

(10) **AT 518709 A2 2017-12-15**(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 292/2016
 (22) Anmeldetag: 14.06.2016
 (43) Veröffentlicht am: 15.12.2017

(51) Int. Cl.: **C07C 43/06** (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)

(71) Patentanmelder:
 GS Gruber-Schmidt
 1180 Wien (AT)

(72) Erfinder:
 Gruber-Schmidt Johann
 1180 Wien (AT)

(74) Vertreter:
 Gruber-Schmidt Johann
 1180 Wien (AT)

(54) **Diethylether erzeugt aus Dimethylether auf der Basis biogener Stoffe**

(57) Die Erfindung umfasst der Verfahren zur Erzeugung von Diethylether (37) aus einem Schwachgasgemisch (5) aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff und aus Dimethylether (1) in einem Reaktor (13) unter Verwendung von zwei Katalysatoren, die eine direkte Synthese ermöglichen, zur Erzeugung von Methanol und Etanol, die Abtrennung von Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) durch Phasenänderung über einen Wärmetauscher (15) gespeichert in einem Tank (16). Durch die weitere Rückkühlung über einen Wärmetauscher (19) wird auch das nicht umgesetzte Dimethylether(DME) verflüssigt in einem Tank (20) gespeichert und wird über eine Pumpe (20) dem Tank (2) rückgeführt. Das Offgas (23) eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird im Druck gedrosselt (24) zur Separation (6) des Syngases (5) rückgeführt. Das Gemisch aus Methanol und Ethanol (21) wird mit einer Pumpe (17) volumenstromgeregelt (26) dem Dehydrationsreaktor (27) zugeführt,

der extern gekühlt (28) wird. Das erzeugte Dampfgemisch aus Wasserdampf(H₂O), Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) wird im Druck gedrosselt (29) und einem Wärmetauscher (30) zugeführt, der das Wasser als Kondensat abscheidet, das im Tank (57) gespeichert und mit der Pumpe (35) weiterbefördert. Das verbleibende Dampfgemisch wird im Wärmetauscher(31) abgekühlt, das Diethylether(DEE) (37) im Tank (32) kondensiert und mit der Pumpe (35) weiterbefördert. Der verbleibende Dimethylether(DME) Dampf wird im Wärmetauscher (33) kondensiert im Tank (34) und mit der Pumpe(38) wird der Dimethylether(DME) (39) dem Tank (2) rückgeführt.

Beschreibung

Die Erfindung umfasst der Verfahren zur Erzeugung von Diethylether(37) aus einem Schwachgasgemisch(5) aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff und aus Dimethylether(1) in einem Reaktor (13) unter Verwendung von zwei Katalysatoren, die eine direkte Synthese ermöglichen, zur Erzeugung von Methanol und Etanol, die Abtrennung von Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) durch Phasenänderung über einen Wärmetauscher(15) gespeichert in einem Tank(16). Durch die weitere Rückkühlung über einen Wärmetauscher(19) wird auch das nicht umgesetzte Dimethylether(DME) verflüssigt in einem Tank(20) gespeichert und wird über eine Pumpe(20) dem Tank(2) rückgeführt. Das Offgas (23) eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird im Druck gedrosselt(24) zur Separation(6) des Syngases(5) rückgeführt. Das Gemisch aus Methanol und Ethanol (21) wird mit einer Pumpe(17) volumenstromgeregelt (26) dem Dehydrationsreaktor(27) zugeführt, der extern gekühlt(28) wird. Das erzeugte Dampfgemisch aus Wasserdampf(H₂O), Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) wird im Druck gedrosselt(29) und einem Wärmetauscher(30) zugeführt, der das Wasser als Kondensat abscheidet, das im Tank(57) gespeichert und mit der Pumpe (35) weiterbefördert. Das verbleibende Dampfgemisch wird im Wärmetauscher(31) abgekühlt, das Diethylether(DEE)(37) im Tank(32) kondensiert und mit der Pumpe(35) weiterbefördert. Der verbleibende Dimethylether(DME) Dampf wird im Wärmetauscher(33) kondensiert im Tank(34) und mit der Pumpe(38) wird der Dimethylether(DME) (39) dem Tank(2) rückgeführt.



Diethylether erzeugt aus Dimethylether auf der Basis biogener Stoffe

Die Erfindung umfasst der Verfahren zur Erzeugung von Diethylether(37) aus einem Schwachgasgemisch(5) aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) und aus Dimethylether(1) in einem Reaktor (13) unter Verwendung von zwei Katalysatoren, die die Anwendung des Verfahrens der direkten Synthese ermöglichen, zur Erzeugung von Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH), die Abtrennung von Methanol(MeOH) und Etanol(Et-OH) durch Phasenänderung über einen Wärmetauscher(15) in Form einer Kondensation gespeichert in einem Tank(16). Durch die weitere Rückkühlung über einen Wärmetauscher(19) wird auch das nicht umgesetzte Dimethylether(DME) verflüssigt in einem Tank(20) gespeichert und wird über eine Pumpe(20) dem Tank(2) rückgeführt. Das Offgas (23) eine Mischung aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) wird im Druckniveau gedrosselt(24) und zur Separation(6) des Syngases(5) rückgeführt. Das Gemisch aus Methanol und Ethanol (21) wird mit einer Pumpe(17) volumenstromgeregt (26) dem Dehydrationsreaktor(27) zugeführt, der extern gekühlt(28) wird. Das im Dehydrationsreaktor(27) erzeugte Dampfgemisch aus Wasserdampf(H₂O), Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) wird stufenweise im Druck gedrosselt(29) und einem Wärmetauscher(30) ausgeführt als Kondensator zugeführt, der das Wasser(H₂O) als Kondensat abscheidet, das im Tank(57) gespeichert und mit der Pumpe (35) weiterbefördert. Das verbleibende Dampfgemisch wird in einem weiteren Wärmetauscher(31) abgekühlt, das so gewonnene Diethylether(DEE)(37) in einem Tank(32) als Kondensat gespeichert und mit der Pumpe(35) weiterbefördert. Der verbleibende Dimethylether(DME) Dampf wird im Wärmetauscher(33) kondensiert im Tank(34) und mit der Pumpe(38) wird der Dimethylether(DME) (39) dem Tank(2) rückgeführt.

Die Erzeugung von Schwachgasen aus biogenen Stoffen(Biomasse) ist bekannt. Unter Schwachgas versteht man ein Gasgemisch aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) und einem geringen Anteil an Kohlendioxid(CO₂). Die volumetrische qualitative Zusammensetzung von Schwachgas weist in der Praxis oft folgende Anteile auf:

20% H₂, 23% CO, 12% CO₂, 1% CH₄, Rest N₂

Diese Zusammensetzung zeigt, dass die bei der Vergasung entstehende Menge an H₂ zu CO nahe der Größenordnung von 1:1 liegt. Der hohe Stickstoffgehalt weist darauf hin, dass im Rahmen der thermochemischen Umwandlung Luft als Sauerstofflieferant verwendet wird.

Eine bekannte Variante des Verfahrens in der thermochemischen Umwandlung von biogenen Stoffen besteht darin, dass statt Luftsauerstoff, ein Gasgemisch aus Sauerstoff(O₂) und Kohlendioxid(CO₂) verwendet wird. Dann ergibt sich eine qualitative Gaszusammensetzung in der Form

36% H₂, 40% CO, 22% CO₂, 1% CH₄, Rest N₂ (<< 1%)

Diese Zusammensetzung zeigt, dass die bei der Vergasung entstehende Menge an H₂ zu CO in der Größenordnung nahe von 1:1 liegt. Der Vorteil dieser bekannten Gaszusammensetzung weist den Anteil an N₂ < (1%) auf, denn N₂ wirkt bei der chemischen Umwandlung von Syngas im Verfahren der direkten Synthese inhibierend. In den bekannten chemischen Verfahren zur Gewinnung von Dimethylether wird als Ausgangsstoff fossiles Erdgas oder Steinkohle verwendet. Großtechnisch wird Synthesegas heute über Reformen wie Wasserdampfreformer, wie autotherme Reformen, erzeugt. Ein Merkmal ist der geringe Stickstoffanteil im ppm Bereich. Unter großtechnisch versteht man Anlagen mit einer Stundenleistung an Dimethylether(DME) aus Synthesegas auf der Basis der fossiler Rohstoffe von 1t/h bis 10 000 t/h. Das ist bekannt.

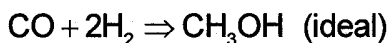
In der erneuerbaren Energie bei der Anwendung von Biomasse und der Verwertung und Umwandlung des aus Biomasse gewonnenen Schwachgases hat man es mit kleintechnischen Anlagen zu tun, die eine Produktionsleistung von Dimethylether(DME) von 1l/h bis 200 l/h möglich machen. Daraus erkennt man, dass man es hier mit Klein und Kleinstanlagen zu tun hat, die anderen Scalinggesetzen folgen als

die bekannten Großanlagen. Für Kleinanlagen in der erneuerbaren biogenen Energie, im Leistungsbereich von $P=50 \text{ kW}$ ele bis $P=500 \text{ kW}$ ele gelten andere Anforderungen, wie einfache Verfahren, Flexibilität im biogenen Substrateinsatz, robuster und stabiler Prozess, hoher Umsetzungswirkungsgrad. Diese Anforderungen gründen sich auf der Basis des Umfeldes in dem erneuerbare Energie stattfindet. Das Umfeld verlangt Einfachheit, Kompaktheit, eine einfachere und sichere Überwachung in Form eines einfachen Prozessleitsystemes.

Unter biogenen Stoffen, die in der erneuerbaren Energie zum Einsatz kommen, versteht man feste biogene Stoffe, die in der Regel einen Heizwert von $4,0 \text{ kWh/kg}$ bis $6,5 \text{ kWh/kg}$ aufweisen, die in fester Form vorhanden sind. Als Beispiele werden angeführt, Schalen, Kerne, aber auch Holz, Strauchgut, Gräser, Waldrestholz, Textilien, Fasern, Spelzen, Staub, Spindel und Kolben (Maisspindelkolben), charakterisiert durch einen Trockensubstanzanteil von mindestens 30%, in der Regel von 50% und höher und den Restanteil an Wasser. Damit ist auch über das biogene Substrat das Umfeld definiert, das durch Betriebe der Landwirtschaft, Forstwirtschaft, dem Recycling geprägt ist. Die Anforderung aus dem rauen, stark verschleißenden Einsatz ist eine robuste einfache Steuerung, die die Anlage in einen sicheren Betriebszustand fährt, eine hohe Flexibilität an unterschiedlichen biogenen Stoffen, die eingesetzt werden können, eine Betriebsdauer von mindestens 7500 Bh und mehr.

In der Folge wenden wir uns den bekannten Alkoholen Methanol(MeOH) und Ethanol (Et-OH) zu, die in der erneuerbaren Energie eine zentrale Rolle spielen. In der Bioenergie im speziellen in der Fermentierung von Zellulose aus Korn, in der Fermentierung von Melasse aus Zuckerrohr, kann mittels Hefebakterien Ethanol gewonnen werden. Der Nachteil dieser Verfahren liegt in der Fermentierung und damit in dem Umsetzungsgrad durch Mikrobakterien, in der Konzentration an Mikrobakterien in den Reaktoren, in der geringen Konzentration an Ethanol in den Reaktoren. Methanol als einfachster synthetischer Alkohol hat in der erneuerbaren Bioenergie keine nennenswerte Anwendung erfahren. Großtechnisch wird Methanol aus fossilen Rohstoffen wie Erdgas und Steinkohle durch Wasserdampferformierung gewonnen. Dabei wird ein Gasgemisch aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H_2) erzeugt, das dann mittels bekannter Katalysatoren (Cu , Zn , Al_2O_3) zu Methanol synthetisiert wird.

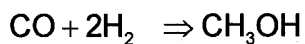
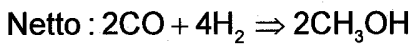
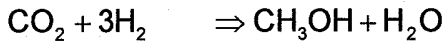
Methanol(MeOH , CH_3OH) als einfachster synthetischer Alkohol ist bekannt. Methanol(MeOH) wird durch direkte katalytische Synthese aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H_2) gewonnen. Das Verfahren ist bekannt und lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:



Thermodynamische Eigenschaften von Methanol(MeOH) sind in der folgenden Tabelle dargestellt, in der der Zusammenhang zwischen Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) und Druck (bar) für Dichte(kg/m^3), Enthalpie(kJ/kg) und Entropie(kJ/kg) aufgelistet sind:

MeOH		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
Temperature	Pressure	Density	Density	Enthalpy	Enthalpy	Entropy	Entropy
($^{\circ}\text{C}$)	(bar)	(kg/m^3)	(kg/m^3)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg-K)	(kJ/kg-K)
64,148	1	748,69	1,2056	-0,94456	1100,8	-0,0027938	3,2635
111,37	5	697,8	5,6643	143,19	1134,7	0,39495	2,9736
136,6	10	665,56	11,327	230,58	1141,8	0,61311	2,837
153,11	15	641,43	17,292	292,59	1139,9	0,75961	2,7475
165,7	20	620,81	23,61	342,96	1134,9	0,87423	2,6789
176,03	25	602,05	30,244	386,56	1129,7	0,97058	2,6249
184,87	30	584,35	37,117	425,8	1125,6	1,0552	2,5831
192,65	35	567,17	44,22	462,05	1122,6	1,1318	2,55
199,64	40	550,13	51,702	496,24	1119,4	1,2028	2,5208
205,99	45	532,9	59,936	528,97	1113,8	1,2696	2,4901
211,8	50	515,12	69,565	560,69	1103,2	1,3334	2,4522

Der reale Prozess zur Erzeugung von Methanol aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) wird durch die unten angeführten Gleichungen beschrieben, wobei diese einzelnen Prozesse durch Katalysator unterstützt werden. Am besten geeignet hat sich ein Katalysator der auf der Basis von Kupfer (Cu), Zink (Zn) und einem Katalysatorträger (Al₂O₃) basiert, wobei der Träger zudem auch noch eine Nanostruktur aufweisen soll, bekannt unter γ -Al₂O₃. Die Nanostruktur hat den Vorteil der erheblich grösseren Oberfläche und den Umstand, dass damit die katalytische Wirkweise verbessert werden kann. Die Katalysatoren CuO-ZnO- γ -Al₂O₃ sind bekannt.



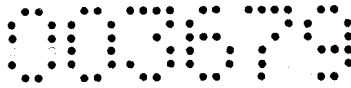
Man erkennt aus den chemischen einzelnen Reaktionen, dass es Zwischenprodukte wie Wasser(H₂O) und Kohlendioxid(CO₂) gibt. Da in der praktischen Umsetzung der Methanolsynthese bildet sich immer auch Wasser(H₂O) und Kohlendioxid(CO₂).

Ethanol(EtOH) ist als einfachster organischer Alkohol bekannt. In der Regel wird Ethanol großtechnisch durch Fermentation von Zucker und Zellulose über Hefebakterien gewonnen. Dieses biotechnische Verfahren findet in vielen Lebensmittelproduktionen Eingang und ist bekannt. Die großtechnischer Erzeugung aus Zuckerrohr ist bekannt, dabei wird die Melasse fermentiert und die Bagasse als biogener Reststoff gewonnen, der wiederum zur Erzeugung von Dimethylether(DME) verwendet werden kann, wird heute in der Regel verbrannt oder als Abfall verworfen. Ebenso kann die Schlempe (Reststoff aus der Destillation) als Grundlage für die weitere Vergärung zu Biogas gewonnen werden.

Thermodynamische Eigenschaften von Ethanol(Et-OH) sind in der folgenden Tabelle dargestellt, in der der Zusammenhang zwischen Temperatur (°C) und Druck (bar) für Dichte(kg/m³), Enthalpie(kJ/kg) und Entropie(kJ/kg) aufgelistet sind:

Et-OH		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
Temperature	Pressure	Density	Density	Enthalpy	Enthalpy	Entropy	Entropy
(°C)	(bar)	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg-K)	(kJ/kg-K)
77,903	1	736,78	1,6269	413,29	1263,8	1,6817	4,1045
125,21	5	682,76	7,6423	575,21	1329,3	2,1123	4,0052
150,7	10	647,2	15,246	671,56	1357,2	2,3448	3,9626
167,51	15	620,18	23,181	738,82	1371,4	2,4986	3,9341
180,42	20	596,75	31,557	792,9	1379,1	2,6177	3,9102
191,07	25	575,07	40,474	839,4	1382,9	2,7172	3,888
200,22	30	554,12	50,058	881,11	1383,9	2,8043	3,8663
208,29	35	533,15	60,484	919,7	1382,3	2,8832	3,8441
215,54	40	511,4	72,014	956,35	1378,4	2,9568	3,8204
222,15	45	487,94	85,078	992,15	1371,8	3,0275	3,794
228,24	50	461,26	100,47	1028,4	1361,8	3,098	3,7631

Der so gewonnene Alkohol Ethanol(Et-OH) kann mit diesem hier vorgestellten erfindungsgemäßen Verfahren gleichfalls zu Diethylether(DEE) umgewandelt werden. Unter Ausnutzung der anfallenden biogenen Reststoffe wie der Bagasse, kann der Ertrag aus der Zuckerrohrpflanze erheblich gesteigert werden. Allerdings stellt sich die Frage der Erzeugung von Ethanol aus Zuckerrohrpflanzen oder



Getreide unter einem anderen Gesichtspunkt, der durch das hier vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren erheblichen Einfluss hat:

- Wasserverbrauch
- Düngerverbrauch
- Landverbrauch
- Energieverbrauch

Die Erzeugung von Dimethylether(DME) und die erfindungsgemäße Erzeugung von Diethylether(DEE) aus Dimethylether(DME) hat einen nachhaltigen vorteilhaften Einfluss auf die oben angeführten Punkte: der Wasserverbrauch kann durch die Erzeugung von Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) um 90% reduziert werden, ebenso kann der Düngerverbrauch um zumindest 50% reduziert werden, weil weder Zuckerrohr noch Getreide zur Erzeugung von Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) benötigt wird. Auch der Landverbrauch kann um zumindest 50% reduziert werden, das für die Produktion von Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) ein hohes Maß an biogenen Stoffen verwertet werden kann, und der Energieverbrauch kann um mehr als 50% reduziert werden. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung von Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) hat nachhaltigen Einfluss auf die energetischen Aufwand und den damit verbundenen Landverbrauch.

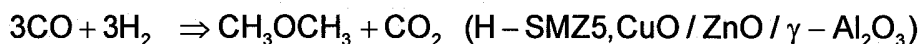
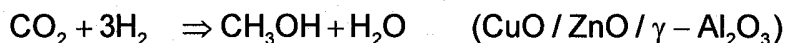
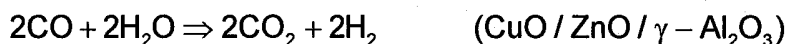
In der weiteren Folge wird die Erzeugung von Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) mit Hilfe des Verfahrens der Dehydration von Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) betrachtet.

Dimethylether(DME) kann durch Dehydration(Abspaltung von Wasser) aus Methanol(MeOH) gewonnen werden. Auch das ist bekannt. Die Gleichung für die Dehydration zur Erzeugung von Dimethylether(DME) lautet:

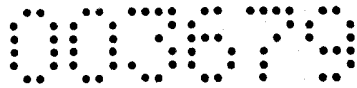


Die Dehydration mit Hilfe von Katalysatoren ist bekannt. Als Katalysatoren werden verwendet, MSZ-5 besser bekannt als Zeolith. Auch hier hat die Nanopartikelstruktur den Vorteil, ein solcher Katalysator ist H-MSZ5 mit der Eigenschaft, dass die Oberfläche erheblich grösser ist, und somit die katalytische Wirkung des H-SMZ-5 die Dehydration erheblich verbessert.

Besonderes Augenmerk wird auf den Vorteil der direkten Synthese gelegt. Unter direkte Synthese versteht man, dass mehrere verfahrenstechnische chemische Reaktionen in einem Reaktor gleichzeitig ablaufen. In der Regel wird das Verfahren der direkten Synthese zudem durch eine Mischung von mehreren Katalysatoren unterstützt, die bei der direkten Synthese in einem Verfahrensschritt wirksam sind. Wendet man das Verfahren der direkten Synthese aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) auf die Erzeugung von Dimethylether(DME) an, dann ergeben sich



Das Verfahren der direkten Synthese ist besonders bei Anlagen kleiner Leistungen im erneuerbaren Energiebereich, die dezentral verteilt sind, von Bedeutung. Die Anlagentechnologie reduziert sich erheblich und auch der Betrieb wird erheblich vereinfacht. Zudem bleibt das Verfahren im Umsetzungswirkungsgrad stabil und hocheffizient.



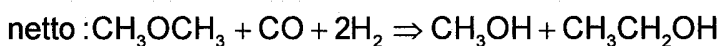
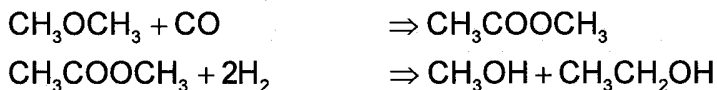
Das Patent *US 2015 0045595* beschreibt die Veresterung von biogenen Stoffen, im speziellen Zellulose, wobei im Rahmen der Umwandlung zu Ester auch DEE (Diethylether) als Abfallprodukt entsteht. Der so angefallene Diethylether wird zu einem Ester umgewandelt.

Das Patent *CN 102732354A* verwendet Diethylether (DEE) als Additiv zur Unterstützung der Verbrennung unter Ausnützung der Eigenschaft, dass Diethylether sehr kostengünstig ist, und wegen der emissionsgünstigen Verbrennung verwendet wird. Das Patent beschreibt nicht die Herstellung von Diethylether(DEE) sondern die Verwendung im Zuge der Verbrennung.

Das Patent *JP 2006022253A* verwendet Diethylether (DEE) als Additiv zu Ethanol, um so die Emission in der Verbrennung zu senken. Der Nachteil des Patentes ist, dass die Herstellung von Diethylether(DEE) aus Biomasse nicht angeführt wird.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht nun darin, dass unter Verwendung derselben Katalysatoren, die für die direkte Synthese aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) zu Dimethylether(DME) verwendet werden, die Erzeugung von Diethylether(DEE) mit derselben verfahrenstechnischen Apparate und Reaktortechnologie wie bei der Erzeugung von Dimethylether(DME) verwendet wird und die nicht umgesetzten Stoffe und Nebenprodukte rückgeführt wiederverwendet werden. Die weitere erfindungsgemäße Aufgabe besteht zudem darin eine hohe energetische Effizienz und Umsetzungsrate durch das Verfahren der direkten Synthese zu erreichen.

Die Erzeugung von Diethylether(DEE) aus Dimethylether(DME) erfolgt erfindungsgemäß über zwei verfahrenstechnische Schritte. Die Umwandlung von Dimethylether(DME) in Methylacetate (MA). Die Umwandlung von Methylacetate (MA, CH₃COOCH₃) in Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH), die Dehydration von Methanol zu Dimethylether(DME) und die Dehydration von Ethanol zu Diethylether(DEE).



Unterstützt werden die chemischen Reaktionen katalytisch durch die Verwendung folgender Katalysatoren. Für die Erzeugung von Methylacetat(MA) wird erfindungsgemäß verwendet: ein Nano Mordenit (H-Mordenit), Mordenit ist eine Mischung aus Siliziumoxid(SiO₂) und Aluminiumoxid(Al₂O₃) auf Nanostrukturbasis, wobei das molare Verhältnis von Si/Al in der Größenordnung von größer als 5:1 gegeben ist. In der Praxis weist der H-Mordenit ein Si/Al Verhältnis von 15:1 auf. Für die Umwandlung von Methylacetat(MA) zu Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) wird erfindungsgemäß der Nano Katalysator CuO-ZnO-γ-Al₂O₃ verwendet. Erfindungsgemäß wird das Verfahren der direkten Synthese von Dimethylether(DME) zu Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) unter Wirkung von Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) in einem Reaktor(13) angewendet. Bei der direkten Synthese werden die beiden Katalysatoren in einem Reaktor (13) zur Anwendung gebracht.

Die Umsetzung der direkten Synthese erfolgt in einem Blasensäulenreaktor, der mit Thermalöl gefüllt ist, das die beiden Katalysatoren trägt. Das Thermalöl hat eine thermische Beständigkeit bis 400°C. Der Blasensäulenreaktor wird in Regel bei einem Druck von 30 bar bis 50 bar betrieben, und erreicht eine Betriebstemperatur von 250°C bis 300°C.

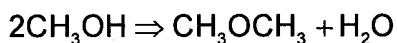
Um eine Verweilzeit der reagierenden Stoffe, wie Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff (H₂) zu erreichen, sind diese Reaktoren mit einem Längen zu Durchmesser Verhältnis von L/D ~ 10 bis 20 ausgelegt, und die Reaktionspartner werden gasförmig am Boden des Reaktors eingedüst. Um den Reaktor in einem konstanten Temperaturbereich betreiben zu können wird dieser

gekühlt. Um einen hohen Umsatz zu erreichen, wird eine Verweilzeit von 200 Sekunden bis 400 Sekunden angestrebt. Die Verweilzeit in einem Blasenreaktor ist abhängig von Druck, Temperatur, Viskosität (p, T, ν) des Wärmeträgers in Form eines Thermalöles und der Ausgangsgröße der beginnenden Gasblase. Durch die hohe Viskosität des Thermalöles kommt es zu einem geringen Wachstum der Gasblase, und einer geringeren Koagulation der Gasblasen, sowie durch die Dichte und Viskosität des Thermalöles zu einer geringen Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblase, was zu einer längeren Verweilzeit der Gasblasen im Reaktor führt und zudem die Kontaktfläche von Gasblasen und Katalysatoren gesteigert wird.

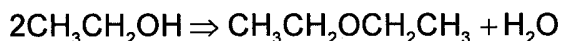
Die chemischen Reaktionen zur Erzeugung von Methanol(MeOH) und Ethanol(DEE) im Reaktor(13) sind exotherme Reaktionen, bei denen Wärme anfällt. Um die Temperatur des Reaktors (13) in einem Temperaturbereich von 200°C bis 250°C zu halten, muss der Reaktor gekühlt werden. Ein Teil der Wärme wird in der nachfolgenden Dehydration im Reaktor (27) verwendet, da die Dehydration endotherm erfolgt, also Wärme benötigt.

Das nicht verbrauchte Dimethylether(DME) wird erfindungsgemäß rückgeführt und wieder verwendet. Das nicht verbrauchte Offgas wird erfindungsgemäß entweder rückgeführt oder in einem BHKW zu Strom und Wärme verwertet. Die Rückführung des Offgases, das in der Regel aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) besteht, kann bei Verwendung einer Gastrennanlage(6) wieder in die Gasanteile Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) aufgetrennt werden. Als Gastrennanlage(6) hat sich eine PSA(Druckwechseladsorptionsanlage) verwendet.

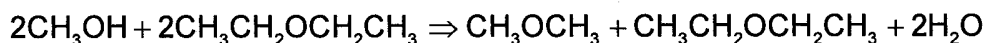
Der weitere Schritt zur Erzeugung von Diethylether(DEE) erfolgt erfindungsgemäß über die Deyhdration von Methanol(MeOH) zu Dimethylether(DME) katalytisch unterstützt mit dem bekannten Katalysator H-ZMS5:



In zweiten weiteren Schritt erfolgt die Dehydration von Ethanol(Et-OH) zu Diethylether(DEE) katalytisch unterstützt mit dem bekannten Katalysator H-ZMS5:



Diese beiden chemischen Reaktionen in Form der Dehydration werden erfindungsgemäß in einer gemeinsamen Dehydration von dem Gemisch aus Methanol(MeOH) und Ethanol(EtOH) gewonnen:



Das so gewonnene dampfförmige Gemisch aus dem Dehydrationsreaktor (27) bestehend aus Dimethylether(DME), Diethylether(DEE) und Wasserdampf(H₂O) wird erfindungsgemäß durch Drosselung und stufenweise Abkühlung und damit verbundene Kondensation in Form der Phasentrennung gewonnen. In der Folge werden die thermodynamische Eigenschaften von Wasser(H₂O), Dimethylether(DME), Diethylether(DEE) zusammengefasst dargestellt, verglichen und bewertet.

Wasser, die thermodynamische Sattedampfdaten sind in der folgenden Tabelle als Funktion der Temperatur(°C) und des Druck(bar) aufgelistet:

<u>Wasser(H2O)</u>		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
Temperature	Pressure	Density	Density	Enthalpy	Enthalpy	Entropy	Entropy
(°C)	(bar)	(kg/m³)	(kg/m³)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg-K)	(kJ/kg-K)
99,606	1	958,63	0,59034	417,5	2674,9	1,3028	7,3588
151,83	5	915,29	2,668	640,09	2748,1	1,8604	6,8207
179,88	10	887,13	5,145	762,52	2777,1	2,1381	6,585
198,29	15	866,65	7,5924	844,56	2791	2,3143	6,443

212,38	20	849,8	10,042	908,5	2798,3	2,4468	6,339
223,95	25	835,12	12,508	961,91	2801,9	2,5543	6,2558
233,85	30	821,9	15,001	1008,3	2803,2	2,6455	6,1856
242,56	35	809,74	17,526	1049,8	2802,6	2,7254	6,1243

Dimethylether(DME), die thermodynamische Sattdampfdaten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet als eine Funktion von Temperatur(°C) und Druck(bar).

DME		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
Temperature	Pressure	Density	Density	Enthalpy	Enthalpy	Entropy	Entropy
(°C)	(bar)	(kg/m³)	(kg/m³)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg-K)	(kJ/kg-K)
-25,084	1	735,6	2,3188	-0,6768	464,84	-0,0027194	1,8739
19,368	5	670,45	10,595	102,39	511,02	0,37698	1,7739
44,569	10	628,18	20,961	164,97	533,97	0,57959	1,741
61,556	15	596,07	31,887	209,65	547,04	0,71405	1,7221
74,755	20	568,02	43,676	246,28	555,07	0,81884	1,7064
85,693	25	541,67	56,655	278,36	559,57	0,90707	1,6907
95,095	30	515,6	71,276	307,69	561,08	0,98515	1,6732
103,37	35	488,51	88,26	335,47	559,6	1,0571	1,6524

Diethylether(DEE), die thermodynamische Sattdampfdaten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet als eine Funktion von Temperatur(°C) und Druck(bar).

DEE		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
Temperature	Pressure	Density	Density	Enthalpy	Enthalpy	Entropy	Entropy
(°C)	(bar)	(kg/m³)	(kg/m³)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg-K)	(kJ/kg-K)
34,084	1	697,17	3,0408	-0,87642	357,61	-0,0028447	1,164
88,632	5	626,18	14,213	134,42	438,86	0,4002	1,2417
119,6	10	577,51	28,866	217,77	482,77	0,61895	1,2937
140,45	15	538,55	45,274	277,52	509,51	0,76492	1,3258
156,57	20	502,34	64,467	326,63	526,99	0,87911	1,3454
169,84	25	465,18	88,174	370,02	537,34	0,97616	1,3539
181,11	30	422,15	120,18	411,01	540,29	1,065	1,3496
190,88	35	355,64	174,19	456,32	530,75	1,1608	1,3212

Die Tabellen mit den thermodynamischen Daten von Wasser(H₂O), Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) ermöglicht die erfindungsgemäße Festlegung der einzelnen Kondensationsstufen zur Trennung des Dampfgemisches aus dem Reaktor (27).

Die Drosselung im Druckniveau erfolgt von dem Betriebsdruck im Deyxhydrationsreaktor(27) von p=25 bar auf p=10 bar. In der Folge wird in drei Stufen das Dampfgemisch abgekühlt und kondensiert:

1. Stufe: Druck = 10 bar, Temperatur = 160°C , dabei wird Wasser als Kondensat abgeschieden
2. Stufe: Druck = 10 bar, Temperatur = 100°C , dabei wird DEE als Kondensat abgeschieden
3. Stufe: Druck = 10 bar, Temperatur = 35°C, dabei wird DME als Kondensat abgeschieden

Das erfindungsgemäß rückgewonnene Dimethylether(DME) (39) wird im Prozess rückgeführt. Das erfindungsgemäße gewonnene Wasser(H₂O) wird als Prozesswasser weiterverwendet.

Erfindungsgemäß werden in dem Verfahren im Reaktor(13), zur direkten Synthese von Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂), folgende Katalysatoren verwendet: H-

Mordenit, $\text{CuO-ZnO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Um eine entsprechend große Oberfläche zu erhalten, liegt die Körnung der Katalysatoren $d_p \sim 20\mu\text{m}$ bis $1000\mu\text{m}$.

Erfindungsgemäß werden in dem Dehydrationsverfahren im Reaktor(27) zur direkten Dehydration von Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) folgender Katalysator verwendet H-ZMS5. Um eine entsprechend große Oberfläche zu erhalten, liegt die Körnung der Katalysatoren $d_p \sim 20\mu\text{m}$ bis $1000\mu\text{m}$. In der nachfolgenden Tabelle sind die Eigenschaften des Katalysators dargestellt:

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Microporosity		Mesoporosity		IR
		Volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	size (nm)	Volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Sized (nm)	Crystallinity (%)
HZSM5	307	0.18	0.45	0.38	2-25	85.5
HMOR	389	0.21	0.50	0.41	2-35	90.0

Die Erfindung löst somit die Aufgabe, der Verwendung von denselben Katalysatoren, wie diese bei der direkten Synthese von Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H_2) zur Erzeugung von Dimethylether(DME) verwendet werden. Der Vorteil dieser Erfindung ist die Rückführung von Dimethylether(DME) (Abbildung 5) und dem Prozesswasser(H_2O) in der Herstellung von Diethylether(DEE) und Herstellung von Dimethylether(DME), wenn die Prozesse miteinander gekoppelt sind.

Die Anwendung dieser Erfindung in der erneuerbaren Energie in der Bioenergie bringt den Vorteil der Speicherung von Energie in Form eines flüssigen Treibstoffes DME und DEE mit sich. Mit diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird auch die Produktmöglichkeit erweitert, von DME auf DME und DEE. Besonders im kleinen Leistungsbereich von $P=50\text{ kW ele}$ bis 500 kW ele lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren durch modulare und kompakte mobile Anlagen realisieren.

Durch den hohen Anteil an Wasserstoffatomen bei Diethylether(DEE) lässt sich mit dem bekannten Wasserdampf Reformierungsverfahren ein hoher Anteil an Wasserstoff gewinnen. Das macht Diethylether(DEE) auch bei der Anwendung für Brennstoffzellen interessant.

Diethylether(DEE) liegt wie man aus den thermodynamischen Eigenschaften erkennen kann bei Umgebungsdruck und einer Temperatur $T=25^\circ\text{C}$ in flüssiger Phase vor. Bei der Anwendung in Füllstationen und Tanks kann dadurch ein niedrigeres Druckniveau verwendet werden, was Kosten spart, und den Einsatz und die Handhabung wesentlich vereinfacht.

Abbildungen

Abbildung 1

Die Abbildung 1 zeigt das Verfahren zur Erzeugung von Dimethylether(DEE) aus Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂). DME (1) wird in einem Tank (2) zwischengespeichert. Der Gasanteil Kohlenmonoxid(CO)(7) wird verdichtet (9) und über einen Volumenregler (11) in den ersten Diethylether(DEE) Reaktor (13) eingebracht. Der Gasanteil Wasserstoff(H₂)(8) wird verdichtet (10) und über einen Volumenregler (12) in den ersten DEE Reaktor (13) eingebracht. Das DME im Tank (2) wird über eine Pumpe (3) verdichtet und über einen Regler (4) in den DEE Reaktor (13) eingebracht. Das aus dem Reaktor (13) austretende Gas- und Dampfgemisch wird im Druck gedrosselt (14) und die kondensierbaren Dämpfe über einen Wärmetauscher (15) abgetrennt. Das Kondensat wird in einem Tank (16) gelagert und mit einer Pumpe (17) das Kondensat (21) in den Dehydrationsreaktor (27) befördert. Das verbleibende Gas- und Dampfgemisch aus dem Wärmetauscher(15) abgekühlt und das nicht verbrauchte Dimethylether(DME) im Wärmetauscher (20) kondensiert, die Restgase bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (23) im Druck auf den Syngasdruck gedrosselt (24) und als Offgas einer weiteren Verwertung zur Verfügung gestellt. Das im Tank (20) verflüssigte DME wird über die Pumpe (31) der weiteren Verwertung zur Verfügung gestellt. Das Kondensat aus Et-OH und Me-OH wird mit einer Pumpe (17) der Dehydration im Reaktor (27) zugeführt und in ein Dampfgemisch aus Dimethylether(DME), Diethylether(DEE) und Wasserdampf(H₂O) aus dem Reaktor(27) umgewandelt und über eine Druckdrosselung (29) und einem Kondensator (36) zugeführt, wo der Wasserdampf kondensiert(H₂O) verflüssigt und in einem Tank (30) gespeichert wird. Das so gewonnene Dampfgemisch aus Diethylether(DEE) und Dimethylether(DME) wird über den Kondensator (31) das Diethylether(DEE) verflüssigt und im Tank(32) gelagert und aus dem Tank (32) mit der Pumpe(35) abgeleitet. DEE (36) steht in der flüssigen Phase mit dem gewünschten Druck zur Verfügung. Das verbleibende Dimethylether(DME) wird in einem Kondensator (33) verflüssigt, in einem Tank (34) gelagert und mit einer Pumpe (38) zur Verfügung gestellt.

Abbildung 2

Die Abbildung 2 zeigt das Verfahren zur Erzeugung von Dimethylether(DEE) aus Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂). DME (1) wird in einem Tank (2) zwischengespeichert. Syngas in der Zusammensetzung von Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) (5) wird einer Gastrennungseinheit (6) zugeführt, die das Gasmisch (5) in einen Gasanteil Kohlenmonoxid (7) und einem Gasanteil Wasserstoff (H₂) aufgetrennt. Der Gasanteil Kohlenmonoxid(CO)(7) wird verdichtet (9) und über einen Volumenregler (11) in den ersten Diethylether(DEE) Reaktor (13) eingebracht. Der Gasanteil Wasserstoff(H₂)(8) wird verdichtet (10) und über einen Volumenregler (12) in den ersten DEE Reaktor (13) eingebracht. Das DME im Tank (2) wird über eine Pumpe (3) verdichtet und über einen Regler (4) in den DEE Reaktor (13) eingebracht. Das aus dem Reaktor (13) austretende Gas- und Dampfgemisch wird im Druck gedrosselt (14) und die kondensierbaren Dämpfe über einen Wärmetauscher (15) abgetrennt. Das Kondensat wird in einem Tank (16) gelagert und mit einer Pumpe (17) das Kondensat (21) in den Dehydrationsreaktor (27) befördert. Das verbleibende Gas- und Dampfgemisch aus dem Wärmetauscher(15) abgekühlt und das nicht verbrauchte Dimethylether(DME) im Wärmetauscher (20) kondensiert, die Restgase bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (23) im Druck auf den Syngasdruck gedrosselt (24) und als Offgas einer weiteren Verwertung zur Verfügung gestellt. Das im Tank (20) verflüssigte DME wird über die Pumpe (31) der weiteren Verwertung zur Verfügung gestellt. Das Kondensat aus Et-OH und Me-OH wird mit einer Pumpe (17) der Dehydration im Reaktor (27) zugeführt und in ein Dampfgemisch aus Dimethylether(DME), Diethylether(DEE) und Wasserdampf(H₂O) aus dem Reaktor(27) umgewandelt und über eine Druckdrosselung (29) und einem Kondensator (36) zugeführt, wo der Wasserdampf kondensiert(H₂O) verflüssigt und in einem Tank (30) gespeichert wird. Das so gewonnene Dampfgemisch aus Diethylether(DEE) und Dimethylether(DME) wird über den Kondensator (31) das Diethylether(DEE) verflüssigt und im Tank(32) gelagert und aus dem Tank (32) mit der Pumpe(35) abgeleitet. DEE (36) steht in der flüssigen Phase mit dem gewünschten Druck zur Verfügung. Das verbleibende Dimethylether(DME) wird in einem Kondensator (33) verflüssigt, in einem Tank (34) gelagert und mit einer Pumpe (38) zur Verfügung gestellt.

Abbildung 3

Die Abbildung 3 zeigt das Verfahren zur Erzeugung von Dimethylether(DEE) aus Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂). DME (1) wird in einem Tank (2) zwischengespeichert. Syngas in der Zusammensetzung von Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) (5) wird einer Gastrennungseinheit (6) zugeführt, die das Gasgemisch (5) in einen Gasanteil Kohlenmonoxid (7) und einem Gasanteil Wasserstoff (H₂) aufgetrennt. Der Gasanteil Kohlenmonoxid wird verdichtet (9) und über einen Volumenregler (11) in den ersten Diethylether(DEE) Reaktor (13) eingebracht. Der Gasanteil Wasserstoff wird verdichtet (10) und über einen Volumenregler (12) in den ersten DEE Reaktor (13) eingebracht. Das DME im Tank (2) wird über eine Pumpe (3) verdichtet und über einen Regler (4) in den DEE Reaktor (13) eingebracht. Das aus dem Reaktor (13) austretende Gas- und Dampfgemisch wird im Druck gedrosselt (14) und die kondensierbaren Dämpfe über einen Wärmetauscher (15) abgetrennt. Das Kondensat wird in einem Tank (16) gelagert und mit einer Pumpe (17) das Kondensat (21) in den Dehydrationsreaktor (27) befördert. Das verbleibende Gas- und Dampfgemisch aus dem Wärmetauscher(15) abgekühlt und das nicht verbrauchte DME im Wärmetauscher (20) kondensiert, die Restgase bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (23) im Druck auf den Syngasdruck gedrosselt (24) und dem Syngas (5) zugemischt. Das im Tank (20) verflüssigte DME wird über die Pumpe (31) dem Tank(2) rückgeführt. Das Kondensat aus Et-OH und Me-OH wird mit einer Pumpe (17) der Dehydration im Reaktor (27) zugeführt und in ein Dampfgemisch aus Dimethylether(DME), Diethylether(DEE) und Wasserdampf(H₂O) aus dem Reaktor(27) umgewandelt und über eine Druckdrosselung (29) und einem Kondensator (36) zugeführt, wo der Wasserdampf kondensiert(H₂O) verflüssigt und in einem Tank (30) gespeichert wird. Das so gewonnene Dampfgemisch aus Diethylether(DEE) und Dimethylether(DME) wird über den Kondensator (31) das Diethylether(DEE) verflüssigt und im Tank(32) gelagert und aus dem Tank (32) mit der Pumpe(35) abgeleitet. DEE (36) steht in der flüssigen Phase mit dem gewünschten Druck zur Verfügung. Das verbleibende Dimethylether(DME) wird in einem Kondensator (33) verflüssigt, in einem Tank (34) gelagert und mit einer Pumpe (38) in den Dimethylether(DME) Tank(2) rückgeführt.

Abbildung 4

Die Abbildung 4 zeigt das Verfahren zur Erzeugung von Dimethylether(DEE) aus Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂). DME (1) wird in einem Tank (2) zwischengespeichert. Syngas in der Zusammensetzung von Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) (5) wird einer Gastrennungseinheit (6) zugeführt, die das Gasgemisch (5) in einen Gasanteil Kohlenmonoxid (7) und einem Gasanteil Wasserstoff (H₂) aufgetrennt. Der Gasanteil Kohlenmonoxid wird verdichtet (9) und über einen Volumenregler (11) in den ersten Diethylether(DEE) Reaktor (13) eingebracht. Der Gasanteil Wasserstoff wird verdichtet (10) und über einen Volumenregler (12) in den ersten DEE Reaktor (13) eingebracht. Das DME im Tank (2) wird über eine Pumpe (3) verdichtet und über einen Regler (4) in den DEE Reaktor (13) eingebracht. Das aus dem Reaktor (13) austretende Gas- und Dampfgemisch wird im Druck gedrosselt (14) und die kondensierbaren Dämpfe über einen Wärmetauscher (15) abgetrennt. Das Kondensat wird in einem Tank (16) gelagert und mit einer Pumpe (17) das Kondensat (21) in den Dehydrationsreaktor (27) befördert. Das verbleibende Gas- und Dampfgemisch aus dem Wärmetauscher(15) abgekühlt und das nicht verbrauchte Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) wird einem Verdichter (43) zugeführt und über den Volumenstromregler(45) in den Reaktor(56) eingeleitet. Das über den Verdichter(9) verdichtete Kohlenmonoxid wird dem Volumenstromregler(44) zugeführt, das über den Verdichter(10) verdichtete Wasserstoff wird dem Volumenstromregler (42) zugeführt, die beiden Gaströme in den Reaktor(56) eingeleitet. Das aus dem reaktor(56) gewonnene Gas – Dampfgemisch wird im Druck gedrosselt (48), und im Wärmetauscher(49) wird das erzeugte Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) kondensiert und im Tank(51) gespeichert. Das verbleibende Gas- Dampfgemisch wird in einem weiteren

Wärmetauscher(50) kondensiert, und das nicht verwertete Dimethylether(DME) in flüssiger Phase angeschieden und im Tank(52) gespeichert und über die Pumpe(56) dem Tank(2) rückgeführt. Das verbleibende Gasmisch(23) wird über die Drosselung (24) dem Syngas(5) rückgeführt. Das Kondensat aus Ethanol(Et-OH) und Methanol(MeOH) wird mit einer Pumpe (53) über die Regelarmatur(26) der Dehydration im Reaktor (27) zugeführt und in ein Dampfgemisch aus Dimethylether(DME), Diethylether(DEE) und Wasserdampf(H₂O) aus dem Reaktor (27) umgewandelt und über eine Druckdrosselung (29) und einem Kondensator (36) zugeführt, wo der Wasserdampf kondensiert(H₂O) verflüssigt und in einem Tank (30) gespeichert wird. Das so gewonnene Dampfgemisch aus Diethylether(DEE) und Dimethylether(DME) wird über den Kondensator (31) das Diethylether(DEE) verflüssigt und im Tank(32) gelagert und aus dem Tank (32) mit der Pumpe(35) abgeleitet. DEE (36) steht in der flüssigen Phase mit dem gewünschten Druck zur Verfügung. Das verbleibende Dimethylether(DME) wird in einem Kondensator (33) verflüssigt, in einem Tank (34) gelagert und mit einer Pumpe (38) in den Dimethylether(DME) Tank(2) rückgeführt.

Abbildung 5

Die Abbildung 5 zeigt die Volumenstrombilanz bei der Produktion von Diethylether(DEE). Der Umsetzungswirkungsgrad liegt zwischen 78% bis 80%. Aus der Zufuhr von 0,45l/h Dimethylether(DME) werden 0,35l/h Diethylether(DEE) erzeugt. Die zusätzlich zugeführten Gaskomponenten wie Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) werden je nach Umsatz teilweise als Mischgas wieder zur weiteren Verwertung zur Verfügung gestellt. Neben dem angestrebten Produkt Diethylether(DEE) fällt auch Wasser(H₂O) als Prozesswasser an.

Symbole und Zeichen

- 1 flüssiges DME
- 2 DME Tank
- 3 DME Pumpe
- 4 Druckregelventil DME
- 5 Syngas (Kohlenmonoxid und Wasserstoff)
- 6 Gastrennung (Zeolith Absorber)
- 7 Kohlenmonoxid
- 8 Wasserstoff
- 9 Verdichter (CO)
- 10 Verdichter (H₂)
- 11 Regelventil (CO)
- 12 Regelventil (H₂)
- 13 MeOH + Et-OH Reaktor
- 14 Regelventil
- 15 Kondensator
- 16 Tank (Et-OH, MeOH)
- 17 Pumpe
- 18 Kühleinheit des Reaktors(13)
- 19 Wärmetauscher
- 20 Tank
- 21 MeOH + Et-OH
- 22 Pumpe
- 23 Gasgemisch
- 24 Drosselregelung
- 25 Gasgemisch
- 26 regelarmatur
- 27 Dehydrationsreaktor
- 28 Kühleinheit des Reaktors(13)
- 29 Drosselarmatur
- 30 Wärmetauscher
- 31 Wärmetauscher
- 32 Tank
- 33 Wärmetauscher
- 34 Tank
- 35 Pumpe
- 36 Pumpe
- 37 Diethylether(DEE)
- 38 Pumpe
- 39 Dimethylether(DME)
- 40 Gas – Dampfgemisch
- 41 Kohlenmonoxid
- 42 Wasserstoff
- 43 Verdichter
- 44 Regelarmatur
- 45 Regelarmatur
- 46 Regelarmatur
- 47 Kühleinheit Reaktor
- 48 Drosselregelarmatur
- 49 Wärmetauscher
- 50 Wärmetauscher
- 51 Tank

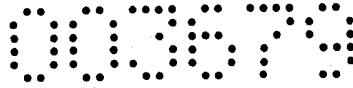
52	Tank
53	Pumpe
54	MeOH + Et-OH
55	Pumpe
56	Reaktor
57	Tank

Ansprüche

1. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung von Diethylether(DEE) aus Dimethylether(DME) umfassend einen DME Tank(2) mit Pumpe(3) und Regelarmatur(4), einer Gastrenneinheit(6) für das zugeführte Syngas(5), mit den zugehörigen Verdichtern(9,10) und Regelarmaturen(11,12) je aufgetrennten Stoffstrom, einem Reaktor(13) mit nachgeschalteten Regelarmatur(14), zweistufigen Wärmetauscher(15,19) und zugehörigen Tanks(16,20), mit einem nachfolgenden Reaktor(27) mit nachgeschalteten Regelarmatur(29) und dreistufigem Wärmetauscher(30,31,33) mit zugehörigen Tanks(57,32,34),

Gekennzeichnet dadurch, dass

- Das zugeführte Syngas(5) aus den Stoffströmen Kohlenmonoxid(CO)(7) und Wasserstoff(H₂)(8) besteht,
- Die Gastrenneinheit(6) auf der Basis der mehrstufigen Druckwechseladsorption ausgeführt wird, minimal in einstufiger Ausführung, maximal in vierstufiger Ausführung, bevorzugt in zweistufiger Ausführung,
- Der Betriebsdruck der mehrstufigen Druckwechseladsorption minimal p= 4 bara, maximal p=10 bara, bevorzugt p=8 bara beträgt
- Die Betriebstemperatur der mehrstufigen Druckwechseladsorption minimal T=10°C, maximal T=45°C, bevorzugt T=25°C beträgt
- Die nachgeschalteten Verdichter auf der Basis hydraulisch angetriebener Kolbenzylinder ausgeführt sind
- Die nachgeschalteten Verdichter das Gas Kohlenmonoxid(CO)(7) und das Gas Wasserstoff(H₂)(8) auf einen Druck verdichten minimal p= 10 bara, maximal p=50 bara, bevorzugt p=30 bara
- Die Regelarmatur(14) am Reaktorkopf(13) als Drosselarmatur ausgeführt ist, und den Druck reduziert, minimal um p=5 bar, maximal um p=25 bar, bevorzugt um p=15 bar
- Der Wärmetauscher (15) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem das Dampfgemisch aus Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) kondensiert wird, bei einer Temperatur minimal T=60°C, maximal T=160°C, bevorzugt bei einer Temperatur T = 120°C
- Der Wärmetauscher(19) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Dimethylether(DME) Dampf kondensiert wird, bei einer Temperatur minimal T=25°C, maximal T=90°C, bevorzugt bei einer Temperatur von T=60°C
- Der Reaktor (13) mit einem Druck minimal p=10 bar, maximal p=80 bar, bevorzugt p=50 bara betrieben wird,
- Der Reaktor(13) mit einer Temperatur minimal T=100°C, maximal T=300°C, bevorzugt T=250°C betrieben wird
- Der Reaktor(13) mit synthetischen Thermalöl gefüllt ist, das eine Temperaturbeständigkeit von 400°C aufweist,
- Der Reaktor (13) für die direkte Synthese von Dimethylether(DME), Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂), zu Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) verwendet wird
- Der Reaktor (13) gekühlt ist, um die bevorzugte Betriebstemperatur zu erreichen, da die chemischen Reaktionen exotherm sind, und daher Wärme abgegeben wird



- Die im Reaktor(13) verwendeten Katalysatoren eine direkte Synthese ermöglichen, und bevorzugt der Nanokatalysator H-Mordenit und CuO-ZnO- γ -Al₂O₃ verwendet werden
 - Der Reaktor (27) für die Dehydration mit einem Druck minimal $p=10$ bar, maximal $p=50$ bar, bevorzugt betrieben wird,
 - Der Reaktor(27) für die Dehydration mit einer Temperatur minimal $T=100^{\circ}\text{C}$, maximal $T=300^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $T=250^{\circ}\text{C}$ betrieben wird
 - Der Reaktor(27) für die Dehydration mit Thermalöl gefüllt ist, das eine Temperaturbeständigkeit von $T=400^{\circ}\text{C}$ aufweist,
 - Der Reaktor (27) für die Dehydration von Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) zu Dimethylether(DME) und Diethylether(DEE) verwendet wird
 - Der Reaktor für die Dehydration (27) gekühlt ist, um die bevorzugte Betriebstemperatur zu erreichen, da die chemischen Reaktionen exotherm sind, und daher Wärme abgegeben wird
 - Die im Reaktor(27) für die Dehydration verwendeten Katalysatoren eine Dehydration ermöglicht, und bevorzugt der Nanokatalysator H-ZSM5 verwendet wird
 - Die Druckregelarmatur (29) das Dampfgemisch aus dem Dehydrationsreaktor(27) auf einen Druck reduziert minimal $p=5$ bar, maximal $p=25$ bar, bevorzugt $p=10$ bara
 - Der Wärmetauscher (30) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Wasserdampf zu Wasser kondensiert wird, bei einer Temperatur minimal $T=100^{\circ}\text{C}$, maximal $T=160^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $T=120^{\circ}\text{C}$
 - Der Wärmetauscher(31) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Diethylether(DEE) Dampf kondensiert wird, bei einer Temperatur minimal $T=25^{\circ}\text{C}$, maximal $T=90^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $T=60^{\circ}\text{C}$
 - Der Wärmetauscher(33) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Dimethylether(DME) Dampf kondensiert wird, bei einer Temperatur minimal $T=25^{\circ}\text{C}$, maximal $T=90^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $T=60^{\circ}\text{C}$
2. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend eine Pumpe(22),
gekennzeichnet dadurch dass,
- das im Tank(20) gespeicherte DME in flüssiger Phase vorliegt
 - das im Tank(20) flüssige DME über die Pumpe(22) in den Tank(2) rückgeführt wird
 - das mit der Rückführung von Dimethylether(DME) (22) der Umsetzungswirkungsgrad verbessert wird, minimal um 5%, maximal um 30%, bevorzugt 20%
3. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend eine Regelarmatur(24),
gekennzeichnet dadurch dass,
- das bei der direkten Synthese im Reaktor(13) nicht umgesetzte Syngas(23) auf den Druck des Syngases(5) gedrosselt wird
 - das so rückgeführte Syngas(25) der Gastrenneinheit (6) zugeführt wird

- das Syngas(23) aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) besteht und das molare Verhältnis von CO:H₂ von 1:2 aufweist,
4. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend eine Pumpe(38),
gekennzeichnet dadurch dass,
- das im Tank(34) gespeicherte DME in flüssiger Phase vorliegt
 - das im Tank(34) flüssige DME über die Pumpe(38) in den Tank(2) rückgeführt wird.
 - das mit der Rückführung von Dimethylether(DME) (38) der Umsetzungswirkungsgrad verbessert wird, minimal um 5%, maximal um 30%, bevorzugt 20%
5. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend einen weiteren Verdichter(43) mit zugehöriger Regelarmatur(45), die Regelarmaturen (44,46), den Reaktor(56) mit Regelarmatur(48), den zweistufigen Wärmetauscher (49,50) mit zugehörigen Tanks(51,52),
gekennzeichnet dadurch dass,
- Der weitere Verdichter(43) das Gas Dampfgemisch(40) auf einen Druck verdichtet minimal $p = 10$ bar, maximal $p = 50$ bar, bevorzugt $p = 30$ bar
 - Die Regelarmatur(48) als Drosselarmatur ausgeführt ist, und den Druck reduziert, minimal auf einen Druck von $p = 5$ bara, maximal auf einen Druck $p = 25$ bar, bevorzugt auf einen Druck von $p = 15$ bara,
 - Der Wärmetauscher (49) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem das Dampfgemisch aus Methanol(MeOH) und Ethanol(Et-OH) kondensiert wird, bei einer Temperatur minimal $T = 60^\circ\text{C}$, maximal $T = 160^\circ\text{C}$, bevorzugt $T = 120^\circ\text{C}$
 - Der Wärmetauscher(50) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Dimethylether Dampf kondensiert wird, bei einer Temperatur minimal $T = 25^\circ\text{C}$, maximal $T = 90^\circ\text{C}$, bevorzugt $T = 60^\circ\text{C}$
 - Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol und Ethanol (56) mit einem Druck minimal $p = 10$ bara, maximal $p = 80$ bara, $p = 50$ bara bevorzugt betrieben wird,
 - Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol und Ethanol(56) mit einer Temperatur minimal $T = 100^\circ\text{C}$, maximal $T = 300^\circ\text{C}$, bevorzugt $T = 250^\circ\text{C}$ betrieben wird
 - Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol und Ethanol (56) mit synthetischen Thermalöl gefüllt ist, das eine Temperaturbeständigkeit von $T = 400^\circ\text{C}$ aufweist,
 - Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol und Ethanol (56) für die direkte Synthese von DME, CO und H₂, zu MeOH und Et-OH verwendet wird
 - Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol und Ethanol (56) gekühlt ist, um die bevorzugte Betriebstemperatur zu erreichen, da die chemischen Reaktionen exotherm sind, und daher Wärme abgegeben wird

- Die im Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol und Ethanol (56) verwendeten Katalysatoren eine direkte Synthese ermöglichen, und bevorzugt der Nanokatalysator H-Mordenit und $\text{CuO-ZnO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind

003679

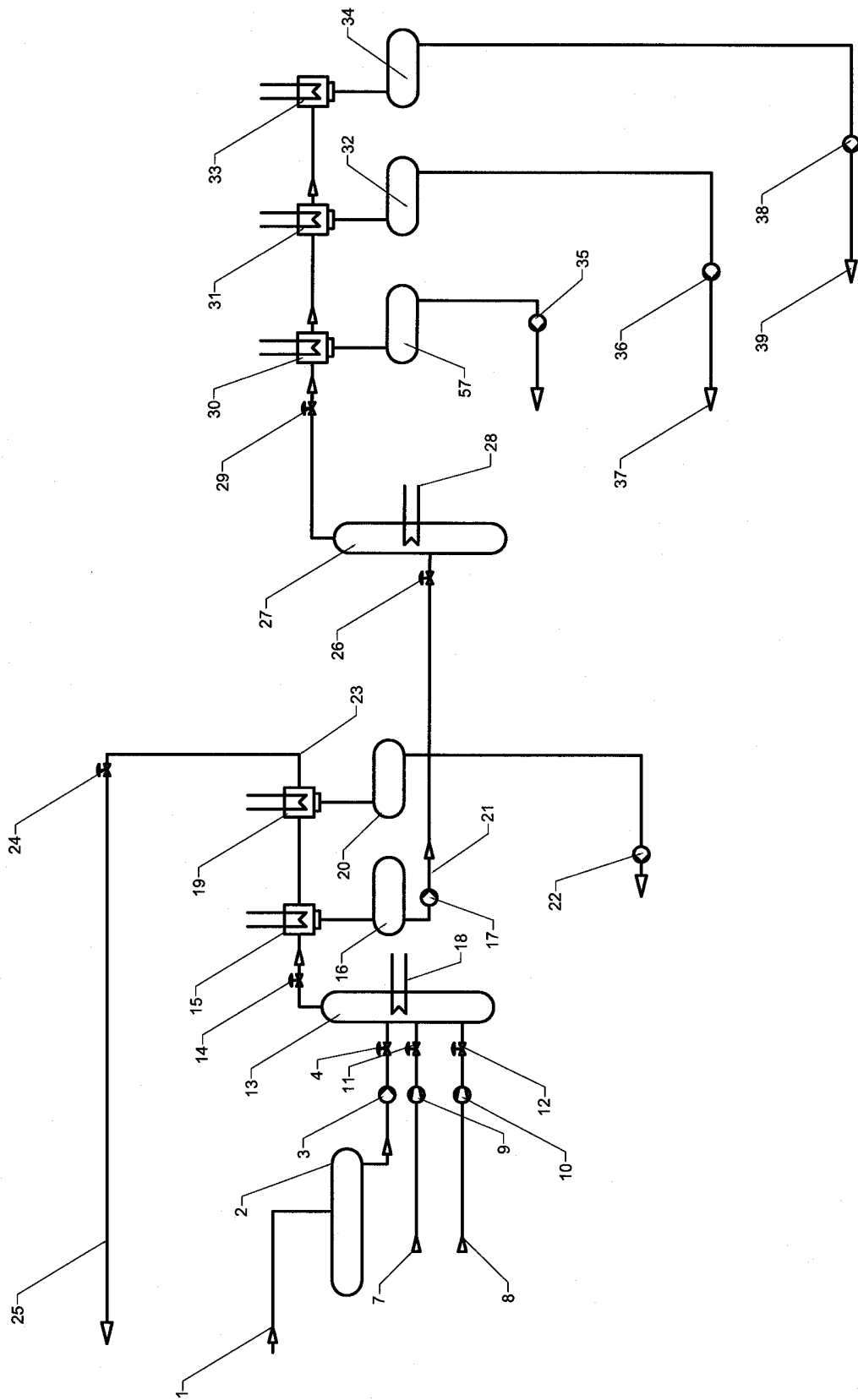


Abbildung 1

000679

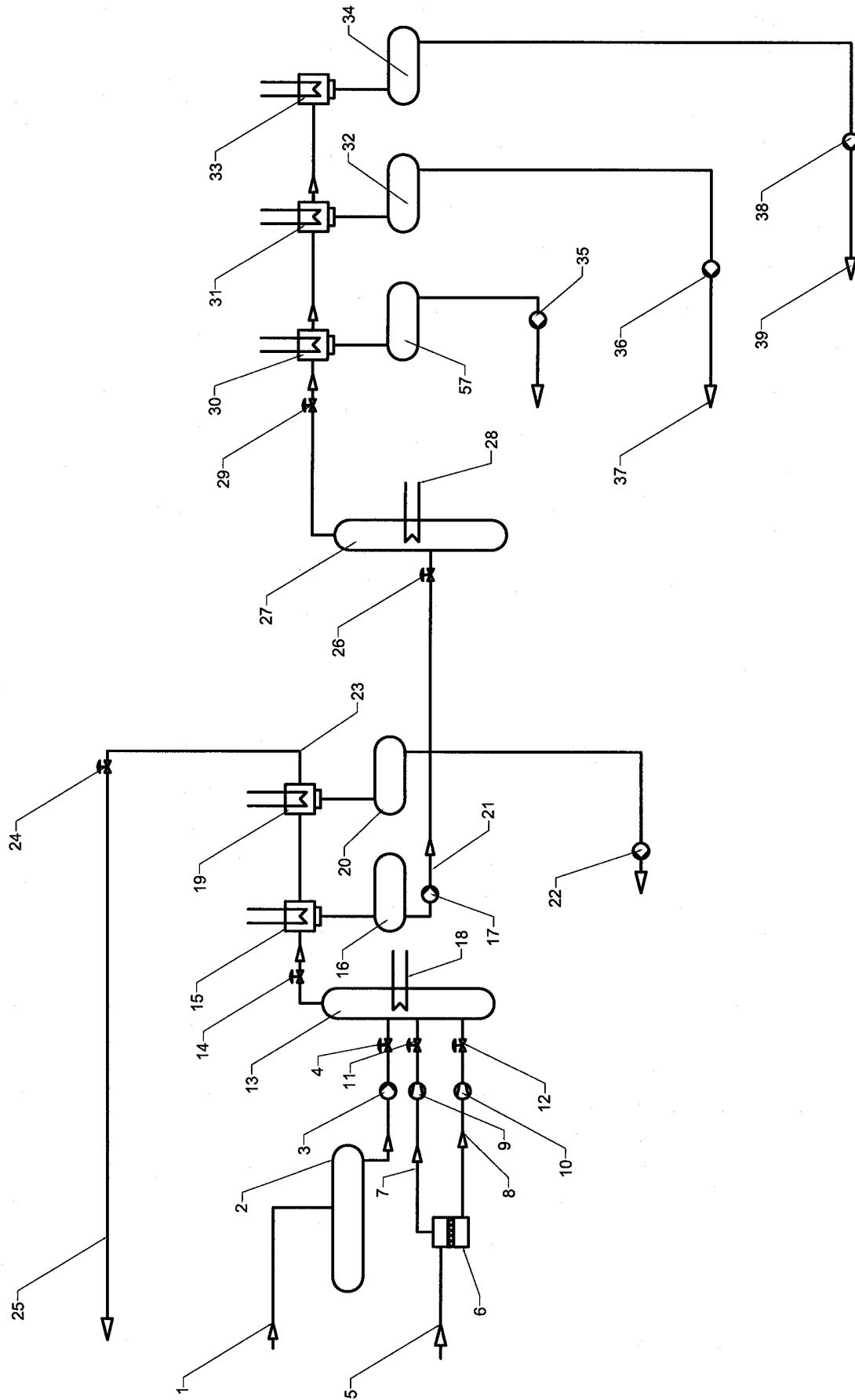


Abbildung 2

003579

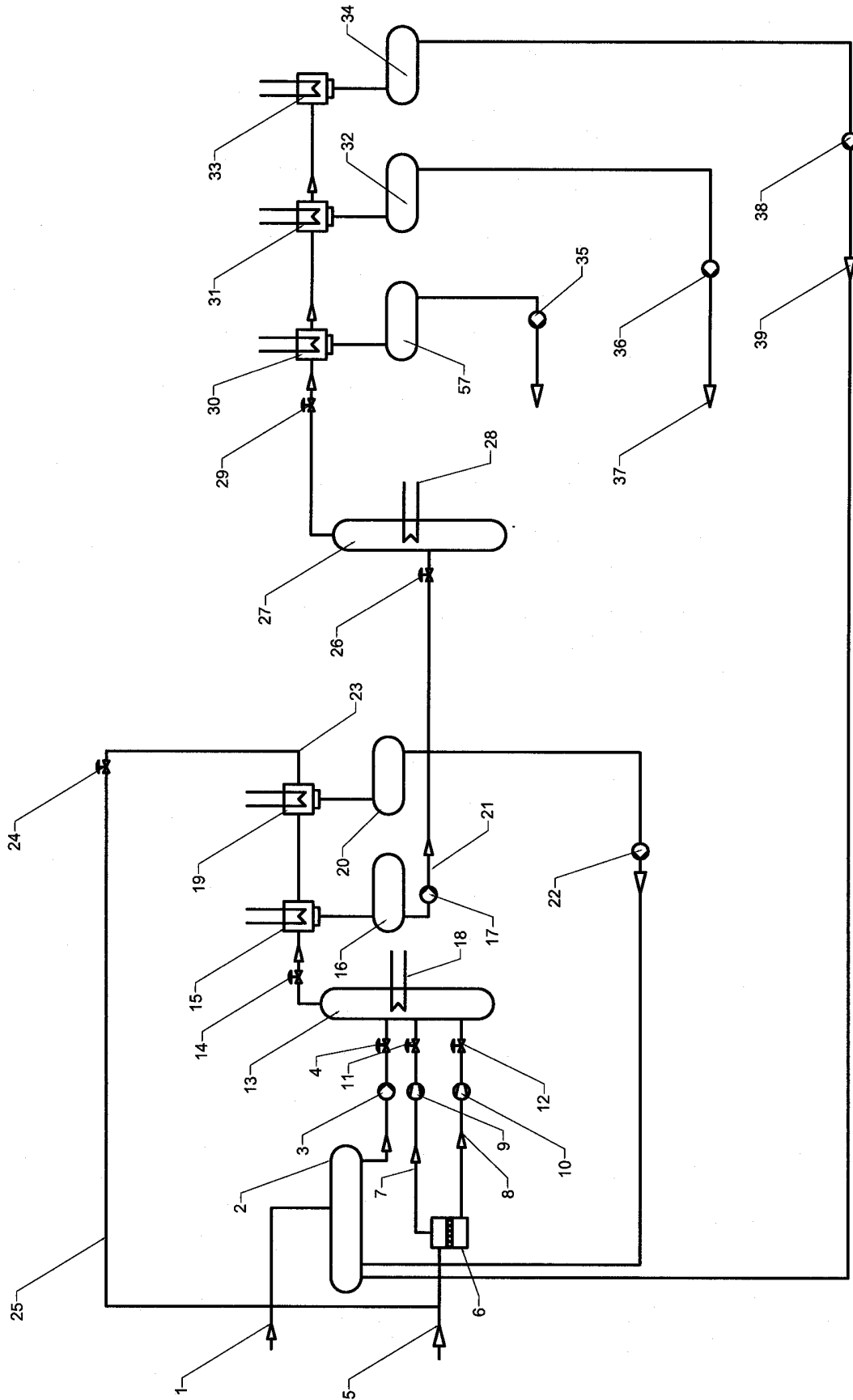


Abbildung 3

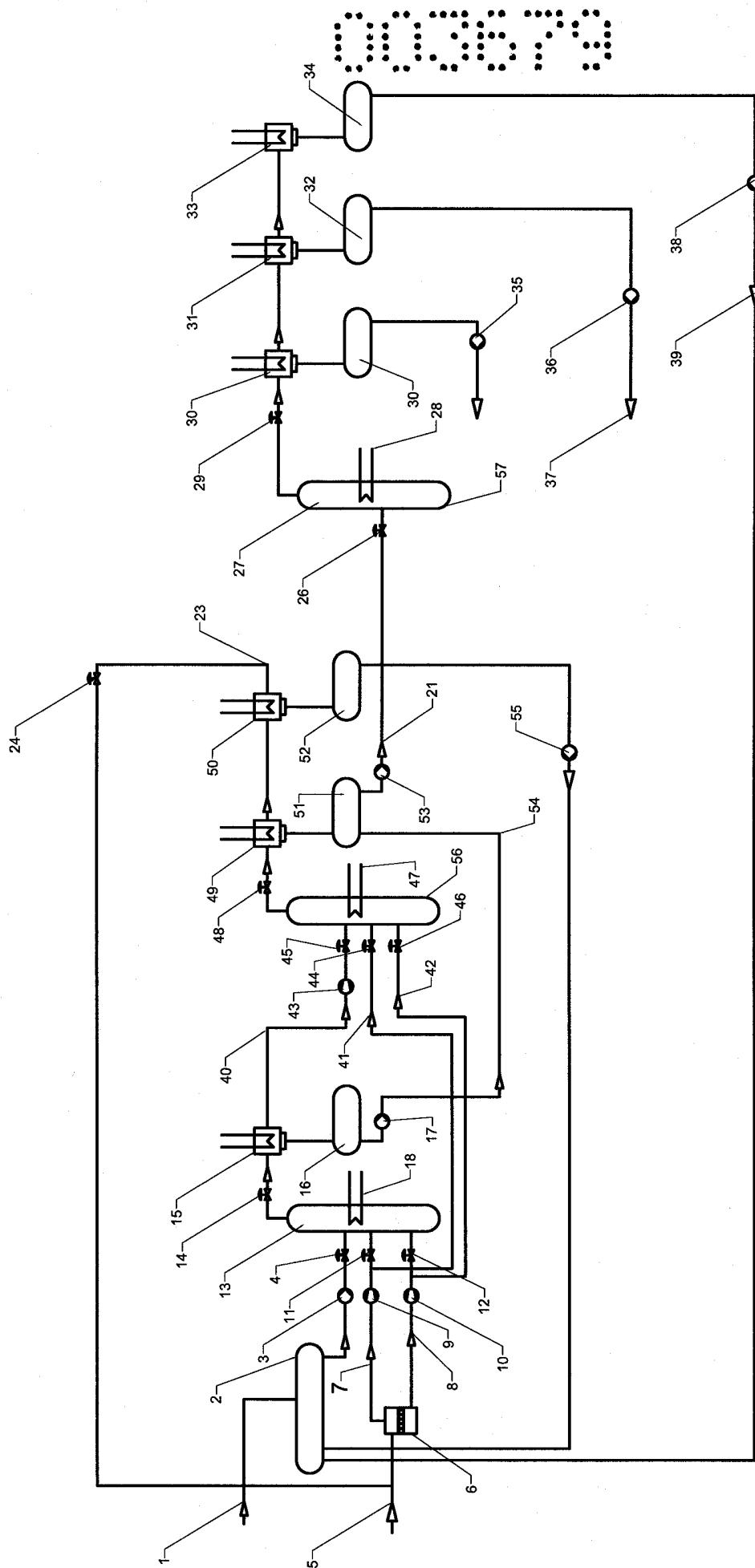


Abbildung 4

003879

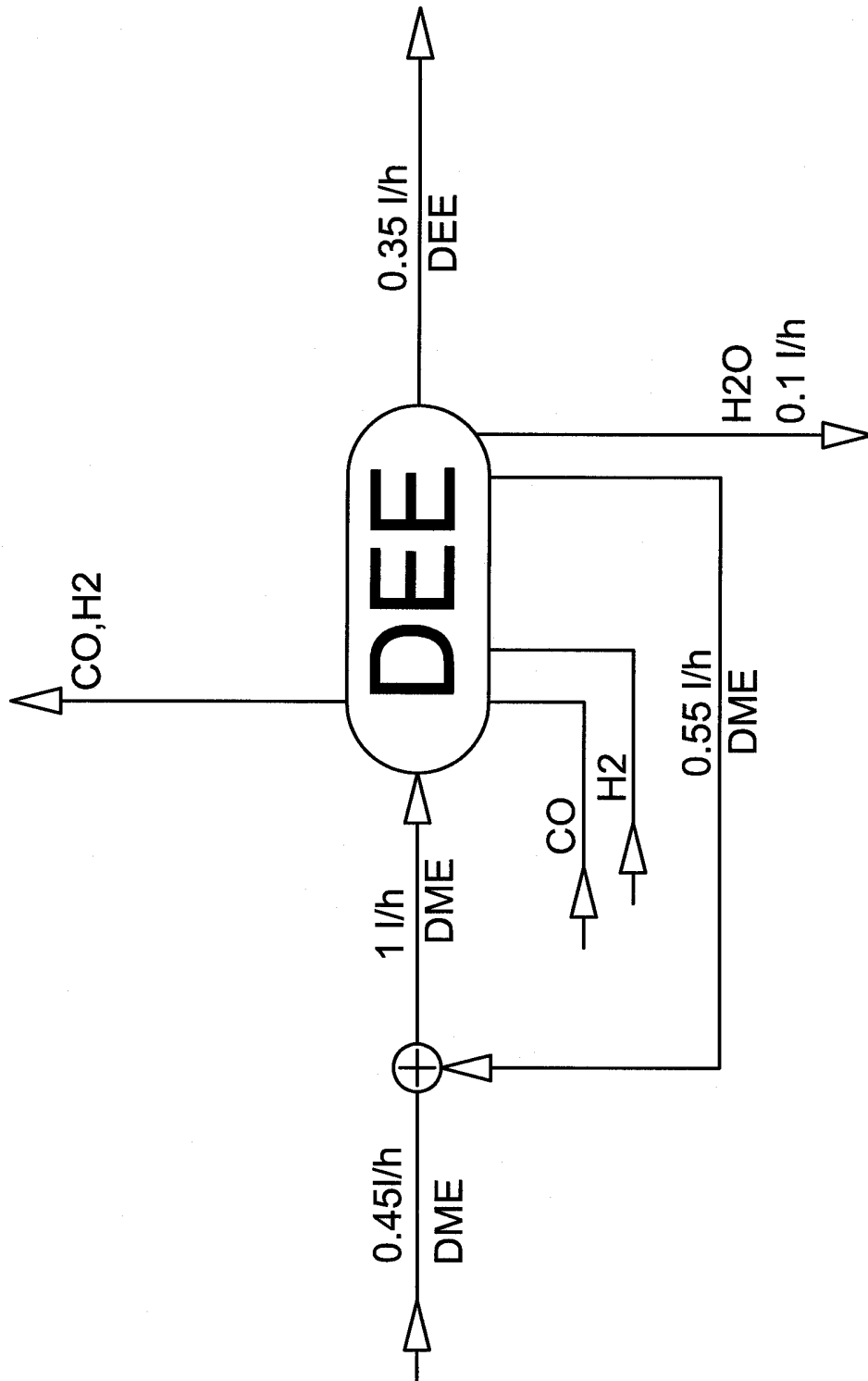


Abbildung 5

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Diethylether(DEE) aus Dimethylether(DME) umfassend einen DME Tank(2) mit Pumpe(3) und Regelarmatur(4), einer Gastrenneinheit(6) für das zugeführte Syngas(5), mit den zugehörigen Verdichtern(9,10) und Regelarmaturen(11,12) je aufgetrennten Stoffstrom, einem Reaktor(13) mit nachgeschalteten Regelarmatur(14), zweistufigen Wärmetauscher(15,19) und zugehörigen Tanks(16,20), mit einem nachfolgenden Reaktor(27) mit nachgeschalteten Regelarmatur(29) und dreistufigem Wärmetauscher(30,31,33) mit zugehörigen Tanks(57,32,34),

Gekennzeichnet dadurch, dass

- Das zugeführte Syngas(5) aus den Stoffströmen Kohlenmonoxid(CO)(7) und Wasserstoff(H₂)(8) besteht,
- Die Gastrenneinheit(6) auf der Basis der mehrstufigen Druckwechseladsorption ausgeführt wird, minimal in einstufiger Ausführung, maximal in vierstufiger Ausführung, bevorzugt in zweistufiger Ausführung,
- Der Betriebsdruck der mehrstufigen Druckwechseladsorption minimal 4 bar, maximal 10 bar, bevorzugt 8 bar beträgt
- Die Betriebstemperatur der mehrstufigen Druckwechseladsorption minimal 10°C, maximal 45°C, bevorzugt 25°C beträgt
- Die nachgeschalteten Verdichter auf der Basis hydraulisch angetriebener Kolbenzylinder ausgeführt sind
- Die nachgeschalteten Verdichter das Gas Kohlenmonoxid(CO)(7) und das Gas Wasserstoff(H₂)(8) auf einen Druck von minimal 10 bar, maximal 80 bar, bevorzugt 50 bar verdichten,
- Die Regelarmatur(14) am Reaktorkopf(13) als Drosselarmatur ausgeführt ist, und den Druck minimal um 5 bar, maximal um 25 bar, bevorzugt um 15 bar reduziert
- Der Wärmetauscher (15) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem das Dampfgemisch aus Methanol(MeOH) und Ethanol(EtOH) kondensiert wird und bei einer Temperatur minimal 60°C, maximal 160°C, bevorzugt bei einer Temperatur 120°C betrieben wird,
- Der Wärmetauscher(19) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Dimethylether(DME) Dampf kondensiert wird, bei einer Temperatur von minimal 25°C, maximal 90°C, bevorzugt bei einer Temperatur von 60°C betrieben wird,
- Der Reaktor (13) mit einem Druck von minimal 10 bar, maximal 80 bar, bevorzugt 50 bar betrieben wird,
- Der Reaktor(13) mit einer Temperatur von minimal 100°C, maximal 300°C, bevorzugt 250°C betrieben wird
- Der Reaktor(13) mit synthetischen Paraffinöl gefüllt ist, das eine Temperaturbeständigkeit von 400°C aufweist,
- Der Reaktor (27) für die Dehydration mit einem Druck minimal 10 bar, maximal p=80 bar, bevorzugt 50 bar betrieben wird,
- Der Reaktor(27) für die Dehydration mit einer Temperatur minimal 100°C, maximal 300°C, bevorzugt 250°C betrieben wird

- Der Reaktor(27) für die Dehydration mit Paraffinöl gefüllt ist, das eine Temperaturbeständigkeit von 400°C aufweist,
- Die Regelarmatur (29) den Druck des Dampfgemisches aus dem Dehydrationsreaktor(27) auf einen Druck von minimal 5 bar, maximal 25 bar, bevorzugt 10 bar reduziert
- Der Wärmetauscher (30), mit dem der Wasserdampf im Kondensator zu Wasser bei einer Temperatur von minimal 100°C, maximal 160°C, bevorzugt 120°C kondensiert wird,
- Der Wärmetauscher(31) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Diethylether(DEE) Dampf bei einer Temperatur von minimal 25°C, maximal 90°C, bevorzugt 60°C kondensiert wird,
- Der Wärmetauscher(33) als Kondensator ausgeführt ist, mit dem der Dimethylether(DME) Dampf bei einer Temperatur von minimal 25°C, maximal 90°C, bevorzugt 60°C kondensiert wird.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend eine Pumpe(22),

gekennzeichnet dadurch dass,

- das im Tank(20) gespeicherte DME in flüssiger Phase vorliegt
- das im Tank(20) flüssige DME über die Pumpe(22) in den Tank(2) rückgeführt wird

3. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend eine Regelarmatur(24),

gekennzeichnet dadurch dass,

- das bei der direkten Synthese im Reaktor(13) nicht umgesetzte Syngas(23) auf den Druck des Syngases(5) gedrosselt wird
- das so rückgeführte Syngas(25) der Gastrenneinheit (6) zugeführt wird
- das Syngas(23) aus Kohlenmonoxid(CO) und Wasserstoff(H₂) besteht und das molare Verhältnis von CO:H₂ von 1:2 aufweist,

4. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend eine Pumpe(38),

gekennzeichnet dadurch dass,

- das im Tank(34) gespeicherte DME in flüssiger Phase vorliegt
- das im Tank(34) flüssige DME über die Pumpe(38) in den Tank(2) rückgeführt wird.

5. Das Verfahren nach Anspruch 1, umfassend einen weiteren Verdichter(43) mit zugehöriger Regelarmatur(45), die Regelarmaturen (44,46), den Reaktor(56) mit Regelarmatur(48), den zweistufigen Wärmetauscher (49,50) mit zugehörigen Tanks(51,52),

gekennzeichnet dadurch dass,

- Der weitere Verdichter(43) das Gas Dampfgemisch(40) auf einen Druck von minimal 10 bar, maximal 50 bar, bevorzugt $p=30$ bar verdichtet wird,
- Die Regelarmatur(48) als Drosselarmatur ausgeführt ist, und den Druck von minimal auf einen Druck von 5 bar, maximal auf einen Druck 25 bar, bevorzugt auf einen Druck von 15 bar reduziert
- Der Wärmetauscher (49) mit dem das Dampfgemisch aus Methanol(MeOH) und Ethanol(EtOH) als Kondensator bei einer Temperatur von minimal 60°C , maximal 160°C , bevorzugt 120°C kondensiert wird,
- Der Wärmetauscher(50), mit dem der Dimethylether(DME) Dampf als Kondensator, bei einer Temperatur von minimal 25°C , maximal 90°C , bevorzugt 60°C kondensiert wird,
- Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol(MeOH) und Ethanol(EtOH) (56) mit einem Druck von minimal 10 bar, maximal 80 bar, 50 bar bevorzugt betrieben wird,
- Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol(MeOH) und Ethanol(EtOH)(56) mit einer Temperatur von minimal 100°C , maximal 300°C , bevorzugt 50°C betrieben wird
- Der Reaktor zur direkten Synthese zur Erzeugung von Methanol(MeOH) und Ethanol(EtOH) (56) mit synthetischen Paraffinöl gefüllt ist, das eine Temperaturbeständigkeit von 400°C aufweist,

00007

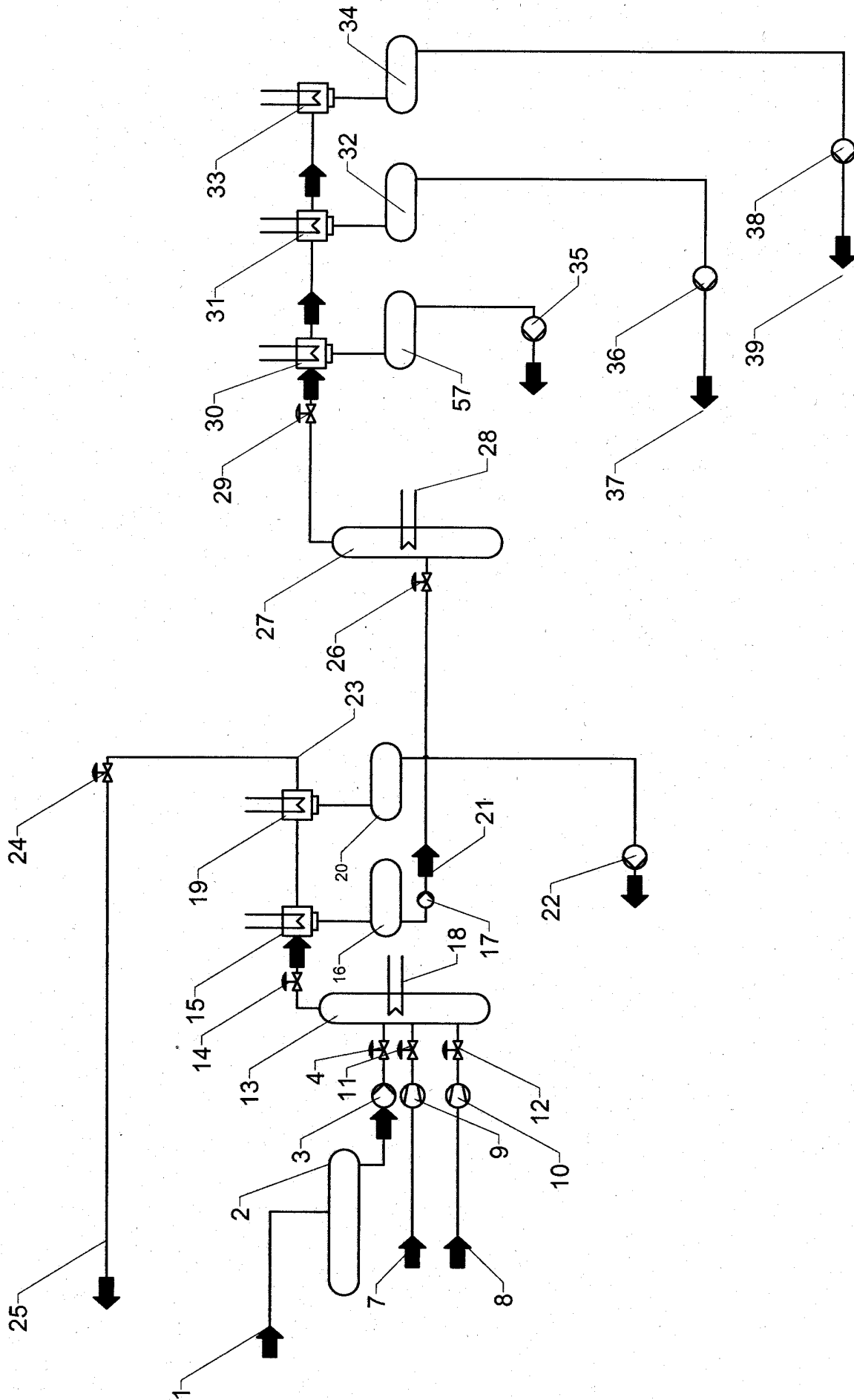


Abbildung 1

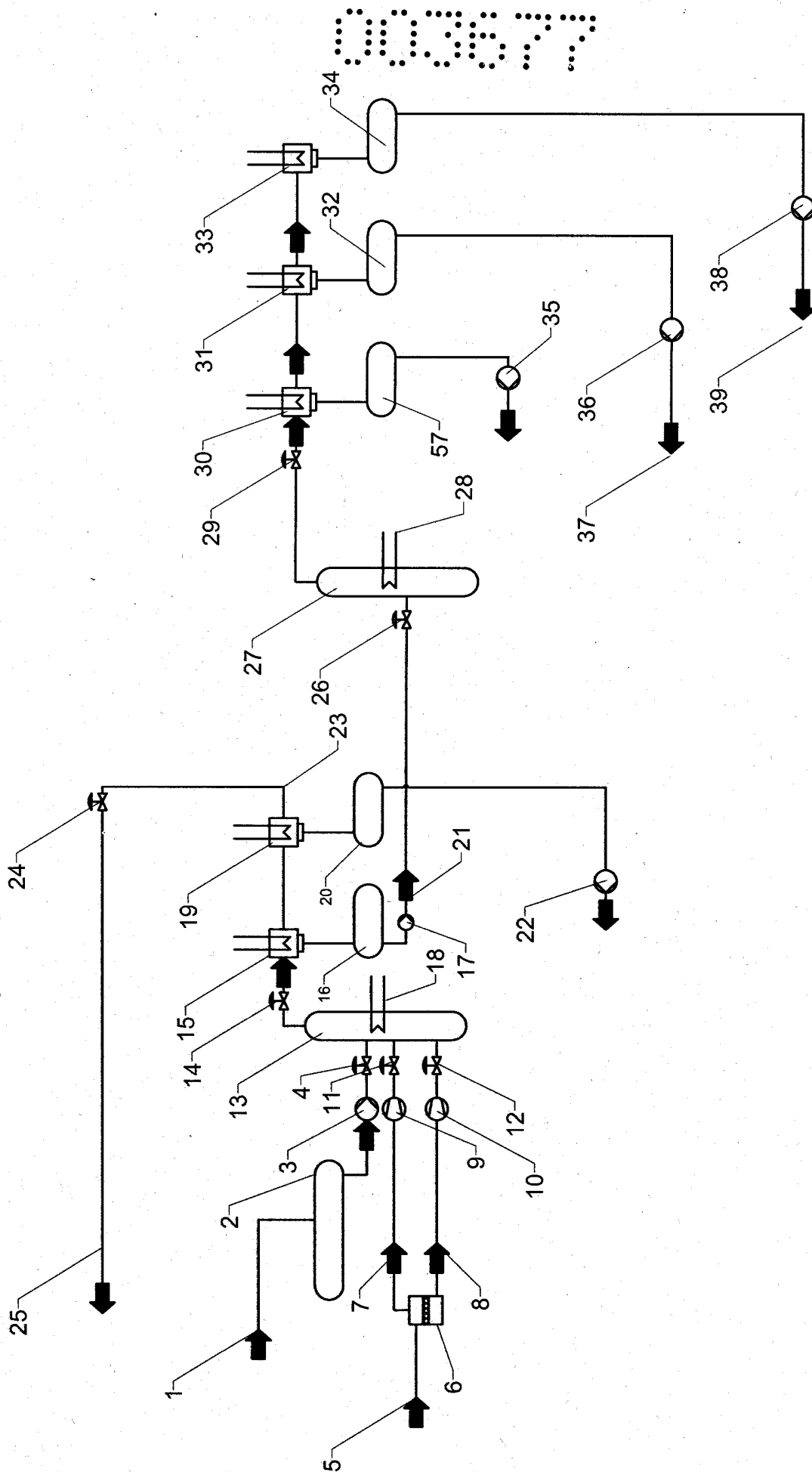


Abbildung 2

003877

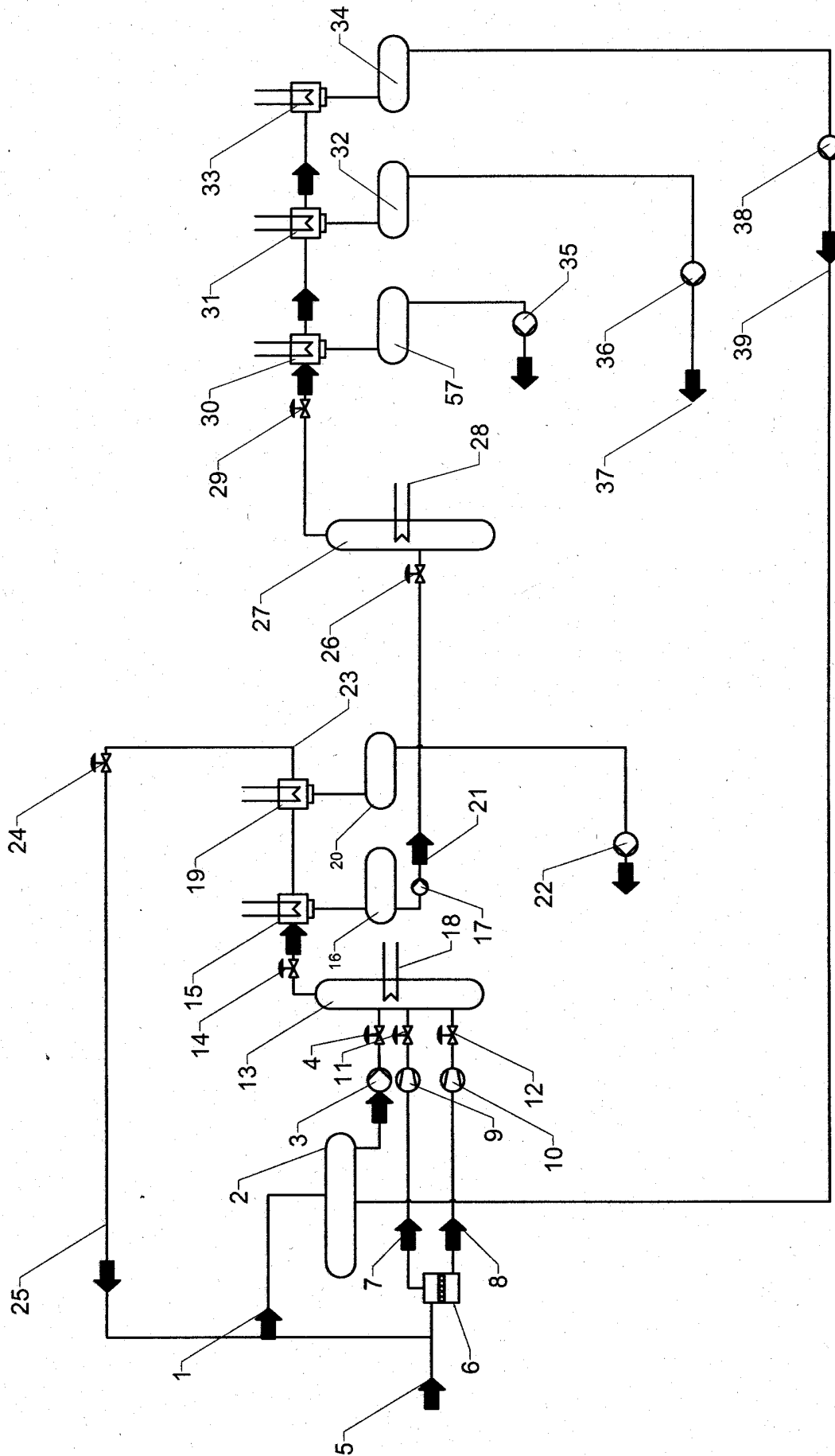


Abbildung 3

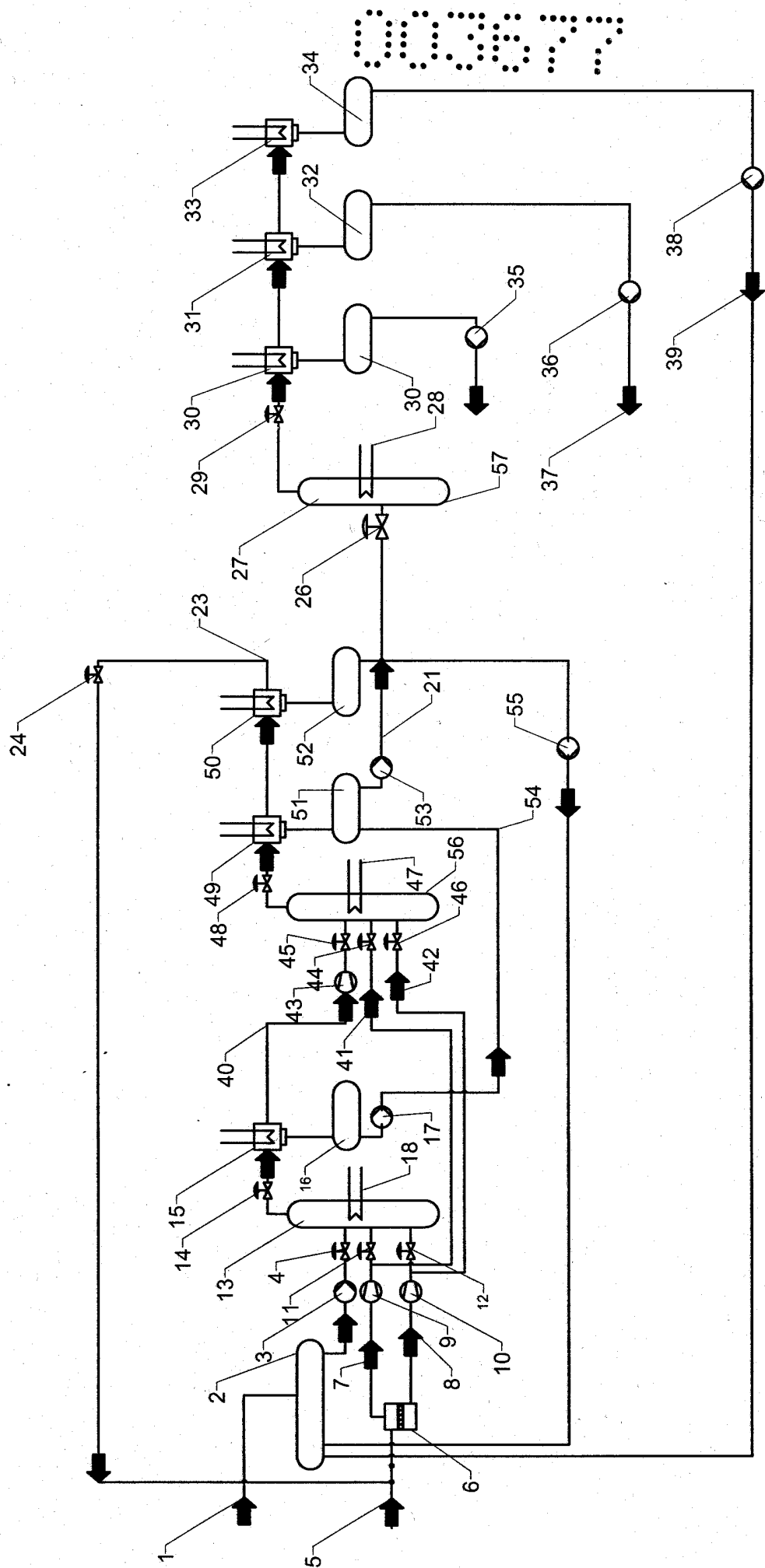


Abbildung 4

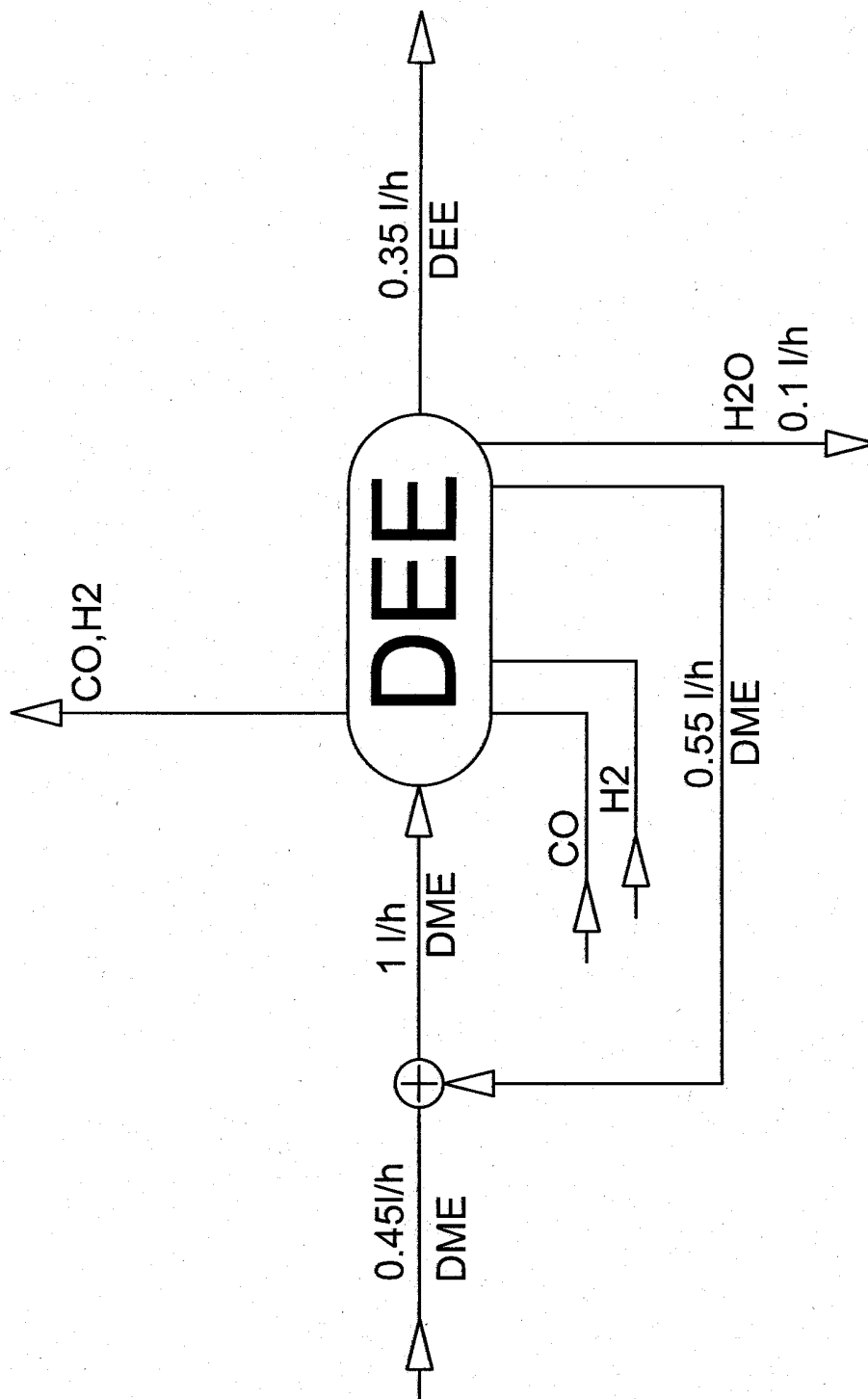


Abbildung 5