



ESPAÑA

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	66012
FECHA DE PRESENTACION	23-12-1977

A 1

466012

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
30800 A/76	23-12-1976	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICACION	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIMETIL ETER"		
71 SOLICITANTE (S)		
SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.		
72 INVENTOR (ES)		
Giovanni MANARA, Bruno NOTARI, Vittorio FATTORE		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dimetil éter.

Es sabido que es posible producir dimetil éter por reacción entre óxido de carbono e hidrógeno.

5 Los principales productos de la reacción, además del dimetil éter, son el metanol, el anhídrido carbónico y el agua, que acompañan los gases no convertidos.

La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un sistema catalítico complejo que comprende oxiderivados de los elementos normalmente usados en la síntesis del metanol y en las reacciones de deshidratación.

10 En Catalysis Vol. III (REINHOLD, 1955) pág. 356-380 de P.H. EMMETT se describen ampliamente los sistemas propuestos para la síntesis del metanol.

15 Sistemas catalíticos para la síntesis del dimetil éter están ya descritos desde 1927 en la Patente francesa No. 641.580. Un ejemplo de procedimiento útil para la producción de dimetil éter está también descrito en la Patente italiana No. 972.655 de la propia entidad solici-
20 citante.

Los sistemas catalíticos descritos dan resultados bastante buenos en lo que respecta al rendimiento y la conversión a dimetil éter, pero presentan el inconveniente de que la duración de los mismos es reducida y no permite
25 una utilización industrial del procedimiento.

En la Patente española No. 443.121 se describe un procedimiento para la preparación de éter a partir de alcoholes, en el cual se hace uso de un catalizador constituido por alú-

mina activa modificada por reacción con compuestos del silicio.

5 Debe observarse que aunque tal catalizador permite la producción del dimetil éter a partir de metanol, el mismo presenta el notable inconveniente de requerir la preparación previa del metanol con rendimientos por pasada sustancialmente bajos y que, por consiguiente, hace necesarios recuperaciones, reciclajes y la separación de los productos.

10 Además, aún partiendo de metanol, el catalizador descrito en la susodicha Patente, aún siendo de duración aceptable, no ofrece conversiones del metanol superiores al 84 % en las mejores condiciones.

15 Por ello, en conclusión, o bien los catalizadores conocidos no presentan duraciones satisfactorias o bien no ofrecen conversiones aceptables, o bien ni lo uno ni lo otro.

20 Ahora se ha descubierto, y ello constituye el objeto de la invención, que es posible producir dimetil éter con rendimientos y conversiones elevados utilizando un catalizador que presenta en las condiciones de reacción una vida de tal duración que permite un aprovechamiento ventajoso desde el punto de vista industrial.

25 En particular, los catalizadores empleados en el procedimiento según la invención son estables en las condiciones de reacción y pueden ser utilizados en el proceso de síntesis de dimetil éter durante períodos del orden de varios millares de horas.

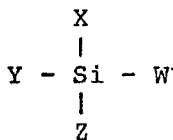
El procedimiento objeto de la presente invención consiste en alimentar a una zona de reacción una mezcla gaseosa

constituida por CO, H₂ y eventualmente también CO₂, y en hacer reaccionar en dicha zona de reacción CO con H₂ en presencia del catalizador que se describe a continuación. El dimetil éter es obtenido con rendimientos cuantitativos y es recuperado de la mezcla efluente del reactor con medios conocidos.

Los catalizadores empleados de acuerdo con la invención están constituidos por óxidos y/o sales metálicos que han sido sometidos a un proceso de estabilización.

Bajo el término proceso de estabilización se entiende un tratamiento químico al cual es sometido el catalizador o algunos de sus constituyentes para hacerlo resistente a las sollicitaciones térmicas y mecánicas, así como a la acción del vapor de agua a alta temperatura.

En particular puede utilizarse ventajosamente un tratamiento con compuestos del silicio del tipo del descrito para la estabilización de la alúmina en la Patente italiana No. 1.001.614 y en la Patente española No. 431.756 a nombre de la misma entidad solicitante. Dichos compuestos corresponden a la fórmula general



donde X, Y, Z, W pueden ser -R, -OR, -Cl, -Br, -SiH₃, -COOR, -SiH_nCl_m, en los que R puede ser hidrógeno, un radical alquílico, cicloalquílico, aromático, alquil aromático, alquil cicloalquílico, con 1 a 30 átomos de carbono, en particular un radical metílico, etílico, isopropílico, n-propílico,

n-butílico, isobutílico, ciclohexílico, ciclopentílico, fenílico, fenilciclohexílico, alquilfenílico, y n y m son números de 1 a 3.

Bajo el término mezclas de óxidos metálicos y sales metálicas se entienden aquellas composiciones que comprenden óxidos o sales de aluminio, cromo, lantano, manganeso, cobre, zinc y las mezclas de los mismos.

La presencia del aluminio en la mezcla catalítica es crítica puesto que el efecto estabilizante de los derivados del silicio se manifiesta particularmente sobre el óxido de aluminio, por lo que es necesario un contenido atómico del 10-70 % de aluminio para que el catalizador presente las características necesarias para mantener inalterada durante largos períodos de tiempo la actividad catalítica.

La combinación de los óxidos o sales metálicos puede obtenerse de las maneras conocidas en la técnica, mientras que la estabilización puede realizarse antes o después de la mezcla de todos los constituyentes.

A título de ejemplo pueden coprecipitarse por variación del pH los metales constituyentes del catalizador partiendo de una solución de las sales de los mismos (particularmente nitratos o acetatos).

El precipitado, después de filtración y lavado, es secado y calcinado a 400°C y luego pulverizado. En alternativa a los nitratos o acetatos pueden utilizarse, por ejemplo, mezclas de carbonatos básicos, óxidos e hidróxidos metálicos.

En alternativa al secado puede volverse a formar una dispersión en agua del panel filtrado y lavado, y someterla

a atomización. El polvo catalítico así obtenido puede ser tratado con el compuesto del silicio, por ejemplo tetraetilortosilicato, a temperaturas comprendidas entre 0 y 120°C., con sucesiva eliminación del compuesto de silicio en exceso mediante calentamiento por encima de 170°C.

Los catalizadores así estabilizados son sucesivamente sometidos a conformación mediante las técnicas conocidas (extrusión, tableteado, pelletizado, etc.).

El tratamiento con tetraetilortosilicato puede efectuarse, alternativamente, antes de la calcinación o después de la conformación del catalizador y puede eventualmente ser repetido.

Otro método de preparación puede consistir en precipitar por una parte los óxidos de los metales que forman parte del catalizador, excluida la alúmina, y, después de secado y atomización, mezclarlos con óxido de aluminio estabilizado por tratamiento con derivados del silicio, tales como por ejemplo tetraetilortosilicato, tetracloruro de silicio, etc.

El mezclado con óxido de aluminio estabilizado puede efectuarse también después de la calcinación.

El catalizador así obtenido, antes de desarrollar su plena actividad, debe ser convenientemente reducido, haciéndose fluir, sobre el lecho catalítico, una mezcla de hidrógeno, eventualmente diluida con nitrógeno, a temperaturas gradualmente crecientes hasta la temperatura de reacción preseleccionada. Tiempos y temperaturas de reducción serán escogidos en dependencia de la formulación preparada.

Sin entrar en el mecanismo de la reacción y sin que por

ello la invención pueda ser limitada, se admite que la reacción de síntesis de dimetil éter no comporte necesariamente la formación intermedia de metanol libre en fase gaseosa.

5 La reacción puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperatura y presión. En particular, se ha comprobado que resulta ventajoso operar entre 30 y 400 atmósferas y entre 200 y 500°C, y preferiblemente entre 40 y 150 atmósferas y entre 230 y 350°C.

10 Las relaciones entre los reactivos no son particularmente críticas; sin embargo, se ha observado que puede resultar ventajoso operar con relaciones CO/H₂ en moles comprendidas entre 1/10 y 3/1. La velocidad espacial puede variarse preferiblemente entre 1.000 h⁻¹ y 10.000 h⁻¹, pero incluso
15 con velocidades espaciales superiores se obtienen resultados satisfactorios.

En la mezcla de reacción pueden también estar presentes gases inertes respecto a la reacción propiamente dicha.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención pero no son limitativos de la misma.

Antes de pasar a la descripción de los ejemplos se dan a continuación algunas definiciones.

DEFINICIONES

25 Conversión CO en moles % =
$$\frac{(\text{moles CO alimentados}) - (\text{moles CO no reaccionados})}{(\text{moles CO alimentados})} \times 100$$

$$\text{Selectividad a DME en moles \%} = \frac{2 \times (\text{moles DME producidos})}{(\text{moles CO alimentados}) - (\text{moles CO no reaccionados})} \times 100$$

5

$$\text{Selectividad a CH}_3\text{OH en moles \%} = \frac{(\text{moles CH}_3\text{OH producidos})}{(\text{moles CO alimentados}) - (\text{moles CO no reaccionados})} \times 100$$

10

$$\text{Selectividad a CO}_2 \text{ en moles \%} = \frac{(\text{moles CO}_2 \text{ producidos})}{(\text{moles CO alimentados}) - (\text{moles CO no reaccionados})} \times 100$$

15

DME = dimetil éter

EJEMPLO 1

Se prepara, según el procedimiento descrito a continuación, un catalizador a base de Cu, Zn, Cr y Al presentes en relaciones atómicas iguales a 20/12/8/60.

20

En 20 l de agua se disuelven 1600 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 1180 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, y 1060 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Se calienta hasta 85°C y se adicionan, bajo agitación, 20 l de una solución obtenida diluyendo 1300 g de Na OH en agua.

25

Se deja enfriar y decantar el precipitado; se lava el precipitado con agua por decantación; se filtra lavando otra vez el precipitado con agua. Se seca a 120°C en estufa.

Se muele el material hasta que no existan gránulos mayores que 20 mallas ASTM. Se mezcla con 1000 g de "γ-alúmina estabilizada" de granulometría comprendida entre 20 y 100 mallas ASTM preparada según lo descrito en el

30

Ejemplo 1 de la Patente italiana No. 1.001.614.

Se tabletea el todo para obtener tabletas con un diámetro de 4 mm y con una longitud de 6 mm.

5 100 ml de este catalizador se cargan en un reactor tubular con un diámetro interno de 254 mm colocado en un horno tubular calentado eléctricamente. En el centro del reactor, axialmente, se halla una vaina para termopar con un diámetro externo de 8 mm.

10 Se aumenta progresivamente la temperatura alimentando al reactor una mezcla de hidrógeno y nitrógeno para reducir el catalizador en condiciones controladas. Cuando la temperatura ha llegado a 260°C y no se observa ya producción alguna de calor debida a la reacción de reducción del catali-
15 zador, se aumenta la presión hasta 50 kg/cm² y se sustituye gradualmente la mezcla de hidrógeno y nitrógeno por una mezcla de CO y H₂ en la relación 25 % CO y 75 % H₂ realizando una velocidad espacial de 3.500 h⁻¹. La temperatura del catali-
zador se estabiliza a 300°C.

20 Mediante un refrigerador situado a continuación del reactor se condensan el metanol y el agua y una parte del dimetil éter producido en el reactor. Agua y metanol y dimetil éter condensado se extraen de la instalación bajo presión cada 24 horas y se analizan. Los gases efluentes del reactor se hacen pasar a través de la válvula de muestreo de un
25 cromatógrafo, siendo analizados y después enviados a un contador para la medición del caudal.

En la Tabla 1 se recogen los resultados de una prueba de duración, llevada a cabo en las condiciones descritas

durante 475 horas.

Se han despreciado los subproductos presentes en concentraciones inferiores al 1 %.

EJEMPLO 2 (EJEMPLO DE COMPARACION)

5 Un catalizador de la misma composición y preparado según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero en el cual la γ -alúmina estabilizada ha sido sustituida por γ -alúmina no estabilizada, se somete a una prueba de duración en las condiciones descritas en el Ejemplo 1.

10 Los resultados se indican en la Tabla 2.

Este ejemplo se ilustra a título comparativo, y muestra cómo la conversión del CO y la selectividad a dimetil éter decaen en el tiempo si no se utiliza γ -alúmina estabilizada.

TABLA 1

15	Horas progresivas	Conv. CO en moles %	Selectividad % del CO convertido en:		
			DME	CH ₃ OH	CO ₂
	2	62	61,4	3,2	35,4
	9	61	61,1	2,9	36
	27	59	62,3	2,8	34,9
20	54	58	61,8	2,7	35,5
	86	59	63,2	2,9	33,9
	115	57	62,7	3,1	34,2
	118	58	60,8	3,0	36,2
	264	56	61,6	2,9	35,5
25	350	56	61,3	3,3	35,4
	475	57	62,1	3,1	34,8

TABLA 2:

TABLA 2

Horas progresivas	Conv. CO en moles %	Selectividad % del CO convertido en:		
		DME	CH ₃ OH	CO ₂
2	64,3	59,7	3,9	36,4
5 7	63,6	58,9	3,5	37,6
24	64,1	59,4	3,8	36,8
48	63,8	58,8	6,7	34,5
92	60,1	54,3	11,4	34,3
127	55,4	52,7	14,7	32,6
10 164	51,7	48,6	18,1	33,3
198	42,3	44,4	23,8	31,8
249	33,6	40,7	29,5	29,8
310	24,9	31,6	38,2	30,2

EJEMPLO 3

- 15 Se prepara un catalizador en el cual Cu/Zn/Cr están en la relación atómica 25/37/38. A tal fin se disuelven en 20 l de agua 800 g de Cu (NO₃)₂·3 H₂O, 1500 g de Zn (NO₃)₂·6 H₂O, y 2050 g de Cr (NO₃)₃·9 H₂O. Se calienta a 85°C y, bajo agitación, se lleva a cabo la precipitación de los óxidos
- 20 adicionando una solución al 10 % de Na₂CO₃ en agua, hasta alcanzarse un pH = 7 - 7,2. Se deja enfriar, se lava el precipitado con agua por decantación, se filtra, se lava manualmente con agua y se seca a 120°C en estufa. Se tabletea la masa para obtener tabletas con un diámetro de 3 mm y una
- 25 longitud de 5 mm.

Se mezcla este catalizador con una cantidad idéntica en peso de "γ-alúmina estabilizada", en forma de esferas

de 3 mm de diámetro, preparadas según el ejemplo de la Patente italiana No. 1.001.614.

100 ml de esta mezcla se utilizan para realizar una prueba de duración en las condiciones y según el procedimiento descritos en el Ejemplo 1, pero a una presión de 90 kg/cm² y con un caudal de la mezcla CO-H₂ de 500 Nl/h. La temperatura de reacción es de 330°C. Los resultados se ilustran en la Tabla 3.

TABLA 3

Horas progresivas	Conv. CO en moles %	Selectividad % del CO convertido en:		
		DME	CH ₃ OH	CO ₂
1	48,7	44,0	18,6	37,4
5	46,9	46,7	16,6	36,7
24	45,4	48,3	15,9	35,8
48	49,7	47,5	14,9	37,6
96	46,2	48,4	17,2	34,4
148	44,7	48,2	18,2	33,6
255	43,9	47,1	17,4	35,5
360	44,1	48,1	16,8	35,1
485	42,8	47,6	19,2	33,2

EJEMPLO 4

Se prepara un catalizador según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero empleando cantidades de reactivos tales que la relación atómica Cu/Zn/Cr/Al sea igual a 15/10/5/70.

Se lleva a cabo la prueba de duración según se ha indicado en el Ejemplo 1, pero a la presión de 90 kg/cm² y a la temperatura de reacción de 310°C.

A continuación se indican las prestaciones del catalizador fresco y después de 520 horas de funcionamiento.

<u>CATALIZADOR</u>	<u>FRESCO</u>	<u>DESPUES DE 520 HORAS</u>
Conv. CO en moles % :	49,7	48,2
5 Selectividad a DME % :	60	59,9
" a CH ₃ OH %:	4,7	4,6
" a CO ₂ % :	35,3	35,5

EJEMPLO 5

Se prepara un catalizador de la misma composición y del modo descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando una "γ-alúmina estabilizada" obtenida siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10 de la Patente italiana No. 1.001.614.

La prueba de duración se realiza según se ha descrito en el Ejemplo 1, pero a una presión de 70 kg/cm², un caudal de CO-H₂ de 350 Nl/h y a una temperatura de reacción de 280°C.

Las prestaciones del catalizador al inicio de la prueba y después de 496 horas de funcionamiento son las siguientes:

<u>CATALIZADOR</u>	<u>FRESCO</u>	<u>DESPUES DE 496 HORAS</u>
20 Conv. CO en moles % :	45,9	46,7
Selectividad a DME % :	58,8	54,8
" a CH ₃ OH %:	6,7	8,7
" a CO ₂ % :	34,5	36,5

EJEMPLO 6

25 En 20 l de agua a 85°C se disuelven 1449,6 g de Cu(NO₃)₂·3 H₂O, 960,4 g de Cr (NO₃)₃·9 H₂O, 1071 g de Zn (NO₃)₂·6 H₂O y 3001,1 g de Al (NO₃)₃·9 H₂O, de modo que la relación atómica Cu/Zn/Cr/Al resulte 30/18/12/40.

A la solución así obtenida se adiciona amoniaco siempre a 85°C, hasta alcanzar un pH de 7,2, se filtra y se lava el precipitado, se vuelve a formar una dispersión del mismo en agua y se seca por atomización.

5 El polvo seco así obtenido es tratado con tetraetilortosilicato según las modalidades indicadas en la Patente italiana No. 1.001.614, y, después de eliminación del exceso de tetraetilortosilicato, es tableteado a fin de obtener tabletas con un diámetro de 4 mm y con una longitud de 6 mm.

10 El catalizador así obtenido es calcinado hasta 350°C.

100 ml de catalizador son cargados en el reactor descrito en el Ejemplo 1 y reducidos con las precauciones indicadas en dicho ejemplo.

15 Se alimenta después una mezcla de reacción constituida por el 75 % de hidrógeno y por el 25 % de óxido de carbono, a una temperatura de 320°C y a una presión de 90 atmósferas, a una velocidad espacial de 7.500 h⁻¹.

20 Se han efectuado pruebas de duración por un período de 540 horas y las prestaciones iniciales y después de tal período son las siguientes:

<u>CATALIZADOR</u>	<u>FRESCO</u>	<u>DESPUES DE 540 HORAS</u>
Conv. CO moles % :	65,80	64,15
Selectividad a DME % :	63,72	62,82
" a CH ₃ OH %:	2,96	3,20
25 " a CO ₂ % :	33,32	33,28

EJEMPLO 7

Sobre el mismo catalizador del Ejemplo 1 se alimenta una mezcla al 50 % en volumen de óxido de carbono y al 50 %

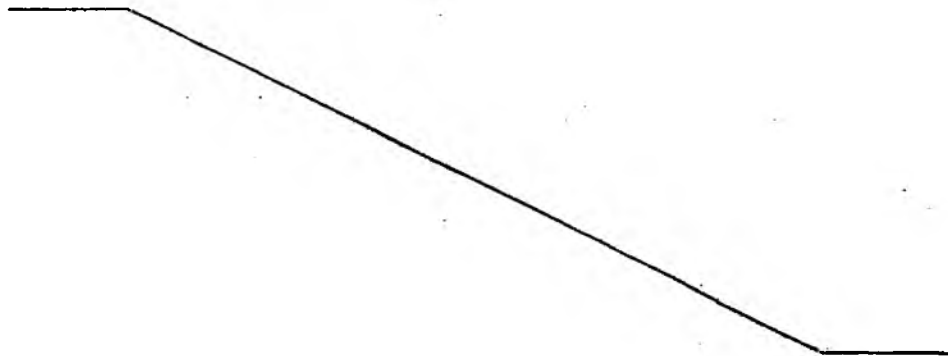
en volumen de hidrógeno, a una velocidad espacial de 3.500 h^{-1} , a una presión de 90 atmósferas y a una temperatura de 300°C . A continuación se indican las prestaciones del catalizador fresco y después de 580 horas de funcionamiento:

<u>CATALIZADOR</u>	<u>FRESCO</u>	<u>DESPUES DE 580 HORAS</u>
Conv. CO moles % :	53	51,9
Selectividad a DME % :	63,8	62,9
" a CH_3OH %:	1,9	3,0
" a CO_2 % :	34,3	34,1

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle.

También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 30800 A/76, depositada en Italia en 23 de Diciembre de 1976, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita

Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



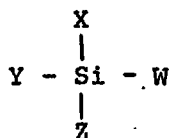
REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la producción de dimetil éter, a partir de CO, H₂ y eventualmente CO₂, comprendiendo alimentar a una zona de reacción dichos CO, H₂ y eventualmente CO₂, hacer reaccionar en dicha zona de reacción CO y H₂ en presencia de un catalizador y separar de la mezcla efluente el dimetil éter obtenido, caracterizado porque como catalizador se emplean óxidos y/o sales metálicos sometidos a estabilización mediante compuestos del silicio.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dichos óxidos y/o sales metálicos se seleccionan de entre los óxidos y/o sales de aluminio, cromo, lantano, manganeso, cobre, zinc y las mezclas de los mismos.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido atómico de aluminio en el catalizador se elige entre el 10 y el 70 %.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la estabilización se realiza con compuestos del silicio seleccionados de entre los correspondientes a la fórmula general



donde X, Y, Z, W son -R, -OR, -Cl, -Br, -Si H₃, -COOR, -SiH_nCl_m, en los que R se selecciona de entre hidrógeno, un radical alquílico, cicloalquílico, aromático, alquil aromático, alquil cicloalquílico, con 1 a 30 átomos de carbono, y n y m son números de 1 a 3.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el radical se selecciona de entre el radical metílico, etílico, isopropílico, n-propílico, n-butílico, isobutílico, ciclohexílico, ciclopentílico, fenílico, fenilciclohexílico, alquifenílico.

6^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIMETIL ETER, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciseis hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 23 de Diciembre de 1977.

SNAMPROGETTI S.p.A.

P. P.
J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO

p. p. Fdo.: J. M. Valentín-Fernández

