

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 49824 B1** (51) Cl. internationale : **C07C 29/151**

(43) Date de publication :
31.08.2021

(21) N° Dépôt :
49824

(22) Date de Dépôt :
12.03.2018

(30) Données de Priorité :
14.03.2017 DE 102017204226

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2018/055997 12.03.2018

(71) Demandeur(s) :
Siemens Energy Global GmbH & Co. KG, Otto-Hahn-Ring 6 81739 München (DE)

(72) Inventeur(s) :
TREMEL, Alexander ; ALBERT, Jakob ; REICHERT, Jenny ; WASSERSCHIED, Peter ; BALDAUF, Manfred ; MELTZER, Katharina

(74) Mandataire :
SABA & CO., TMP

(86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation: EP18714149.4

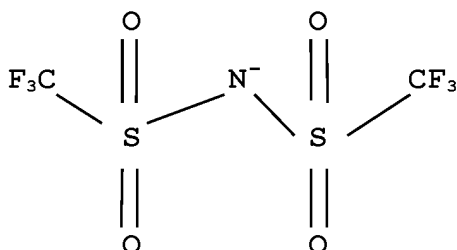
(54) Titre : **MÉLANGE DESTINÉ À ÊTRE UTILISÉ EN TANT QU'AGENT DE SORPTION LIQUIDE LORS DE LA SYNTHÈSE DE MÉTHANOL, ET PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE MÉTHANOL AU MOYEN DE CE MÉLANGE**

(57) Abrégé : L'invention concerne un mélange destiné à être utilisé en tant qu'agent de sorption liquide lors de la synthèse de méthanol, et un procédé de synthèse de méthanol au moyen de ce mélange. Le mélange est constitué d'un composant A) se présentant sous la forme d'au moins un sel de di(trifluorométhylsulfonyl)imide comportant un cation organique, et d'un composant B) qui est formé d'un sel constitué à partir d'un des anions [PO₄]³⁻, [HPO₄]²⁻, [H₂PO₄]⁻, [SO₄]²⁻, [HSO₄]⁻, [??₃]⁻, [??₂]⁻ ou C₁⁻ et d'un ou de deux ou de trois cations adaptés pour A), le nombre de cations correspondant à la valeur absolue du nombre atomique de l'anion respectif (composant B1), d'un sel de di(trifluorométhylsulfonyl)imide présentant un cation métallique (composant B2) et/ou d'un composé zwitterionique (composant B3). A l'état liquide, le mélange présente de bonnes propriétés de dissolution dans le méthanol et dans l'eau et peut être utilisé en tant qu'agent de sorption liquide, en particulier lors de la synthèse de méthanol. Cette invention concerne en outre un procédé pour réaliser une synthèse de méthanol au moyen dudit mélange.

REVENDICATIONS

1. Mélange à utiliser comme agent de sorption liquide du méthanol ou du méthanol et de l'eau dans la synthèse du méthanol en utilisant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone comme éduits de synthèse, caractérisé en ce que le mélange est constitué
- 5
- 10 I) d'un constituant A) sous la forme d'au moins un sel qui est formé de l'anion bis (trifluorométhylsulfonyl) imide

15



20

- et d'un cation sous la forme d'un
- cation d'ammonium quaternaire de formule brute $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}]^+$ ou
 - cation phosphonium de formule brute $[\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}]^+$;
- les radicaux R_1 , R_2 , R_3 étant choisis indépendamment les uns des autres parmi l'hydrogène ; des groupes alcoyle linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou alicycliques ayant de 1 à 20 atomes de carbone, jusqu'à 6 radicaux hydrogène pouvant être remplacés par des groupes OH ; des groupes hétéroaryle et/ou des groupes hétéroarylalcoyle
- 25

ayant de 1 à 6 atomes de carbone dans le groupe alcoyle et
ayant 3 à 8 atomes de carbone dans le radical hétéroaryle et
au moins un hétéroatome dans le radical hétéroaryle qui est
choisi parmi N, O et S, les groupes alcoyle pouvant être
5 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou
alicycliques et un ou plusieurs radicaux hydrogène sur le
radical hétéroaryle pouvant être remplacés par au moins un
groupe qui peut être choisi indépendamment des autres parmi
des groupes alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
10 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou
alicycliques et/ou des atomes d'halogène ; des groupes aryle
et/ou arylalcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone dans le
radical alcoyle et ayant de 6 à 20 atomes de carbone dans le
radical aryle, les groupes alcoyle pouvant être linéaires ou
15 ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou alicycliques
et sur le radical aryle un ou plusieurs radicaux hydrogène
pouvant être remplacés par au moins un groupe qui est choisi
indépendamment des autres parmi des groupes alcoyle ayant de 1
à 6 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou
20 insaturés, aliphatiques ou alicycliques, et/ou des atomes
d'halogène ; et des groupes $[-(\text{CH}_2)_x-\text{O}]_y-\text{CH}_3$ avec $x=2\text{à}5$ et
 $y=1\text{à}20$; et
- le radical R est choisi parmi des groupes alcoyle ayant de 1
à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou
25 insaturés, aliphatiques ou alicycliques, jusqu'à 6 radicaux
hydrogènes pouvant être remplacés par des groupes OH ; des
groupes hétéroaryalcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone dans
le radical alcoyle et ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le
radical hétéroaryle et au moins un hétéroatome dans le radical
30 hétéroaryle, qui est choisi parmi N, O et S, les groupes
alcoyle pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou
insaturés, aliphatiques ou alicycliques et un ou plusieurs
radicaux hydrogène du radical hétéroaryle pouvant être
remplacés par au moins un groupe, qui est choisi

indépendamment des autres parmi des groupes alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou alicycliques et/ou des atomes d'halogène ; des groupes arylalcoyle ayant de 1 à 6 atomes de
5 carbone dans le groupe alcoyle et ayant de 6 à 20 atomes de carbone dans le radical aryle, les groupes alcoyle pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou alicycliques et un ou plusieurs radicaux hydrogène du radical aryle pouvant être substitué par au moins un groupe,
10 qui peut être choisi indépendamment les uns des autres parmi des groupes alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou alicycliques et/ou des atomes d'halogène ; et des groupes $[-(\text{CH}_2)_x-\text{O}]_y-\text{CH}_3$ avec $x=2\text{à}5$ et $y=1\text{à}20$;

15

et

II) Un constituant B), qui est constitué au moins des constituants suivants :

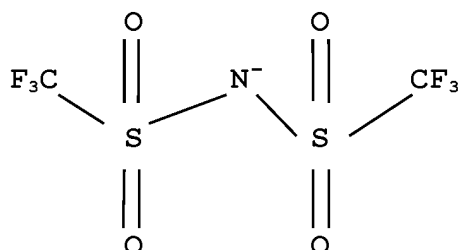
20 B3) un composé zwitterionique, qui est formé de l'un des cations mentionnés dans A), dans lesquels l'un des radicaux R, R₁, R₂ ou R₃ est un groupe $-(\text{CH}_2)_x-\text{SO}_3$ avec $x = 1$ à 10.

2. Constituant B) suivant la revendication 1, consistant, en
25 outre, en au moins l'un des constituants suivants :

B1) un sel, qui est formé de l'un des anions $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{HPO}_4]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{NO}_2]^-$ ou Cl^- et d'un, deux ou trois des cations mentionnés dans A), le nombre des cations
30 correspondant à la valeur absolue du nombre de charge de l'anion respectif ;

B2) un sel, qui est formé d'un ou plusieurs anions bis trifluorométhylsulfonylimide

5



10

et d'un cation lithium, potassium, césium, magnésium, calcium, baryum, nickel, cobalt, fer, scandium, lanthane, zinc, gallium, cérium ou aluminium, le nombre des anions bis trifluorométhylsulfonylimide correspondant à la valeur absolue du nombre de charge du cation métallique respectif.

3. Mélange suivant la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la proportion en masse du constituant B) dans le mélange va de 1% à 99%, en étant de préférence dans la plage de 1% à 80%.

4. Mélange suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que celui-ci est liquide à une température à partir de 79°C, de préférence à partir de 49°C, d'une manière particulièrement préférée à partir de 19°C.

5. Mélange suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est constitué de tributylméthylphosphonium -bis- (trifluorométhylsulfonyl) imide, de bis trifluorométhylsulfonylimide de lithium et de tributyl-4-sulfonyl-1-butanephosphonium.

6. Mélange suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport en masse du premier constituant mentionné au deuxième constituant mentionné au troisième constituant mentionné est dans la plage de 4 à 1 à 1, en passant par 4 à 3 à 1, jusqu'à 4 à 3 à 3.

7. Procédé pour effectuer une synthèse du méthanol en utilisant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ou un mélange de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'hydrogène comme éduits de synthèse dans un réacteur à une température dans la plage de 100°C et 300°C et une pression de gaz de synthèse dans la plage de 50 bar à 300 bar en présence d'un catalyseur comprenant les stades suivants :

15 - on met un mélange liquide suivant l'une des revendications 1 à 6 dans le réacteur ;

- on fait réagir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ou un mélange de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'hydrogène en le produit de synthèse méthanol ou en les produits de synthèse méthanol et eau dans le réacteur à une température dans la plage de 100°C et 300°C et à une pression de gaz de synthèse dans la plage de 50 bar à 300 bar ;

20 - on sorbe au moins une quantité partielle d'au moins un produit de synthèse de la phase gazeuse, contenant le au moins un produit de synthèse, dans le mélange liquide ; et

25 - on fait sortir en continu ou en discontinu le mélange liquide du réacteur.

30 8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'on introduit la phase gazeuse contenant au moins un produit de synthèse dans le mélange au moyen d'un agitateur d'introduction de gaz.

9. Procédé suivant la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'on détend le mélange liquide sorti du réacteur et en ce que l'on recueille le méthanol, séparé ainsi au moins en partie du mélange.

5

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'après la détente du mélange liquide et avoir séparé du mélange au moins partiellement le produit de synthèse méthanol ou des produits de synthèse méthanol et eau, on retourne le mélange au réacteur.

10

11. Procédé suivant l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur de l'oxyde de cuivre et de zinc sur de l'oxyde d'aluminium, qui est mis dans la phase gazeuse du gaz de synthèse du réacteur.

15

12. Procédé suivant l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que l'on utilise comme gaz de synthèse du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, on absorbe dans le réacteur dans le mélange liquide au moins des quantités partielles des produits de synthèse méthanol et eau, après avoir fait sortir le mélange du réacteur et avoir détendu le mélange, on sépare les produits de synthèse méthanol et eau au moins en partie du mélange, on recueille au moins le produit de synthèse méthanol séparé au moins en partie et, après détente du mélange liquide et avoir séparé du mélange au moins partiellement les produits de synthèse, on retourne le mélange au réacteur.

20

25

13. Procédé suivant l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'on retire de la chaleur du mélange avant de le renvoyer au réacteur.

30