(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 565 668**

(51) Int. Cl.:

C07C 41/01	(2006.01)
C07C 43/04	(2006.01)
C01B 3/34	(2006.01)
C01B 31/18	(2006.01)
C07C 1/20	(2006.01)
C07C 11/04	(2006.01)
C07C 11/06	(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 13700460 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016** **EP 2809640**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de dimetiléter a partir de metano**

(30) Prioridad:

31.01.2012 DE 102012001803
31.01.2012 DE 102012001811
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;
BEHRENS, AXEL;
GÖKE, VOLKER;
THALLER, CHRISTIAN y
SCHMADERER, HARALD

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 565 668 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

Procedimiento para la preparación de dimetiléter a partir de metano

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dimetiléter a partir de metano.

Un procedimiento de este tipo comprende una etapa de reformado en seco, en donde metano y dióxido de carbono se hacen reaccionar para dar monóxido de carbono e hidrógeno, y una etapa de síntesis, en donde monóxido de carbono e hidrógeno se hacen reaccionar para dar dimetiléter y dióxido de carbono.

A partir del documento US 2006/287405A1 se conoce un procedimiento para la preparación de dimetiléter a partir de hidrocarburos, en el que mediante un tri-reformado de una mezcla de partida a base de hidrocarburos, dióxido de carbono y vapor de agua se forma, en presencia de un catalizador de tri-reformado, un gas de síntesis que luego se hace reaccionar para dar dimetiléter.

Además, a partir del documento JP2000 103757 A se conoce un procedimiento para la preparación de DME partiendo de hidrocarburos inferiores, vapor de agua y dióxido de carbono, en el que primeramente se prepara gas de síntesis que luego se hace reaccionar para dar DME.

Finalmente, a partir del documento US 2008/319093 A1 se conoce un procedimiento para la preparación de DME partiendo de metano y dióxido de carbono, en el que primeramente se prepara, en una etapa de reformado en seco y reformado con vapor de agua combinada a partir de metano, dióxido de carbono y vapor de agua, un gas de síntesis, y éste se hace reaccionar para dar metanol que luego se deshidrogena para dar DME.

Dimetiléter (DME) puede prepararse por una vía convencional a través de la deshidratación de metanol (MeOH):

$$2\ MeOH \rightarrow DME + H_2O.$$

Metanol se prepara en este caso típicamente a partir de gas de síntesis (H_2+CO) con una relación estequiométrica de 2 moles de H_2 y 1 mol de CO:

$$2H_2 + CO \rightarrow MeOH.$$

A diferencia de ello, existen procedimientos directos más recientes los cuales, a partir de un gas de síntesis con una relación estequiométrica de H_2/CO de aproximadamente 1:1 producen en una etapa DME:

$$3\ H_2 + 3\ CO \rightarrow DME + CO_2.$$

En el caso de la generación de gas de síntesis a partir de metano o gas natural por una vía convencional tal como, por ejemplo, mediante reformado autotérmico, reformado con vapor de agua u oxidación parcial, se alcanzan sin embargo relaciones de H_2/CO claramente mayores que 1:1. Por lo tanto, este gas ha de ser llevado, antes del empleo en una síntesis directa de DME, a la relación estequiométrica de H_2/CO correcta de aprox. 1:1 y eventualmente ha de ser purificado.

En el caso de la preparación de gas de síntesis mediante reformado en seco se requiere una compleja compresión del gas de síntesis antes de la síntesis del DME.

Partiendo de ello, la presente invención tiene, por lo tanto, la misión de proporcionar un procedimiento sencillo en aparatos y económicamente viable para la síntesis de dimetiléter a partir de metano.

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

Según ello, está previsto que la etapa de reformado en seco y la etapa de síntesis se lleve a cabo a presiones que no se diferencien entre sí en más de 3,0 bares, preferiblemente en no más de 1,0 bares. Preferiblemente, la etapa de reformado en seco y la etapa de síntesis se llevan a cabo a presiones esencialmente iguales.

Mediante la adaptación del nivel de presión del reformado en seco y de la síntesis (directa) de DME se pueden ahorrar etapas de compresión complejas, en cuanto a los aparatos, y costosas. Además, en principio, mediante el reformado en seco se puede poner a disposición una mezcla gaseosa que puede ser utilizada sin purificación adicional, modificación, compresión y/o expansión, en la síntesis directa de DME. También con ello pueden suprimirse ventajosamente aparatos complejos.

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 en los reformados con vapor. Convenientemente, el reformado en seco se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 750ºC y 950ºC.

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

Por reformado en seco en el sentido de la invención se entiende la reacción de metano o gas natural y CO_2 bajo la aportación de calor y ausencia de agua para formar gas de síntesis con una relación estequiométrica de H_2 y CO de aproximadamente 1:1. El reformado en seco en el sentido de la invención comprende también la reacción de CH_4 o gas natural y CO_2 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 de un reformado en seco cuando la relación molar de agua a carbono en el material de partida es menor que 2:1, preferiblemente menor que 1:1.

Por la etapa de síntesis en el sentido de la invención se ha de entender la síntesis directa de dimetiléter, en la que dimetiléter se forma directamente a partir de hidrógeno y monóxido de carbono.

En el sentido de la invención, presiones esencialmente iguales son presiones que no se diferencian entre sí en más de 1,0 bares, más preferiblemente en 0,5 bares, 0,4 bares, 0,3 bares, 0,2 bares y lo más preferiblemente en no más de 0,1 bares. Las presiones entre las dos etapas de síntesis pueden diferir ligeramente entre sí, p. ej., mediante la pérdida normal de presión de las piezas componentes requeridas entre ellas (p. ej., tuberías). En este caso, la presión que se presenta en la salida de la etapa de reformado en seco se compara con la presión que se presenta en la entrada en la etapa de síntesis de DME.

El reformado en seco y/o la síntesis directa de dimetiléter pueden llevarse a cabo en presencia de catalizadores adecuados tales como, por ejemplo, catalizadores de metales de transición. En el caso del reformado en seco son ventajosos, en particular, catalizadores modificados, resistentes al negro de carbono y basados en Ni tal como se utilizan también en otros procedimientos del reformado con vapor. En el caso de la síntesis de dimetiléter se emplean ventajosamente catalizadores basados en cobre que también son habituales en otros procedimientos de la síntesis de metanol.

Para ello, se utiliza preferiblemente un catalizador basado en Cu que presenta una funcionalidad ácida para una actividad y selectividad correspondientemente elevadas para DME (catalizador bifuncional). En este caso, cada una de las funcionalidades favorece en particular la disociación de agua a partir del metanol que eventualmente aparece durante la síntesis de DME conforme a $2CH_3OH \rightarrow DME + H_2O$.

Conforme a una forma de realización preferida de la invención, el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 20 bares a 50 bares. El aumento de la presión conforme a esta ejecución de la invención ofrece diferentes ventajas. En el caso de la síntesis de dimetiléter, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia los productos de reacción. En el caso del reformado en seco se reduce ciertamente algo el rendimiento de la reacción, pero mediante la supresión de la etapa de compresión se ofrecen ventajas técnicas del procedimiento que compensan lo anterior.

Además, preferiblemente no está previsto tratamiento alguno del gas producto del reformado en seco antes de la entrada en la síntesis de DME, dado que el reformado en seco ya proporciona un gas adaptado para la síntesis directa de DME.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la invención, la etapa de síntesis se lleva a cabo al menos en un instante en el que dimetiléter está presente en una concentración de al menos 60%, 70%, 80%, 90% o 100% de la concentración en equilibrio de dimetiléter.

La concentración en equilibrio de dimetiléter en el sentido de la invención significa la concentración de dimetiléter que 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 ($3\ H_2 + 3\ CO \rightarrow DME + CO_2$) es igual a la velocidad de la reacción inversa ($DME + CO_2 \rightarrow 3\ H_2 + 3\ CO$).

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, el producto de la etapa de síntesis se separa en una fase de producto que contiene predominantemente dimetiléter, metanol y agua, y en un gas residual que contiene predominantemente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano.

Una separación de este tipo puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante enfriamiento y condensación del gas que resulta en la etapa de síntesis, formándose un condensado que se compone predominantemente de metanol, agua, dimetiléter y dióxido de carbono disuelto y una fase gaseosa a base de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. Después de la separación del condensado de la fase gaseosa puede separarse dimetiléter de agua y/o metanol mediante destilación, rectificación o sorción.

Una fase de producto que se compone predominantemente de metanol, agua y dimetiléter en el sentido de la invención significa, en particular, que la fase de producto se compone en al menos un 60%, 70% u 80% (porcentaje en volumen) de metanol, agua y/o dimetiléter. Asimismo, un gas residual significa que se compone predominantemente de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano, en particular que el gas residual se compone en al menos un 60%, 70% u 80% (porcentaje en volumen) de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y/o metano.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, el gas residual que contiene predominantemente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano se puede aportar de nuevo a la etapa de reformado en seco. Este aprovechamiento del gas residual aumenta el rendimiento del procedimiento y reduce la cantidad de los productos de desecho.

De acuerdo con una forma de realización alternativa de la invención, el gas residual con contenido en hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano se utiliza para la puesta a disposición de energía térmica para la etapa de reformado endotérmica. La energía térmica puede generarse mediante oxidación de los componentes combustibles del gas residual en agua y dióxido de carbono. Una aportación de energía térmica o calor a la etapa de reformado endotérmica puede desplazar el equilibrio químico de la reacción de reformado hacia el lado del producto (hidrógeno y monóxido de carbono).

Además, dimetiléter se puede hacer reaccionar en una etapa de síntesis de olefinas para formar un producto que comprende olefinas, en particular etileno y/o propileno, aportándose dimetiléter, en particular después de separación única de CO_2 o bien de la fase de producto, directamente a la etapa de síntesis de olefinas.

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

Muestran:

La Fig. 1 un esquema del procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1:

El procedimiento de acuerdo con la invención (Fig. 1) comprende la combinación de reformado en seco 21 para la preparación de gas de síntesis con la síntesis directa de DME 22, llevando a cabo las dos etapas en el mismo nivel de presión en un intervalo de presiones de 20 bares a 50 bares, es decir, sin compresión o expansión entre la etapa de reformado en seco 21 y la etapa de síntesis de DME 22.

El producto del reformado en seco 21 (monóxido de carbono e hidrógeno) no ha de someterse, antes de la entrada en la síntesis de DME 22, a tratamiento alguno tal como purificación, modificación de las relaciones de monóxido de carbono e hidrógeno, compresión o expansión, dado que el reformado en seco 21 proporciona un gas adaptado para la síntesis directa de DME 22. Mediante la adaptación del nivel de presión del reformado en seco 21 y de la síntesis (directa) de DME 22 se ahorra la etapa de compresión compleja en aparatos y costosa.

Preferiblemente, en la etapa de síntesis 22 se hacen reaccionar hidrógeno y monóxido de carbono hasta cerca del ajuste del equilibrio químico de la reacción para dar dimetiléter y dióxido de carbono, de modo que el gas que resulta en la etapa de síntesis 22 puede ser separado a continuación en una fase de producto 13 que contiene

predominantemente DME/MeOH/H_2O y en un gas residual 14 que contiene predominantemente H_2/CO/CO_2/CH_4 (Fig. 1, 23). El gas residual 14 separado no tiene que ser purificado y utilizado de nuevo en la síntesis de DME 22, sino que puede ser reciclado al reformado en seco 21. Con ello, resulta una integración mejorada, una reducción significativa del proceso y, con ello, menores costes de inversión.

Alternativamente, el gas residual 14 no tiene que ser reciclado materialmente en el reformado en seco 21, sino que puede ser utilizado energéticamente para el caldeo de la producción endotérmica de gas de síntesis 21.

Lista de símbolos de referencia:

11	metano o gas natural
12	dióxido de carbono
13	fase de producto (DME/metanol/H_2O)
14	gas residual (H_2/CO/CO_2/CH_4)
21	reformado en seco
22	síntesis directa de DME
23	separación de gas producto y gas residual

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dimetiléter a partir de metano (11), que comprende:
- una etapa de reformado en seco (21), en donde metano (11) y dióxido de carbono (12) se hacen reaccionar para dar monóxido de carbono e hidrógeno, y
- una etapa de síntesis (22), en donde el monóxido de carbono e hidrógeno que resultan en la etapa de reformado en seco (21) se hacen reaccionar para dar dimetiléter (13) y dióxido de carbono,

caracterizado por que
la etapa de reformado en seco (21) y la etapa de síntesis (22) se llevan a cabo a presiones que no se diferencian presiones que no se diferencien entre sí en más de 3,0 bares, preferiblemente en no más de 1,0 bares.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 20 bares a 50 bares.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que un gas producto, generado mediante la etapa de reformado en seco (21), que contiene dicho monóxido de carbono y dicho hidrógeno se aporta directamente a la etapa de síntesis (22).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en la etapa de síntesis (22) el monóxido de carbono e hidrógeno que resultan en la etapa de reformado en seco (21) se hacen reaccionar para dar dimetiléter (13) y dióxido de carbono hasta un instante a partir del cual el dimetiléter está presente en una concentración de al menos 60%, 70%, 80%, 90 ó 100% la concentración de equilibrio de dimetiléter.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el producto de la etapa de síntesis (22) se separa en una fase de producto (13) que contiene predominantemente dimetiléter, metanol y agua, y en un gas residual (14) que contiene predominantemente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el gas residual (14) que contiene predominantemente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano se aporta a la etapa de reformado en seco (21).

7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el gas residual (14) que contiene predominantemente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano se utiliza para la puesta a disposición de energía térmica para la etapa de reformado en seco (21).

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dimetiléter (13) se hace reaccionar en una etapa de síntesis de olefinas para formar un producto que comprende olefinas, en particular etileno y/o propileno, aportándose dimetiléter (13), en particular después de separación única de CO_2, o la fase de producto (13) se aporta directamente a la etapa de síntesis de olefinas.
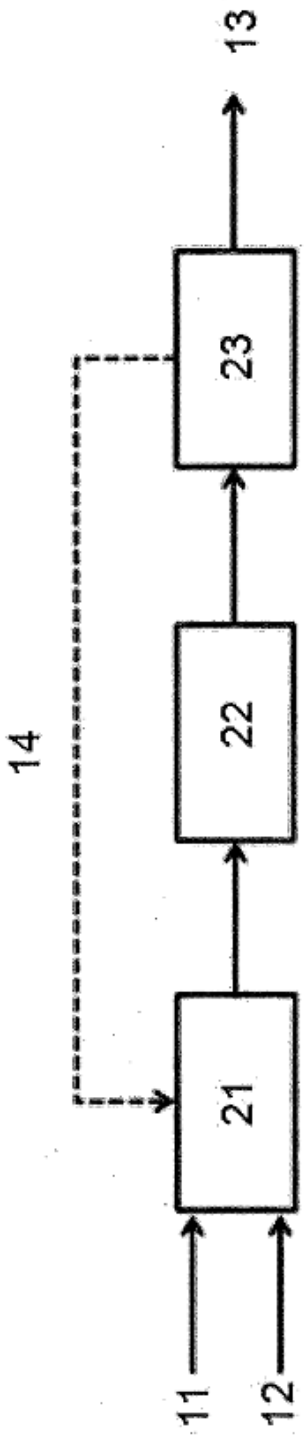
Figura 1