también una gran cantidad de gas de síntesis que no ha reaccionado. La separación del gas se perfila, por consiguiente, compleja, dado que el gas de síntesis que no ha reaccionado ha de devolverse al reactor de DME, mientras que, por el contrario, el CO₂ formado en la realización basada en gas natural del procedimiento expuesto al comienzo, debe devolverse a la parte de gas de síntesis (generación de gas de síntesis).

Partiendo de ello, la presente invención tiene por misión, por lo tanto, crear un procedimiento que permita una separación de gas relativamente sencilla.

Este problema se resuelve mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

Según ello, está previsto que la síntesis directa se lleve a cabo en el o cerca del equilibrio químico, con el fin de reducir claramente la concentración del gas de síntesis en dicha corriente de producto. Para ello, se utiliza preferiblemente un catalizador basado en Cu que presenta una funcionalidad ácida para una actividad y selectividad para DME correspondientemente elevada (catalizador bifuncional). En este caso, dicha funcionalidad favorece, en particular, la disociación de agua conforme a $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$.

La concentración en equilibrio de dimetiléter está presente cuando la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno para dar dimetiléter y dióxido de carbono se encuentra en un equilibrio químico. El equilibrio químico de la reacción se alcanza cuando la velocidad de la reacción directa ($3 \text{H}_2 + 3 \text{CO} \rightarrow \text{DME} + \text{CO}_2$) es igual a la velocidad de la reacción inversa ($\text{DME} + \text{CO}_2 \rightarrow 3 \text{H}_2 + 3 \text{CO}$).

Mediante el aumento de la tasa de conversión en o cerca del equilibrio químico se debilita el retorno de gas de síntesis al reactor de DME, de modo que el gas de síntesis que no ha reaccionado y CO_2 pueden ser devueltos en común a la parte del gas de síntesis.

En virtud de las propiedades de sistemas de catalizador anteriores y de limitaciones técnicas del procedimiento no se podía pensar hasta ahora en una conversión cercana al equilibrio químico de la síntesis directa de DME. Mediante el presente empleo preferido de catalizadores o bien sistemas de catalizadores muy activos y selectivos es posible, sin embargo, el funcionamiento del reactor de DME en o cerca del equilibrio químico y, a saber, preferiblemente a al menos una conversión del 70%, preferiblemente al menos una conversión del 80%, más preferiblemente una conversión del 85%, lo más preferiblemente al menos una conversión del 90%, referida a la porción de CO del gas de síntesis.

Frente a ello, la conversión en el estado de la técnica es significativamente menor (p. ej., conversión del 50% en la instalación de demostración conforme a la presentación: New Clean Fuel DME, Y. Ohno (JFE Holdings, Inc., Japón) DeWitt Global Methanol&MTBE Conference, Bangkok, 12-14 marzo de 2007).

A este respecto, está previsto, además, que la síntesis directa se lleve a cabo en el reactor de DME al menos hasta alcanzar una concentración del DME en el efluente del reactor de al menos 70%, al menos 80%, al menos 85% o al menos 90% de la concentración en equilibrio de DME.

Además, la corriente de producto retirada del reactor de DME, que contiene CO , H_2 , CO_2 , DME, H_2O y metanol se enfría para la separación del gas de síntesis (en particular poco concentrado) restante, así como CO_2 de una fase (líquida) rica en DME, de modo que CO_2 , H_2 y CO pueden ser retirados, p. ej., por la parte superior de una columna en forma de una fase gaseosa y DME puede ser retirado como producto del fondo en una fase líquida.

La fase gaseosa se devuelve entonces a la parte de gas de síntesis (generación del gas de síntesis).

En función de la aplicación para el DME (agente propulsor, disolvente, adición de LPG, agente propulsor, sustancia de partida para la síntesis de olefinas,....) pueden llevarse a cabo eventualmente otras etapas de separación con el fin de separar CO_2 , metanol o agua de dicha fase acuosa.

Conforme a otra reflexión de la invención, se propone un procedimiento para la preparación de DME, que presenta las etapas:

- generación de un gas de síntesis que contiene CO y H_2 en un dispositivo para la generación de gas de síntesis,
- introducción del gas de síntesis en un reactor de DME para la síntesis directa de DME mediante reacción catalizada del gas de síntesis por medio de un catalizador bajo la formación de una corriente de producto que contiene DME, CO_2 , H_2O , CH_3OH y gas de síntesis que no ha reaccionado,
- en donde el catalizador está configurado, en particular, para acelerar la síntesis de metanol, así como para acelerar la disociación de agua conforme a $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$, en donde, en particular, el catalizador es un catalizador basado en Cu con una funcionalidad ácida, y
- en donde dióxido de carbono formado en la síntesis directa y/o gas de síntesis que no ha reaccionado se devuelven para la generación de gas de síntesis.

Además, existe la posibilidad de que se prepare mediante reformado en seco el gas de síntesis a introducir en el reactor de DME, haciendo reaccionar metano y dióxido de carbono para formar monóxido de carbono e hidrógeno.

El reformado en seco se lleva a cabo en este caso ventajosamente bajo la presencia de un catalizador modificado, basado en níquel y resistente al negro de carbono, tal como también pasa a emplearse de manera similar también

en el caso de en los reformados con vapor. Convenientemente, el reformado en seco se lleva a cabo a una temperatura entre 750°C y 950°C.

Metano en el sentido de la invención comprende también gases con contenido en metano tal como, p. ej., gas natural.

5 Por reformado en seco en el sentido de la invención se entiende la reacción de metano o gas natural y CO₂ bajo la aportación de calor y en ausencia de agua para formar gas de síntesis con una relación estequiométrica de H₂ y CO de aproximadamente 1:1. El reformado en seco en el sentido de la invención comprende, en particular, también la reacción de CH₄ o gas natural y CO₂ en presencia de vapor de agua, estando presente el agua sólo en una relación estequiométrica a metano o gas natural de 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10 ó 1:20. En general, en el marco de esta invención se habla en particular de un reformado en seco cuando la relación molar de agua a carbono en la aplicación es menor que 2:1, preferiblemente menor que 1:1.

Además, DME puede hacerse reaccionar en una etapa de síntesis de olefinas para dar un producto que comprende olefinas, en particular etileno y/o propileno, aportando directamente a la etapa de síntesis de olefinas la corriente de producto. Alternativamente, puede separarse de la corriente de producto únicamente CO₂ y acto seguido aportarse la corriente de producto a la etapa de síntesis de olefinas.

De manera particularmente ventajosa, la síntesis directa en el reactor de DME y/o la generación del gas de síntesis se lleva a cabo a una presión de 20 bares a 70 bares, preferiblemente de 30 a 50 bares. En particular, es ventajoso llevar a cabo la síntesis directa en el reactor de DME y la generación del gas de síntesis a la misma presión o a una presión que a lo sumo se desvíe entre sí en 3 bares, preferiblemente a lo sumo en 1 bar. La diferencia de presión de la síntesis directa en el reactor de DME y de la generación del gas de síntesis asciende en este caso en la salida de la generación gas de síntesis y en la entrada en el reactor de DME a lo sumo a 3 bares, preferiblemente a lo sumo a 1 bar.

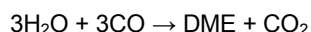
Particularidades y ventajas adicionales de la invención han de explicarse mediante las siguientes descripciones de las figuras de ejemplos de realización con ayuda de las figuras.

25 Muestran:

La Fig. 1 un diagrama de bloques de un procedimiento de acuerdo con la invención.

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques de un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de DME mediante síntesis directa a partir de gas de síntesis (CO y H₂).

30 En este caso, el gas de síntesis se genera en una etapa de gas de síntesis (generación del gas de síntesis) 11 a partir de gas natural 10, por ejemplo mediante reformado con vapor. El gas de síntesis 12 se introduce en un reactor de DME y se hace reaccionar en presencia de un catalizador basado en Cu diseñado de manera correspondiente (véase arriba) para dar DME, haciéndose funcionar el reactor cerca del o bien en el equilibrio químico:



35 Con ello, no se hace reaccionar relativamente poco gas de síntesis, con lo que se facilitan considerablemente las misiones de separación subsiguientes, dado que ya no se tiene que separar el gas de síntesis del CO₂.

La corriente de efluente del reactor (corriente de producto) 14 que contiene, CO, H₂, CO₂, DME, H₂O y metanol se aporta desde el reactor de DME 13 a una etapa de separación 15, en la que se enfría el efluente del reactor, de modo que se obtiene una fase gaseosa que contiene CO, H₂ y CO₂, que es devuelta a la parte de síntesis 14, así como una fase líquida 17 en la que está acumulado DME.

40 **Lista de símbolos de referencia:**

10	gas natural
11	generación de gas de síntesis
12	gas de síntesis (CO + H ₂)

ES 2 565 667 T3

13	reactor de DME para la síntesis directa
14	efluente del reactor (corriente de producto)
15	enfriamiento, separación gas-líquido
16	fase gaseosa (CO ₂ , CO, H ₂)
17	fase líquida con DME

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de DME (17) que presenta las etapas:
- generación de un gas de síntesis (12) que contiene CO y H₂ en un dispositivo (11) para la generación de gas de síntesis,
 - 5 - introducción del gas de síntesis (12) en un reactor de DME (13) para la síntesis directa de DME mediante reacción catalizada del gas de síntesis (12) por medio de un catalizador bajo la formación de una corriente de producto (14) que contiene DME, CO₂, H₂O, CH₃OH y gas de síntesis (12) que no ha reaccionado, llevándose a cabo la síntesis directa en el reactor de DME (13) al menos hasta alcanzar una concentración del DME en la corriente de producto (14) de 70%, 80%, 85% o 90% de la concentración en equilibrio químico de DME, y en el que
 - 10 - la corriente de producto (14) que contiene CO, H₂, CO₂, DME, H₂O y metanol se enfría para la generación de una fase gaseosa (16) que contiene CO₂, H₂, y CO, así como una fase líquida (17) que contiene DME, y en el que
 - la fase gaseosa (16) se devuelve al dispositivo (11) para la generación del gas de síntesis.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador es un catalizador basado en Cu con una funcionalidad ácida, que favorece particularmente la disociación de agua conforme a $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el gas de síntesis (12) se genera mediante reformado en seco, haciéndose reaccionar metano y dióxido de carbono para dar monóxido de carbono e hidrógeno.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que DME se hace reaccionar en una etapa de síntesis de olefinas para dar un producto que comprende olefinas, en particular etileno y/o propileno, aportándose la corriente de producto directamente a la etapa de síntesis de olefinas, o por que únicamente se separa CO₂ de la corriente de producto y acto seguido se aporta la corriente de producto a la etapa de síntesis de olefinas.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de DME (17) que presenta las etapas:
- generación de un gas de síntesis (12) que contiene CO y H₂ en un dispositivo (11) para la generación de gas de síntesis,
 - introducción del gas de síntesis (12) en un reactor de DME (13) para la síntesis directa de DME mediante
 - 30 reacción catalizada del gas de síntesis (12) por medio de un catalizador bajo la formación de una corriente de producto (14) que contiene DME, CO₂, H₂O, CH₃OH y gas de síntesis (12) que no ha reaccionado,
 - en donde el catalizador está configurado para acelerar la disociación de agua conforme a $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$, y
 - en donde el dióxido de carbono (16) formado en la síntesis directa y el gas de síntesis (12) que no ha reaccionado se devuelven para la generación del gas de síntesis.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el catalizador es un catalizador basado en Cu con una funcionalidad ácida,
7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado por que el gas de síntesis (12) se genera mediante reformado en seco, haciéndose reaccionar metano y dióxido de carbono para dar monóxido de carbono e hidrógeno.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que DME se hace reaccionar en una etapa de síntesis de olefinas para dar un producto que comprende olefinas, en particular etileno y/o propileno, aportándose la corriente de producto directamente a la etapa de síntesis de olefinas, o por que únicamente se separa CO₂ de la corriente de producto y acto seguido se aporta la corriente de producto a la etapa de síntesis de olefinas.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la síntesis directa se lleva a cabo en el reactor de DME (13) y/o la generación del gas de síntesis (12) se lleva a cabo a una presión de 20 bares a 70 bares, preferiblemente de 30 a 50 bares.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la síntesis directa en el reactor de DME (13) se lleva a cabo a una temperatura entre 150 °C y 400 °C, preferiblemente entre 200 °C y 320 °C.

Figura 1

