

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 008**

51 Int. Cl.:
B01J 29/90 (2006.01)
B01J 29/20 (2006.01)
B01J 38/14 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08863050 .4**
96 Fecha de presentación: **16.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2229235**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **PROCESO DE CARBONILACIÓN CON REGENERACIÓN IN SITU DE UN CATALIZADOR DE MODERNITA.**

30 Prioridad:
19.12.2007 EP 07254958

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.01.2012

73 Titular/es:
**BP CHEMICALS LIMITED
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP,
GB**

72 Inventor/es:
**DITZEL, Evert, Jan;
LAW, David, John;
MORRIS, George, Ernest;
ROBERTS, Mark, Stephen;
SCHUNK, Stephan, Andreas;
SMIT, Martin y
SUNLEY, John, Glenn**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 373 008 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

Proceso de carbonilación con regeneración *in situ* de un catalizador de mordenita

Esta invención se relaciona con un proceso de carbonilación en el cual se regenera un catalizador de zeolita *in situ*, y, en particular con la regeneración *in situ* de mordenita en la carbonilación de metanol, dimetil éter y/o carbonato de dimetilo.

Se sabe que zeolitas, tales como la mordenita y la ferrierita, son adecuadas para uso como catalizadores para la carbonilación de materias primas tales como metanol, dimetil éter y carbonato de dimetilo para producir los productos de carbonilación acetato de metilo y/o ácido acético.

EP-A-0 596 632 describe un proceso en fase de vapor para la carbonilación de metanol para producir ácido acético en presencia de un catalizador modificado de mordenita a altas temperaturas y presiones.

WO 2005/105720 describe un proceso para la producción de un ácido carboxílico y/o un éster o anhídrido del mismo por medio de carbonilación en un alcohol alifático o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono sustancialmente en ausencia de halógenos en presencia de un catalizador modificado de mordenita a una temperatura en el rango de 250 a 600 °C y a una presión en el rango de 10 a 200 bar.

WO 2006/121778 describe un proceso para la producción de un éster de alquilo inferior de un ácido carboxílico alifático inferior por medio de carbonilación bajo condiciones sustancialmente anhidras de un éter de alquilo inferior con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de mordenita o de ferrierita.

US 4.612.387 describe un método para elaborar ácidos monocarboxílicos y ésteres que comprende poner en contacto monóxido de carbono y un alcohol monohídrico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de una zeolita cristalina de aluminosilicato que tiene una relación de sílica con respecto a alúmina aproximadamente al menos de 6 y un índice de constreñimiento dentro de un rango aproximadamente de 1 a 12 bajo una presión de al menos una atmósfera.

Heterogeneous catalysts for the direct, halide-free carbonilación de metanol' por Ellis et al, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 111, páginas 771 - 779, 1996, describe la preparación, desempeño y caracterización física del catalizador de mordenita de Cu comparado con mordenita de H.

Sin embargo, aunque la mordenita es un catalizador altamente efectivo de carbonilación, se ha encontrado que experimenta desactivación con el tiempo durante la reacción de carbonilación. Sin querer ceñirse a ninguna teoría particular, se cree que la pérdida de actividad y/o de selectividad es al menos parcialmente debida a la formación de depósitos hidrocarbonados (coque) que evita el acceso a los sitios catalíticamente activos de la zeolita. Por lo tanto, subsiste la necesidad por un método para tratar un catalizador desactivado de la zeolita mordenita, *in situ*, con el propósito de restablecer al menos parcialmente la actividad mientras mantiene la selectividad por productos acetilos.

Se ha encontrado ahora que la actividad del catalizador puede ser al menos parcialmente restablecida mientras se mantiene la selectividad por los productos acetilos deseados por medio del tratamiento de un catalizador desactivado de la zeolita mordenita con un gas que contiene oxígeno molecular a bajas temperaturas.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de al menos uno entre acetato de metilo y ácido acético por medio de la carbonilación en un reactor de un reactivo que puede experimentar carbonilación seleccionado de entre metanol, dimetil éter y carbonato de dimetilo con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de la zeolita mordenita en cuyo proceso se regenera el catalizador *in situ* por medio del contacto del catalizador con un gas de regeneración que comprende un gas que contiene oxígeno molecular y un diluyente inerte a una presión total en el rango de 1 a 100 bar y en donde la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular es tal que la temperatura del catalizador se mantiene en el rango de 225 a 325 °C.

La zeolita que es regenerada en el proceso de carbonilación de la presente invención es mordenita. Se sabe que la mordenita cataliza la carbonilación del metanol, dimetil éter o carbonato de dimetilo con monóxido de carbono para producir al menos uno entre acetato de metilo y ácido acético. Los detalles estructurales y topológicos de la mordenita son bien conocidos y están detallados, por ejemplo, en el Atlas de Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5th ed. Elsevier, Amsterdam, 2001) y su versión en la red en (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Estos compendios proporcionan información estructural sobre todos los tipos de estructura de la zeolita que han sido aprobados por la Structure Commission of the International Zeolite Association. La mordenita en la forma hidrogenada tiene canales elípticos de 6,5 x 7,0 Angstroms (anillos de 12 miembros con aberturas de ventana que corren en la dirección cristalográfica c). También tiene un sistema de canales más pequeños que corren en forma perpendicular a los canales del anillo de 12 miembros (y que corren en la dirección b). Estos canales pequeños consisten de canales de 3,4 x 4,8 Angstroms que tienen ventanas de anillo de 8 miembros de estas dimensiones. La estructura de la mordenita también posee una ramificación tipo Y en zigzag de la estructura del poro debida a anillos retorcidos de 8 miembros (en la dirección cristalográfica c) lo que resulta en una ventana distorsionada a cada lado de la ramificación tipo Y de 2,6 x 5,7 Angstroms.

Preferiblemente, la mordenita para uso en la presente invención tiene una relación molar sílice : X_2O_3 de al menos 5, por ejemplo, de 5 a 90 : 1, en donde X se selecciona de entre aluminio, boro, hierro, galio y mezclas de los mismos. Generalmente, X será aluminio excepto donde los átomos de aluminio de la estructura han sido reemplazados por uno o más entre boro, hierro y galio. Típicamente, la zeolita mordenita tendrá una relación molar sílice : alúmina en el rango de 6 a 90: 1, tal como de 10 a 40 : 1.

La mordenita se encuentra disponible a partir de fuentes comerciales, generalmente en la forma de mordenita de Na, de NH_4 o de H. La forma de la mordenita de NH_4 puede ser convertida a la forma ácida (forma H) por medio de técnicas conocidas, tales como calcinación a alta temperatura. La forma de Na de la mordenita puede ser convertida a la forma ácida (forma H) convirtiéndola primero a una forma de NH_4 por medio de intercambio iónico con sales de amonio tales como nitrato de amonio. Alternativamente, la mordenita puede ser sintetizada utilizando técnicas conocidas.

Para uso como catalizador en un proceso de carbonilación para producir acetato de metilo y/o ácido acético, la mordenita puede ser empleada en la forma ácida (forma H) o puede ser opcionalmente experimentar intercambio iónico o bien cargada con uno o más metales tales como cobre, plata, oro, níquel, iridio, rodio, platino, paladio o cobalto, preferiblemente, al menos cobre y plata.

La carga de metal sobre la mordenita puede ser expresada en términos de la carga fraccionada del metal como átomos gramo de metal por átomo gramo de aluminio en la mordenita. La carga de metal puede también ser expresada como una carga en porcentaje en moles con relación al aluminio en la mordenita a través de la relación:

$$\% \text{ en moles de metal} = (\text{átomos gramo del Metal} / \text{átomos gramo de aluminio}) \times 100$$

Por lo tanto, por ejemplo, una carga de 0,55 átomos gramo de cobre por aluminio en la mordenita es igual a 55% en moles de carga de cobre con relación al aluminio en la mordenita.

Adecuadamente, la carga de metal puede estar en el rango de 1 a 200% en moles con relación al aluminio, por ejemplo, 5 a 120% en moles, tal como 5 a 110% en moles.

En el proceso de la presente invención, el catalizador de mordenita es puesto en contacto con un gas de regeneración que comprende un gas que contiene oxígeno molecular y un diluyente inerte.

El gas que contiene oxígeno molecular puede ser oxígeno molecular, aire o un gas más rico o más pobre en oxígeno molecular que el aire.

El gas que contiene oxígeno molecular se utiliza en forma diluida diluyendo con cualquier diluyente inerte adecuado, por ejemplo nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos, tal como una mezcla de nitrógeno y helio o una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono.

Adecuadamente, el gas de regeneración puede contener oxígeno y un diluyente inerte seleccionado de entre nitrógeno, dióxido de carbono y mezclas de los mismos. Alternativamente, el gas de regeneración puede contener aire y un diluyente inerte seleccionado de entre nitrógeno, dióxido de carbono y mezclas de los mismos.

Se pone en contacto el catalizador con una premezcla alimentada del gas que contiene oxígeno molecular y el diluyente inerte.

La concentración del gas que contiene oxígeno molecular es mantenida preferiblemente baja para evitar exotermas de reacción y/o daño al catalizador. Adecuadamente, la concentración del gas que contiene oxígeno molecular, tal como oxígeno o aire, en el gas de regeneración puede estar en el rango de 0,1% en moles a 25% en moles, tal como 0,5 a 20% en moles con base en el total de la concentración del gas que contiene oxígeno molecular y la concentración del diluyente inerte. Durante la regeneración, se puede incrementar la concentración del gas que contiene oxígeno molecular en el gas de regeneración para mejorar la remoción del coque.

La presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular, tal como aire u oxígeno, es tal que la temperatura del catalizador se mantiene en el rango de 225 a 325 °C para al menos mantener sustancialmente la selectividad al producto de acetilos comparado con la selectividad lograda inmediatamente antes de la regeneración. La temperatura de un lecho de catalizador puede ser determinada utilizando técnicas conocidas, por ejemplo, por medio del uso de termopares. Los termopares pueden ser colocados a lo largo de un lecho de catalizador para determinar el perfil de temperatura del lecho del catalizador. La cantidad de gas que contiene oxígeno molecular que entra al reactor puede ser controlada entonces para mantener al lecho del catalizador en el rango de temperatura de 225 a 325°C.

Adecuadamente, a una presión total en el rango de 1 a 100 bar, la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular puede ser, por ejemplo, menor a 1,5 bar y preferiblemente menor a 1,0 bar, por ejemplo, 0,05 a 2, tal como en el rango de 0,05 bar a 1,5 bar o 0,18 a 1,4 bar.

La regeneración se lleva a cabo a una temperatura del catalizador en el rango de 225 a 325°C, preferiblemente en el

rango de 250 a 300°C.

La regeneración se lleva a cabo a una presión total en el rango de 1 a 100 bar, tal como de 1 a 80 bar.

Adecuadamente, la regeneración se lleva a cabo a una temperatura del catalizador en el rango de 250 a 300°C y a una presión total en el rango de 1 a 80 bar.

- 5 Durante la regeneración, se puede ajustar la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular. Adicionalmente o alternativamente, se puede ajustar la temperatura. Por ejemplo, durante el transcurso de una sola generación, se puede incrementar la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular, se puede incrementar la temperatura del catalizador o se pueden incrementar tanto la temperatura del catalizador como la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular. Cuando se ajusta la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular y/o la temperatura durante una regeneración, el ajuste debe ser tal que la temperatura del catalizador cae por fuera del rango de temperatura de 225 a 325 °C.

La velocidad espacial por hora del gas (GHSV) del gas de regeneración puede estar adecuadamente en el rango de 500 a 10.000 h⁻¹.

- 15 El período durante el cual se pone en contacto al catalizador con el gas de regeneración se escoge de tal manera que la actividad del catalizador sea mayor que la actividad inmediatamente antes del inicio del proceso de regeneración. Típicamente, el período de contacto es del orden de horas, por ejemplo en el rango de 1 a 100 horas.

La regeneración del catalizador se realiza *in situ*. Por *in situ* se entiende que cesa una reacción de carbonilación, se lleva a cabo el proceso de regeneración y luego se restablece la reacción de carbonilación. En esta forma, no es necesario remover al catalizador del reactor de carbonilación.

- 20 Para llevar a cabo la regeneración *in situ*, se detiene la alimentación del reactivo que puede ser carbonilado, del monóxido de carbono, y cuando se lo utiliza, del hidrógeno. Además, para evitar riesgos de seguridad potenciales, antes de la introducción del gas que contiene oxígeno molecular utilizado para la regeneración, se puede purgar el reactor con un gas inerte, tal como nitrógeno y/o helio para remover componentes volátiles tales como monóxido de carbono, hidrógeno, acetato de metilo, hidrocarburos livianos y dimetil éter contenidos allí. Cuando la reacción de carbonilación se lleva a cabo a una temperatura que sea diferente a aquella utilizada para el procedimiento de regeneración, la temperatura del lecho de catalizador se ajusta a la temperatura requerida por cualquier medio adecuado por ejemplo por intercambio de calor. La temperatura se ajusta de modo que la temperatura del catalizador esté en el rango de 225 a 325 °C. Una vez que el lecho de catalizador esté a la temperatura requerida, se introduce el gas de regeneración que incluye al gas que contiene al oxígeno molecular y un diluyente inerte en el reactor y se los pone en contacto con el catalizador durante un período de tiempo para efectuar la regeneración del catalizador para restablecer la actividad catalítica y/o la selectividad por remoción de los depósitos de hidrocarburo del catalizador después de lo cual se termina la regeneración. Después de terminar el proceso de regeneración, se puede purgar el reactor con un gas inerte para remover el gas que contiene oxígeno molecular que permanece en el reactor. El contacto del catalizador con el reactivo que puede ser carbonilado, monóxido de carbono y, opcionalmente, hidrógeno se puede reanudar luego.

- La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo una vez durante el transcurso de un proceso de carbonilación o puede ser repetido una o más veces, por ejemplo cuatro veces, sin afectar significativamente el rendimiento del catalizador. El catalizador puede ser regenerado en una primera regeneración y luego sometido al menos a una regeneración posterior, por ejemplo al menos a dos regeneraciones posteriores, por ejemplo, hasta cuatro regeneraciones posteriores, durante el transcurso del proceso de carbonilación. Adecuadamente, la regeneración del catalizador se puede llevar a cabo de 1 a 5 veces durante el transcurso de un proceso de carbonilación. Cada regeneración puede ser llevada a cabo bajo las mismas o diferentes condiciones de regeneración. Adecuadamente, cuando se repite la regeneración, la primera regeneración puede ser llevada a cabo bajo una diferente temperatura del catalizador y/o presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular de aquella empleada en una regeneración posterior. Por ejemplo, se puede llevar a cabo una primera regeneración a una temperatura más baja que la de una regeneración posterior o se puede llevar a cabo una regeneración posterior con una presión parcial más alta del gas que contiene oxígeno molecular que la primera regeneración.

- 50 Alternativamente, se puede llevar a cabo la primera regeneración a la misma temperatura del catalizador y/o presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular que aquellas empleadas en una regeneración posterior. Por ejemplo, se puede llevar a cabo una regeneración posterior a una temperatura del catalizador más alta que aquella empleada en la primera o en una regeneración previa. Se puede llevar a cabo una regeneración posterior utilizando una presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular que aquella empleada en la primera o en una regeneración previa.

- 55 La regeneración se realiza *in situ* en la producción de al menos uno de entre acetato de metilo y ácido acético por medio de la carbonilación de un reactivo que puede ser carbonilado seleccionado de entre dimetil éter, carbonato de dimetilo y metanol.

- 5 Donde se utiliza dimetil éter o carbonato de dimetilo como el reactivo que puede ser carbonilado, el proceso de carbonilación se lleva a cabo pasando el dimetil éter o el carbonato de dimetilo, monóxido de carbono y, cuando se lo utiliza, hidrógeno, por ejemplo, a través de un lecho fijo o fluidizado de catalizador de mordenita mantenido a la temperatura requerida, por ejemplo en el rango de 150 a 350 °C, por ejemplo 250 a 350 °C. El proceso se lleva a cabo típicamente bajo condiciones sustancialmente anhidras, es decir menos de 2,5% en peso de agua en el dimetil éter o carbonato de dimetilo alimentados y con una presión total de reacción en el rango de 1 a 100 bar y una velocidad espacial por hora del gas en el rango de 500 a 40,000 h⁻¹.
- 10 Adecuadamente, en la carbonilación de dimetil éter utilizando mordenita ácida o una mordenita cargada de metal tal como un catalizador de mordenita cargado con cobre o con plata con una presión total de 70 bar, se puede llevar a cabo la regeneración del catalizador en una sola regeneración utilizando oxígeno y nitrógeno y en donde la presión parcial de oxígeno es inicialmente de 0,7 bar y es luego elevada a 1,4 bar. La regeneración de catalizador puede ser repetida, por ejemplo de 1 a 5 veces.
- 15 Donde se utiliza metanol como el reactivo que puede ser carbonilado, se lleva a cabo el proceso de carbonilación pasando metanol, monóxido de carbono y, cuando se lo utiliza, hidrógeno, por ejemplo, a través de un lecho fijo o fluidizado de catalizador de mordenita mantenido a la temperatura requerida, tal como en el rango de 250 a 400 °C, por ejemplo 275 a 350 °C. El proceso se lleva a cabo típicamente a una presión total de reacción de en el rango de 1 a 100 bar.
- 20 Si se realiza la reacción de carbonilación sustancialmente en ausencia de agua, se prefiere que el catalizador de mordenita sea secado antes de usarlo. Se puede secar la mordenita, por ejemplo por calentamiento a una temperatura de 400 a 500 °C.
- Adecuadamente, el catalizador de mordenita es activado inmediatamente antes de utilizarlo en la reacción de carbonilación por medio del calentamiento del catalizador de mordenita a temperatura elevada durante al menos una hora bajo flujo de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno o mezclas de los mismos.
- 25 El monóxido de carbono empleado en el proceso de carbonilación puede ser monóxido de carbono sustancialmente puro, por ejemplo, el monóxido de carbono típicamente suministrado por proveedores de gases industriales, o puede contener impurezas que no interfieran con la conversión del dimetil éter a acetato de metilo, tal como nitrógeno, helio, argón, metano y/o dióxido de carbono.
- 30 El proceso de carbonilación de la presente invención puede ser llevado a cabo en presencia de hidrógeno. De este modo, el monóxido de carbono alimentado puede contener hidrógeno. Mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono son producidas comercialmente por el reformado con vapor de hidrocarburos y por medio de la oxidación parcial de hidrocarburos. Tales mezclas son comúnmente denominadas como gas de síntesis. El gas de síntesis contiene principalmente monóxido de carbono e hidrógeno pero también puede contener pequeñas cantidades de dióxido de carbono. La relación molar de monóxido de carbono : hidrógeno puede estar en el rango de 1 : 3 a 15 : 1. La relación molar de monóxido de carbono con respecto al dimetil éter o al carbonato de dimetilo puede estar en el rango de 1 : 35 1 a 99 : 1. La relación molar de monóxido de carbono con respecto al metanol es adecuada en el rango de 1: 1 a 60 : 1.
- El proceso de carbonilación puede ser llevado a cabo como un proceso por tandas o como un proceso continuo, preferiblemente como un proceso continuo.
- 40 En las Figuras, la Figura 1 describe el STY para el producto acetato de metilo en g kg⁻¹ h⁻¹ versus el tiempo sobre una corriente para catalizadores de mordenita ácida y mordenita de Cu antes y después de 2 regeneraciones a 300°C.
- La Figura 2 describe la Selectividad para el producto acetato de metilo versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Cu antes y después de 2 regeneraciones a 300°C.
- 45 La Figura 3 describe la STY para el producto acetato de metilo en g kg⁻¹ h⁻¹ versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Cu y mordenita ácida antes y después de 2 regeneraciones a 250°C y una 3^{era} regeneración a 300°C.
- La Figura 4 describe la Selectividad para el producto acetato de metilo versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Cu antes y después de 2 regeneraciones a 250°C y una 3^{era} regeneración a 300°C.
- 50 La Figura 5 describe la STY para el producto acetato de metilo en g kg⁻¹ h⁻¹ versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Ag antes y después 4 regeneraciones at 250°C.
- La Figura 6 describe la Selectividad para el producto acetato de metilo versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Ag antes y después de 4 regeneraciones a 250°C.
- La Figura 7 describe la STY para el producto acetilos en g l⁻¹ h⁻¹ versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Cu antes y después de la regeneración a 250 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C.

La Figura 8 describe la Selectividad para el producto acetilos versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Cu antes y después de la regeneración a 250°C, 300 °C, 350 °C y 400 °C.

La Figura 9 describe la Selectividad para el producto acetilos versus el tiempo sobre una corriente para mordenita de Ag antes y después de la regeneración a 250°C, 300 °C, 350 °C y 400 °C.

- 5 La Figura 10 describe la Selectividad para el producto acetilos versus el tiempo sobre una corriente para mordenita ácida antes y después de la regeneración a 250°C, 300 °C y 400 °C.

A continuación se ilustra la invención con referencia a los siguientes Ejemplos.

Método general de reacción 1

- 10 La carbonilación de dimetil éter (DME) en presencia de un catalizador de la zeolita mordenita fue llevada a cabo en una unidad de un reactor de flujo a presión que consiste de 16 reactores idénticos del tipo descrito en WO 2005063372. Antes de la carga de una muestra del catalizador en el reactor, se colocó un lecho de aproximadamente 5 cm de esteatita de una fracción de tamiz de 100 - 350 μm en el respectivo soporte para la muestra de catalizador. Se colocó una zona de aproximadamente 5 cm de corindón de una fracción de tamiz de 125 - 160 μm sobre a parte superior del lecho de esteatita. Se colocó entonces una muestra de 0,625 g (aproximadamente 1 ml) con base en peso seco (determinada por medio de la pérdida por ignición de la muestra relevante medida por calentamiento de la muestra desde temperatura ambiente hasta 600°C con una tasa de incremento de aproximadamente 30°C por minuto) de un catalizador en la parte superior del lecho de corindón. Se cubrió la mezcla de catalizador por medio de un lecho de aproximadamente 5 cm de corindón de un tamaño de partícula de 125 - 160 μm . Se colocó una zona de aproximadamente 5 cm de esteatita de una fracción de tamiz de 100 - 350 μm en la parte superior del lecho de corindón. Cada zona fue compactada a través de golpes de o de vibración para obtener un lecho estable y una altura de partida definida de la zona del catalizador. La muestra de catalizador fue luego presurizada a la presión de reacción deseada de 70 bar con una mezcla 4/1 de CO/H₂ a una velocidad de flujo de 41/h. Se calentó luego el catalizador a 0,5°C/min a una temperatura sostenida de 220°C, donde fue mantenido durante un período de permanencia de 3 horas. Posteriormente se llevó la temperatura hasta 300°C a una tasa de 0,5°C/min, nuevamente seguido por un período de permanencia adicional de 3 horas. El gas alimentado fue luego conmutado a una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y DME con una proporción de CO/H₂/DME de 72/18/10 a una velocidad de flujo de 4 l/h, con el DME alimentado a razón de 0,38 l/h como vapor, para obtener una proporción de CO/H₂/DME en el total alimentado de 72/18/10 sobre una base molar. Además, se introdujo N₂ a una velocidad variable de 0 - 50 ml/min para igualar los cambios de presión entre las 16 salidas del reactor. Se pasó la corriente de salida de cada reactor de prueba a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactivos y los productos de carbonilación.

Preparación de mordenita de Cu(55)

- 35 Se pesó mordenita ácida (100,1 g) con una proporción de sílice a alúmina de 20 (anteriormente Su□d-Chemie) en un balón de fondo redondo de 1 litro con una barra de agitación. Se disolvieron 18,1 g de nitrato de cobre (II) hemipentahidrato (ACS al 98% grado reactivo) en una cantidad mínima de agua desionizada. Se añadió luego esta solución a la mordenita junto con suficiente agua desionizada (aproximadamente 150 mL) para producir una suspensión móvil. Se cubrió la parte superior del balón en forma suelta y se dejó el balón con agitación durante la noche. Se secó luego la zeolita a un vacío reducido utilizando un evaporador rotatorio antes de ser secada en un horno a 90°C durante 1 - 2 horas. Se calcinó luego la zeolita en un horno mufla (volumen del horno = 18 L) bajo una atmósfera estática de aire a 500°C durante 3 horas después de dos etapas de secado de 90°C durante 2 horas y 110°C durante 2 horas. Se compactó luego la zeolita (lotes de aproximadamente 0,75 g) con una fuerza de 10 toneladas en un juego de dados de 13 mm utilizando una prensa neumática, y se la molió y tamizó hasta una fracción de tamaño de partícula de 125 a 160 micrones. La zeolita (Mordenita de Cu(55)) tenía una carga de Cu de aproximadamente 55% en moles con relación al Al contenido en la mordenita.

- 45 Preparación de mordenita ácida

- 50 Se calcinó mordenita ácida con una proporción de sílice con respecto a la alúmina de 20 (anteriormente Su□d-Chemie) en un horno mufla (volumen del horno = 18 L) bajo una atmósfera estática de aire a 500°C durante 3 horas después de dos etapas de secado de 90°C durante 2 horas y 110°C durante 2 horas. Se compactó luego la zeolita (aproximadamente 0,75 g a la vez) con una fuerza de 10 toneladas en un juego de dados de 13 mm utilizando una prensa neumática, y se la compactó y tamizó hasta una fracción de tamaño de partícula de 125 a 160 micrones.

Ejemplos 1 y 2

- 55 El aparato y método descritos en el Método general de reacción 1 anterior fueron utilizados para preparar acetato de metilo por medio de la carbonilación de dimetil éter en presencia del catalizador de mordenita de Cu (Ejemplo 1) y del catalizador de mordenita ácida (Ejemplo 2). En los Ejemplos 1 y 2 se le permitió a la reacción continuar durante 98 horas bajo condiciones de 300°C, 70 bar, una velocidad espacial por hora del gas (GHSV) de 4000 h⁻¹ y con una proporción de CO/H₂/DME en la alimentación total de 72/18/10 sobre una base molar. Después de 98 horas cada

catalizador fue sometido a una primera regeneración de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Después de 98 horas de tiempo de reacción total se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME con N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Los catalizadores fueron luego tratados a 300°C y 70 bar de presión total con una corriente de gas que contiene 1% en volumen de O₂ (0,7 bar) y 99% en volumen de N₂ durante 8 horas a una GHSV de 4000 h⁻¹. Después de eso se incrementó el contenido de oxígeno en la corriente de gas hasta 2% en volumen (1,4 bar) (con 98% en volumen de N₂) y los catalizadores fueron tratados durante 10 horas adicionales con una presión total de 70 bar y 300°C.

Después de la primera regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂. La reacción de carbonilación del DMA fue luego reiniciada bajo condiciones de 300°C, 70 bar de presión total, una GHSV de 4000 h⁻¹ con una proporción de materia prima de CO/H₂/DME de 72/18/10. Luego se permitió que la reacción continuara durante 53 horas más (172 horas totales) y la alimentación de CO/H₂/DME fue conmutada a N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. El catalizador fue sometido luego a una segunda regeneración utilizando el mismo procedimiento que en la primera regeneración.

Después de la segunda regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂. La reacción de carbonilación del DMA fue luego reiniciada bajo condiciones de 300°C, 70 bar de presión total, una GHSV de 4000 h⁻¹ con una proporción de materia prima de CO/H₂/DME de 72/18/10. Luego se permitió que la reacción continuara durante 64 horas más.

Los resultados para los Ejemplos 1 y 2 se dan en las Figuras 1 y 2. La Figura 1 muestra la actividad de carbonilación inicial del catalizador de Mordenita ácida que es totalmente restablecida después del tratamiento con 1% en volumen (0,7 bar) y 2% en volumen (1,4 bar) de O₂ a 300°C. La Figura 1 también muestra la actividad de carbonilación inicial del catalizador de Mordenita de Cu(55) ser restaurado en gran parte después del tratamiento con 1 y 2% en volumen. El % de O₂ a 300°C. Además, después del período de iniciación cuando la alimentación de DME sea introducida primero al reactor de carbonilación, la Figura 2 muestra la selectividad inicial del catalizador de mordenita de Cu(55) por MeOAc (con base en la DME convertida) para ser restablecida a su nivel original después de regeneración del catalizador con 1 y 2% en volumen (0,7 y 1,4 bar respectivamente) de O₂ a 300°C.

Ejemplos 3 y 4

Se utilizaron una mordenita de Cu(55) y una mordenita ácida preparadas como se describió anteriormente como el catalizador en los Ejemplos 3 y 4 respectivamente. Cada catalizador fue utilizado en la carbonilación de dimetil éter para preparar acetato de metilo por medio del procedimiento descrito en el Método general de reacción 1 excepto porque el gas de monóxido de carbono, hidrógeno, dimetil éter alimentados tenían una relación molar de 76/19/5 y una velocidad de flujo de 4 l/h, con una velocidad de flujo del dimetil éter de 0,196 l/h (como vapor) para obtener una relación de CO/H₂/DME en la alimentación total de 76/19/5 sobre una base molar. Se permitió que la reacción continuara durante 123 horas bajo condiciones de 300°C, una presión total de 70 bar, una GHSV de 4000 h⁻¹ y una relación de CO/H₂/DME en la alimentación total de 76/19/5 sobre una base molar. Después de 129 horas de tiempo total de reacción, se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME por N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Después de purgar con N₂ cayó la temperatura de los reactores hasta 250°C y se sometió cada catalizador a una primera regeneración de la siguiente manera:

Se regeneraron los catalizadores a 250°C y una presión total de 70 bar con una corriente de gas que contenía 1% en volumen (0,7 bar) de O₂ y 99% en volumen de N₂ durante 13,5 horas a una GHSV de 4000 h⁻¹. Se incrementó luego el contenido de O₂ en la corriente de gas hasta 2% en volumen (1,4 bar) (con 98% en volumen de N₂) y se trataron los catalizadores durante 4 horas más a una presión total de 70 bar y 250°C.

Después de la primera regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂ y luego se calentó a razón de 3°C /min hasta 300°C. Luego se reinició la reacción de carbonilación bajo condiciones de 300°C, una presión total de 70 bar y una GHSV de 4000 h⁻¹ con una relación molar de CO/H₂/DME de 76/19/5. Se permitió que continuara la reacción durante 48 horas más (197 horas en total), después de lo cual, se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME por N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Después de purgar con N₂ cayó la temperatura de los reactores hasta 250°C y se regeneraron los catalizadores durante un segundo período de tiempo repitiendo el procedimiento empleado en la primera regeneración.

Después de la segunda regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂ y luego se calentó a razón de 3°C /min hasta 300°C. Se reinició la reacción de carbonilación bajo condiciones de 300°C, 70 bar, una GHSV de 4000 h⁻¹ con una relación molar de CO/H₂/DME de 76/19/5. Se permitió que continuara la reacción durante 69 horas más (tiempo de reacción total 287 horas) después de lo cual, se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME por N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Después de purgar con N₂ cayó la temperatura de los reactores hasta 250°C. Se regeneraron los catalizadores una tercera vez tratando los catalizadores a 300°C y una presión total de 70 bar con una corriente de gas que contenía 1% en volumen de O₂ y 99% en volumen de N₂ durante 13,5 horas a una GHSV de 4000 h⁻¹. Se incrementó luego el contenido de O₂ en la corriente de gas hasta 2% en volumen (98% en volumen de N₂) y se trataron los catalizadores durante 4 horas más a una presión total de 70 bar, una GHSV de 4000 h⁻¹ y 250°C. Se calentaron luego los reactores a razón de 3°C /min hasta 300°C, y se

trataron los catalizadores durante 6 horas más con un gas que contenía 2% en vol de O₂ y 98% en vol de N₂ a una GHSV de 4000 h⁻¹. Después de la tercera regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂. Se reinició la reacción de carbonilación reacción bajo condiciones de 300°C, una presión total de 70 bar, una GHSV de 4000 h⁻¹ con una relación molar de CO/H₂/DME de 76/19/5. Se permitió que continuara la reacción durante 46 horas más.

Los resultados para los Ejemplos 3 y 4 se dan en la Figura 3 y la Figura 4. La Figura 3 muestra la actividad inicial de carbonilación de la Mordenita de Cu(55) que es completamente restablecida después de 2 regeneraciones del catalizador con 1 y 2% en volumen de O₂ a 250°C. Los datos de actividad del catalizador después de la regeneración 3 mostrados en la Figura 3 también ilustran que después del primer tratamiento los catalizadores de Mordenita ácida con O₂ a 250°C es benéfico tratar adicionalmente el catalizador con O₂ a 300°C. La Figura 4 muestra que la selectividad de los catalizadores después de cada regeneración se mejora comparado con la selectividad inmediatamente antes de la regeneración.

Ejemplo 5

Preparación de mordenita de Ag(55)

Se pesó mordenita de NH₄ (25,05 g) con una relación de sílice con respecto a la alúmina de 20 (anteriormente Zeolyst) en un balón de fondo redondo de 250 mL con una barra de agitación. Se disolvieron 3,2726 g de nitrato de plata (I) en una cantidad mínima de agua desionizada. Se añadió luego esta solución a la mordenita junto con suficiente agua desionizada (aproximadamente 150 mL) para producir una suspensión móvil. Se cubrió la parte superior del balón en forma suelta y se dejó el balón con agitación durante la noche. Se secó luego la zeolita a un vacío reducido utilizando un evaporador rotatorio antes de ser secada en un horno a 90°C durante 1 - 2 horas. Se calcinó luego la zeolita en un horno mufla (volumen del horno = 18 L) bajo una atmósfera estática de aire a 500°C durante 3 horas después de dos etapas de secado de 90°C durante 2 horas y 110°C durante 2 horas. Se compactó luego la zeolita (lotes de aproximadamente 0,75 g) con una fuerza de 10 toneladas en un juego de dados de 13 mm utilizando una prensa neumática, y se la molió y tamizó hasta una fracción de tamaño de partícula de 125 a 160 micrones. La zeolita (MOR de Ag(55)) tenía una carga de Ag de aproximadamente 55% en moles con relación al Al contenido en la mordenita. El análisis espectroscópico por ICP mostró que el catalizador de mordenita contenía 8,2% de Ag y 3,6% de Al sobre una base de % en peso, equivalente a una carga de Ag de 57% en moles con relación al Al.

Se utilizó mordenita de Ag como la preparada anteriormente como el catalizador en la carbonilación de dimetil éter para preparar acetato de metilo. Se utilizó el método y aparato descritos en el Método general de reacción 1. Se le permitió a la reacción continuar durante 97 horas bajo condiciones de 300°C, una presión total de 70 bar, una GHSV del gas de 4000 h⁻¹ y con una proporción de CO/H₂/DME en la alimentación total de 72/18/10. Después de 97 horas se sometió el catalizador a una primera regeneración de la siguiente forma:

Después de 97 horas de tiempo de reacción total se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME por N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Después de purgar con N₂ cayó la temperatura de los reactores a 250°C. Los catalizadores fueron luego tratados a 250°C y una presión total de 70 bar con una corriente de gas que contiene 1% en volumen de O₂ y 99% en volumen de N₂ durante 13,5 horas a una GHSV de 4000 h⁻¹. Después de eso se incrementó el contenido de O₂ en la corriente de gas hasta 2% en volumen (98% en volumen de N₂) y los catalizadores fueron tratados durante 4 horas adicionales con una presión total de 70 bar y 250°C.

Después de la primera regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂ y luego calentados a razón de 3°C /min hasta 300°C. Se reinició la reacción de carbonilación bajo condiciones de 300°C, una presión total de 70 bar y una GHSV de 4000 h⁻¹ con una relación molar de CO/H₂/DME de 72/18/10. Se permitió que continuara la reacción durante 50 horas más (171 horas de tiempo de reacción total), después de lo cual, se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME por N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Después de purgar con N₂ cayó la temperatura de los reactores hasta 250°C y se sometieron los catalizadores a una segunda regeneración repitiendo el método de la primera regeneración.

Después de la segunda regeneración se purgaron nuevamente los reactores durante 30 minutos con N₂, y luego se calentó a razón de 3°C /min hasta 300°C. Se reinició la reacción de carbonilación bajo condiciones de 300°C, 70 bar, una GHSV de 4000 h⁻¹ con una relación molar de CO/H₂/DME de 72/18/10. Se permitió que continuara la reacción durante 71 horas más (para un total de 265 horas de tiempo de reacción total), después de lo cual, se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME por N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Después de purgar con N₂ cayó la temperatura de los reactores hasta 250°C. Se regeneró el catalizador una tercera vez repitiendo el método de la primera regeneración.

Después de la tercera regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂, y luego se calentó a razón de 3°C /min hasta 300°C. Se reinició la reacción de carbonilación bajo condiciones de 300°C, 70 bar, una GHSV de 4000 h⁻¹ con una relación molar de CO/H₂/DME de 72/18/10. Se permitió que continuara la reacción durante 48 horas más (para un total de 339 horas de tiempo de reacción total), después de lo cual, se conmutó la alimentación de CO/H₂/DME por N₂ y se purgaron los reactores durante 30 minutos. Después de purgar con N₂ cayó la

temperatura de los reactores hasta 250°C y se regeneró el catalizador por una cuarta vez repitiendo el método de la primera regeneración.

Después de la tercera regeneración se purgaron los reactores durante 30 minutos con N₂, y luego se calentó a razón de 3°C/min hasta 300°C. Se reinició la reacción de carbonilación bajo condiciones de 300°C, 70 bar, una GHSV de 4000 h⁻¹ con una relación molar de CO/H₂/DME de 72/18/10. Se permitió que continuara la reacción durante 69 horas más.

Los resultados para el Ejemplo 5 se dan en las Figuras 5 y 6. La Figura 5 muestra que la actividad inicial de carbonilación del catalizador de Mordenita de Ag(55) es sustancialmente restablecida después de primera regeneraciones del catalizador con 1 y 2% en volumen de O₂ a 250°C. La Figura 6 muestra que la selectividad del catalizador después de cada regeneración se mantiene en o por encima de la selectividad lograda inmediatamente antes de cada regeneración.

Ejemplo 6

Preparación de Mordenita de Cu(55)

Se pesaron mordenita ácida (80 g) con una proporción de sílice a alúmina de 20 (anteriormente Sud-Chemie) y 14,29 g de nitrato de cobre (II) hemipentahidrato (ACS al 98% grado reactivo) en un balón de fondo redondo de 500 mL con una barra de agitación. Se añadió suficiente agua desionizada (aproximadamente 150 mL) al balón para obtener una suspensión espesa. Se cubrió la parte superior del balón en forma suelta y se dejó el balón con agitación durante la noche. Se secó luego la zeolita a un vacío reducido utilizando un evaporador rotatorio antes de ser secada en un horno a 90°C durante 1 hora. Se calcinó luego la zeolita en un horno mufla (volumen del horno = 18 L) bajo una atmósfera estática de aire. Se incrementó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 90°C con una tasa de incremento de aproximadamente 3°C/min y luego se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se incrementó luego la temperatura a 110°C con una tasa de incremento de aproximadamente 1°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas antes de incrementarla finalmente hasta una temperatura de 500°C con una tasa de incremento de 3°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. Se compactó luego la zeolita con una fuerza de 12 toneladas en un juego de dados de 33 mm utilizando una prensa Specac, y luego se la molió y tamizó hasta una fracción de tamaño de partícula de 212 a 335 micrones. La mordenita de Cu tenía una carga de Cu de 55% en moles con relación a la cantidad de Al contenida en la zeolita.

Preparación de Mordenita de Ag (55)

Se preparó mordenita de Ag por medio del procedimiento descrito anteriormente para la preparación de mordenita de Cu excepto por que se reemplazó el nitrato de cobre (II) por 10,47 g de nitrato de plata (ACS al 99% grado reactivo). La mordenita de Ag así preparada tenía una carga de Ag de 55% en moles de la cantidad de Al contenida en la mordenita.

Preparación de mordenita ácida

La mordenita ácida (80 g) con una proporción de sílice con respecto a alúmina de 20 (anteriormente Sud Chemie) fue calcinada, compactada, molida y tamizada de acuerdo con los procedimientos descritos en la preparación anterior de mordenita de Cu.

Reacción de carbonilación

Se utilizó cada uno de los catalizadores, mordenita de Cu, mordenita de Ag y mordenita ácida para catalizar la carbonilación de dimetil éter a acetato de metilo utilizando el siguiente aparato y procedimiento. La reacción de carbonilación fue llevada a cabo en una unidad del reactor de flujo de presión que consiste de 60 reactores tubulares idénticos de corriente en el mismo sentido isotérmicos paralelos del tipo descrito, por ejemplo, en W02006107187. Se dispusieron los reactores en 4 bloques de 15 reactores, teniendo cada bloque un control independiente de temperatura. Dentro de cada tubo se colocaron 50 microlitros de catalizador (diseñado para producir una GHSV de 4000 h⁻¹) sobre un sinterizado metálico que tiene un tamaño de poro de 20 micrómetros. Las muestras de catalizador fueron calentadas con una tasa de incremento de 5°C/min hasta 100 °C a presión atmosférica bajo 98,6% en moles de nitrógeno y 1,4% en moles de helio a una velocidad de flujo de 3,4 mL/min, y mantenidas a esta temperatura durante 1 hora. Se presurizó luego el reactor a 70 bar con una mezcla de gas que contenía 98,6% en moles de nitrógeno y 1,4% en moles de helio y se mantuvo el sistema en esta condición durante 1 hora. El gas alimentado fue luego cambiado de una mezcla de nitrógeno y helio por una mezcla que contenía 63,1% en moles de monóxido de carbono, 15,8% en moles de hidrógeno, 19,7% en moles de nitrógeno y 1,4% en moles de helio con una velocidad de flujo del gas de 3,4 mL/min, y se calentaron los reactores con una tasa de incremento de 3°C/min hasta una temperatura de 300 °C. Se mantuvo luego el sistema en esta condición durante 3 horas. En este momento se considera completa la activación del catalizador, y se cambió el gas alimentado por una mezcla que contenía 63,1% en moles de monóxido de carbono, 15,8% en moles de hidrógeno, 14,8% en moles de nitrógeno, 1,4% en moles de helio y 4,9% en moles de dimetil éter con una velocidad de flujo de gas de 3,4 ml/min. Se permitió que la reacción continuara durante 161,2 horas en cuya etapa se cambió el gas alimentado por una mezcla que contenía 98,6 moles

de nitrógeno y 1,4% en moles de helio con una velocidad de flujo de gas de 3,4 ml/min, y se permitió que todos los reactores se enfriaran hasta 100°C. El sistema fue mantenido bajo estas condiciones durante 30 minutos y luego se llevó a cabo la regeneración de los catalizadores bajo las condiciones mostradas en la siguiente tabla. En todos los casos el flujo de gas era de 3,4 ml/min a una presión de 70 barg.

% en moles de nitrógeno	% en moles de aire*	% en moles de helio	Bloque 1 en grados C	Bloque 2 en grados C	Bloque 3 en grados C	Bloque 4 en grados C	Tiempo en horas
78,9	19,7	1,4	250	300	350	400	5,8
59,2	39,4	1,4	250	300	350	400	5,8
19,7	78,9	1,4	250	300	350	400	5,8

*Aire = 20,95 % en moles oxígeno, 78,05 % en moles nitrógeno y 1% en moles de otros gases, en su mayoría argón.

5

Una vez completado, el gas alimentado fue cambiado por una mezcla que contenía 98,6% en moles de nitrógeno y 1,4% en moles de helio y se permitió que se enfriaran los reactores hasta 100°C. Se mantuvo el sistema en esta condición durante 30 minutos antes de que los reactores fueran calentados a 300°C y se cambió el gas alimentado por una mezcla que contenía 63,1% en moles de monóxido de carbono, 15,8% en moles de hidrógeno, 19,7% en moles de nitrógeno y 1,4% en moles de helio con una velocidad de flujo de gas de 3,4 mL/ min. El sistema fue mantenido en esta condición durante 3 horas antes de restablecer la reacción de carbonilación cambiando la alimentación de gas por una mezcla que contenía 63,1% en moles de monóxido de carbono, 15,8% en moles de hidrógeno, 14,8% en moles de nitrógeno, 1,4% en moles de helio y 4,9% en moles de dimetil éter. La corriente de salida del reactor fue pasada a dos cromatógrafos de gases. Uno de estos era un GC micro Varian 4900 con tres columnas (Tamiz molecular 5A, Porapak® Q, y CP-Wax-52) cada una equipada con un detector de conductividad térmica. El otro era un GC Interscience Trace con dos columnas (CP-Sil 5 y CP-Wax 52) cada una equipada con un detector de ionización de llama. El STY para los productos Acetilos (g/l/h) es mostrado en la Fig. 7 y la Selectividad para los productos Acetilos es mostrada en las Figs. 8 a 10. La Selectividad se define como la selectividad molar de la reacción del grupo metoxi en el dimetil éter (DME) alimentado para los productos ácido acético (AcOH) y acetato de metilo (MeOAc).

10

15

20

$$\text{Selectividad} = ([\text{MeOAc}]_{\text{sale}} + [\text{AcOH}]_{\text{sale}}) / ([\text{DME}]_{\text{entra}} - [\text{DME}]_{\text{sale}} - 0,5 * [\text{MeOH}]_{\text{sale}} - 0,5 * [\text{MeOAc}]_{\text{sale}}) * 100$$

$$[\text{MeOH}]_{\text{sale}} - 0,5 * [\text{MeOAc}]_{\text{sale}} * 100$$

La Fig. 7 muestra que la actividad del catalizador de mordenita de Cu es restablecida después de la regeneración.

25

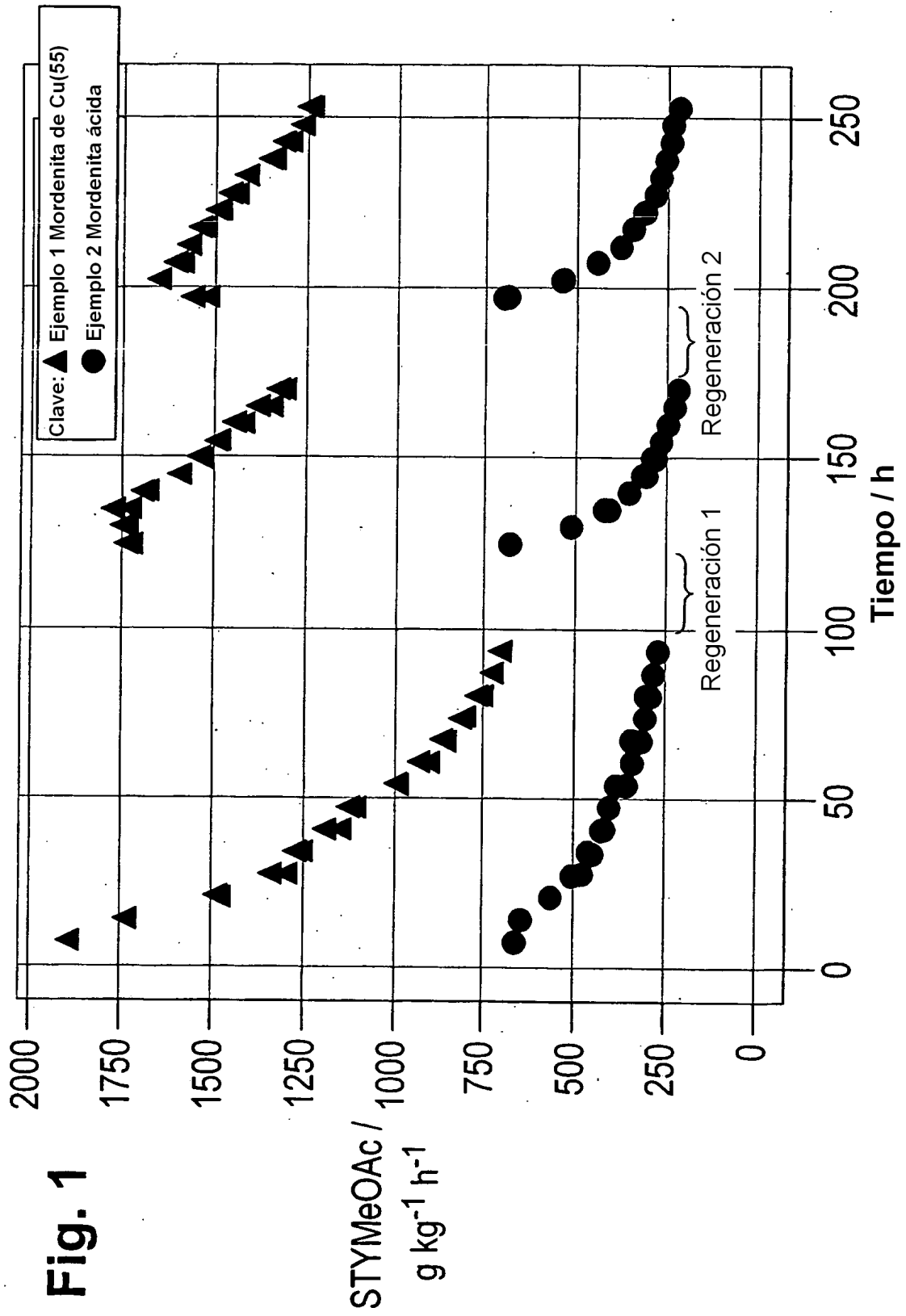
La Fig. 8 muestra que poco después de la regeneración a 250 y 300 °C la selectividad del catalizador de mordenita de Cu ha sido sustancialmente restablecida a la selectividad lograda inmediatamente antes de la regeneración. En comparación la selectividad de la mordenita de Cu regenerada a 350 y 400 °C se ha reducido dramáticamente, y aunque se recupera la selectividad del catalizador regenerado a 350°C aún no está dentro del 10% de la selectividad del catalizador antes del tratamiento de regeneración después de 60 horas de operación.

30

La Fig. 9 muestra que la regeneración a 350 °C y 400 °C afecta adversamente la selectividad del catalizador de mordenita de Ag y la Fig. 10 muestra que la regeneración a 400 °C afecta adversamente la selectividad del catalizador de mordenita ácida.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de al menos uno entre acetato de metilo y ácido acético por medio de la carbonilación en un reactor de un reactivo que puede ser carbonilado seleccionado de entre metanol, dimetil éter y carbonato de dimetilo con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de la zeolita mordenita en cuyo proceso se regenera el catalizador *in situ* poniendo en contacto al catalizador con un gas de regeneración que comprende un gas que contiene oxígeno molecular y un diluyente inerte a una presión total en el rango de 1 a 100 bar y en donde la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular es tal que la temperatura del catalizador se mantiene dentro del rango de 225 a 325 °C.
2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 en el cual se regenera el catalizador en una primera regeneración y en al menos una regeneración posterior.
3. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 2 en donde se regenera el catalizador en una primera regeneración y hasta en cuatro regeneraciones sucesivas.
4. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 2 o la reivindicación 3 en donde al menos se lleva a cabo una regeneración posterior a una diferente temperatura del catalizador y/o una diferente presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular con respecto a la primera regeneración y de tal manera que la temperatura del catalizador se mantiene dentro del rango de 225 a 325 °C.
5. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 en donde durante el transcurso de una regeneración al menos uno entre la temperatura del catalizador y la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular se ajusta y de tal manera que la temperatura del catalizador se mantiene dentro del rango de 225 a 325 °C.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde el gas que contiene oxígeno molecular es seleccionado de entre oxígeno molecular y aire.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde el gas que contiene oxígeno molecular está presente en el gas de regeneración en una concentración en el rango de 0,1 a 25% en moles con base en el total de la concentración del gas que contiene oxígeno molecular y la concentración del diluyente inerte.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el diluyente inerte se selecciona de entre nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono y mezclas de los mismos.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde se lleva a cabo la regeneración a una presión total en el rango de 1 a 80 bar.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde la presión parcial del gas que contiene oxígeno molecular está en el rango de 0,05 a 2 bar.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en donde el gas de regeneración tiene una velocidad espacial por hora del gas en el rango de 500 a 10.000 h⁻¹.
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde el catalizado está conectado con el gas de regeneración durante un período de tiempo en el rango de 1 a 100 horas.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde el catalizador es mordenita en forma ácida (forma H) o está cargada con uno o más metales seleccionados de entre cobre, plata, oro, níquel, iridio, rodio, platino, paladio y cobalto.
14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en donde el catalizador se regenera *in situ* utilizando las siguientes etapas:
- (i) cesar el contacto del catalizador con el reactivo que puede ser carbonilado, monóxido de carbono e hidrógeno;
- (ii) purgar el reactor con un gas inerte;
- (iii) regenerar el catalizador con el gas de regeneración para remover depósitos de hidrocarburo del catalizador;
- (iv) terminar la regeneración; y
- (v) reanudar el contacto del catalizador con el reactivo que puede ser carbonilado, monóxido de carbono e hidrógeno.
15. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 14 en donde antes de la etapa (v) se purga el reactor con un gas inerte.



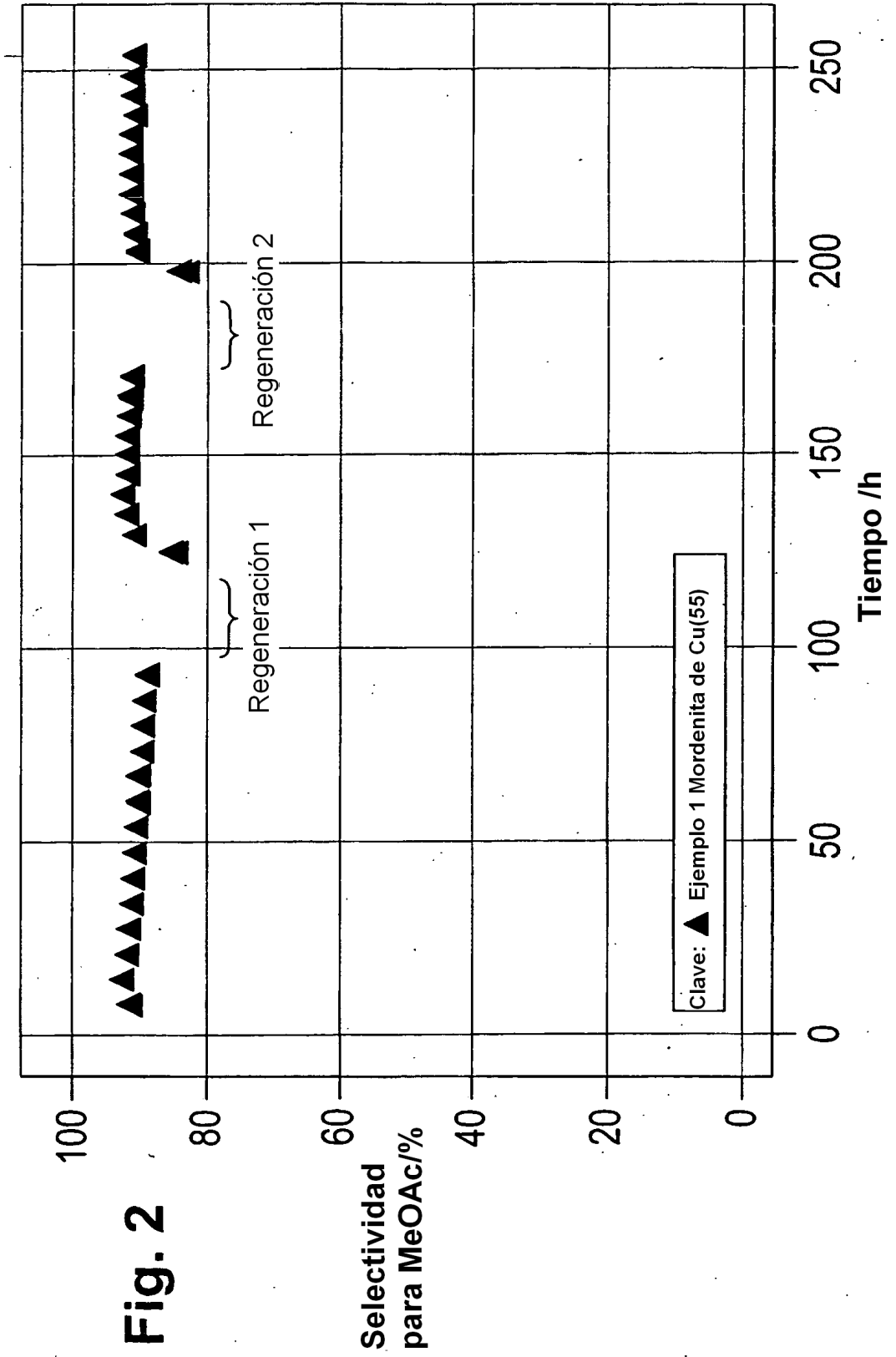
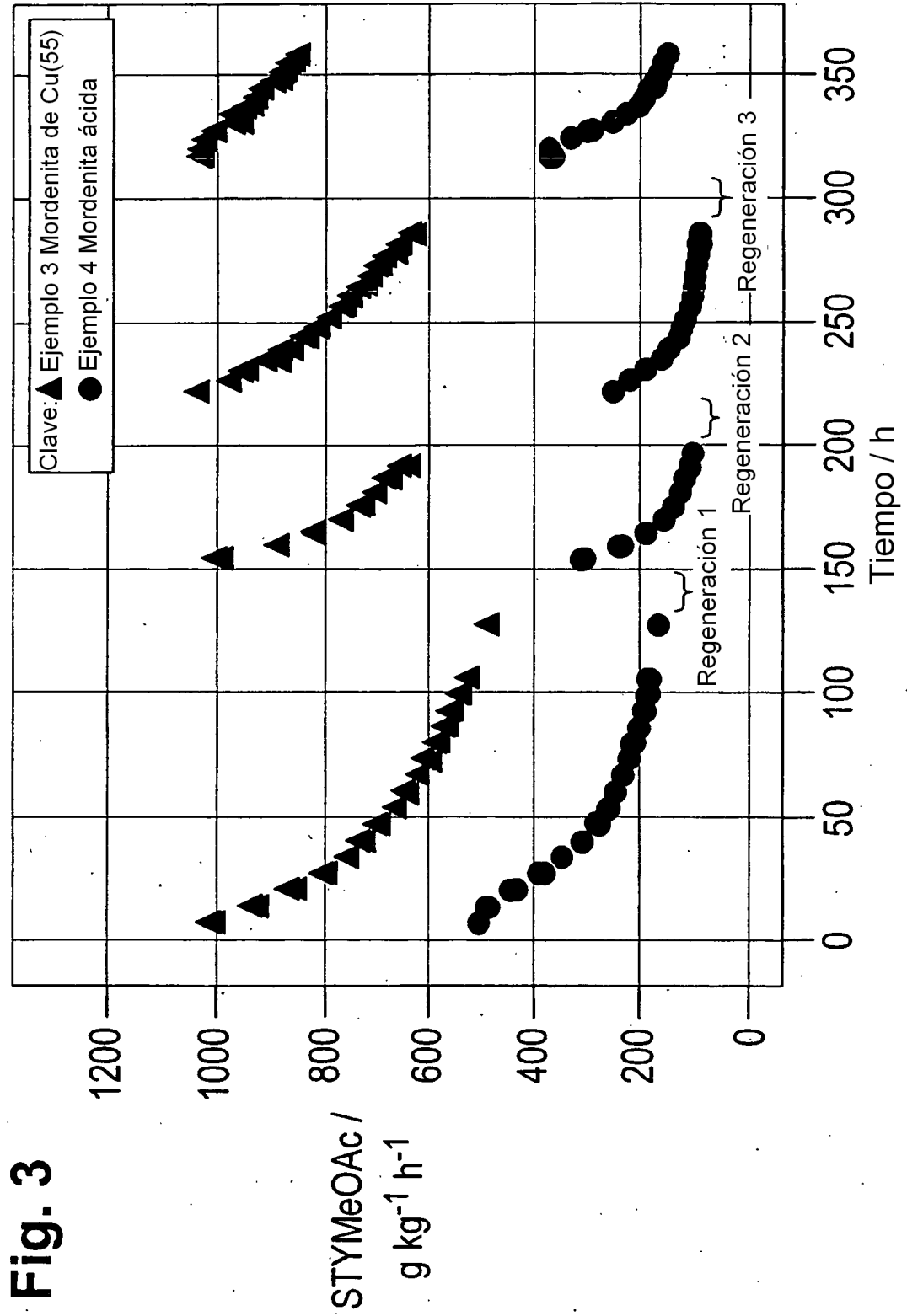
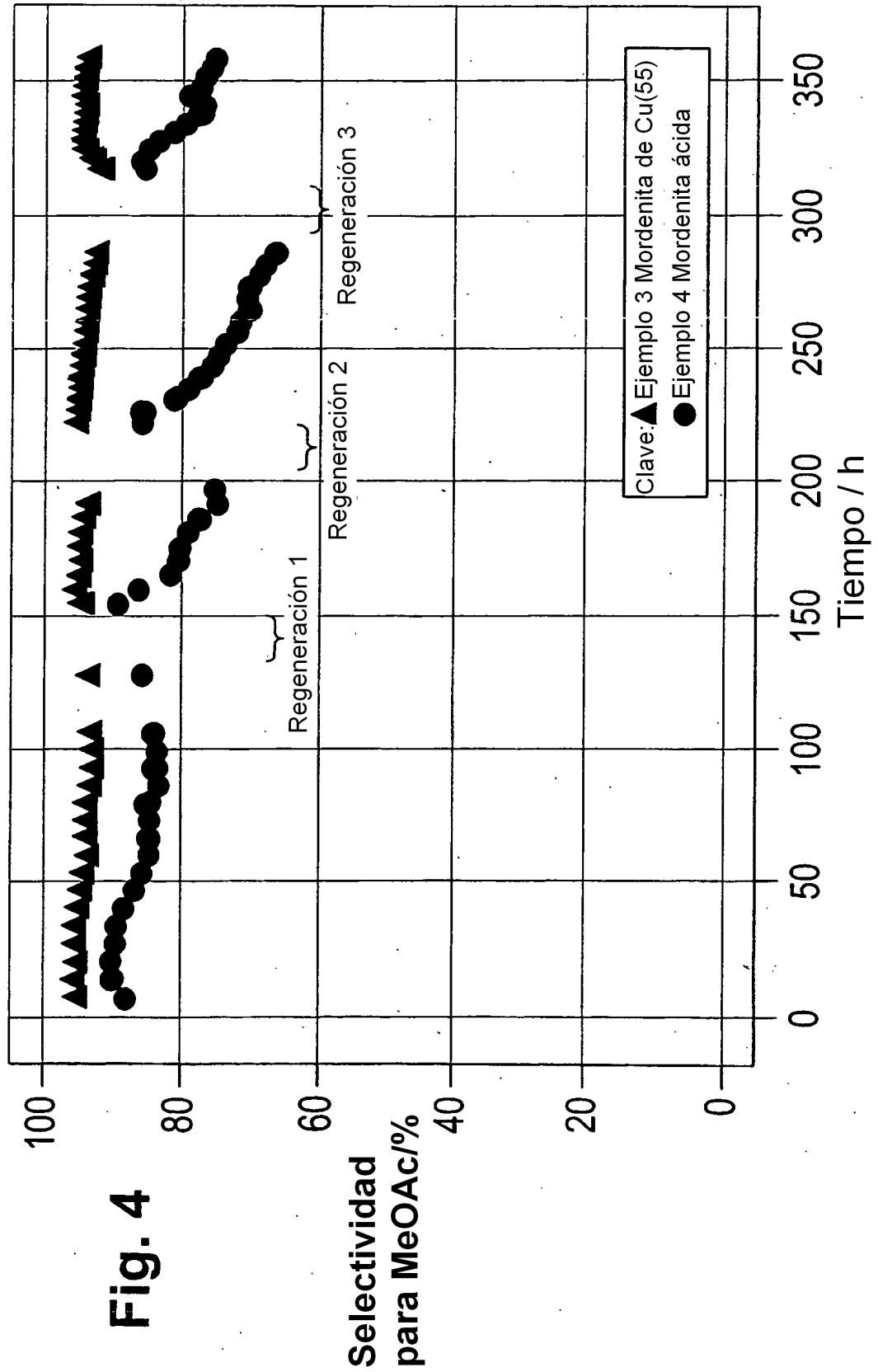


Fig. 2





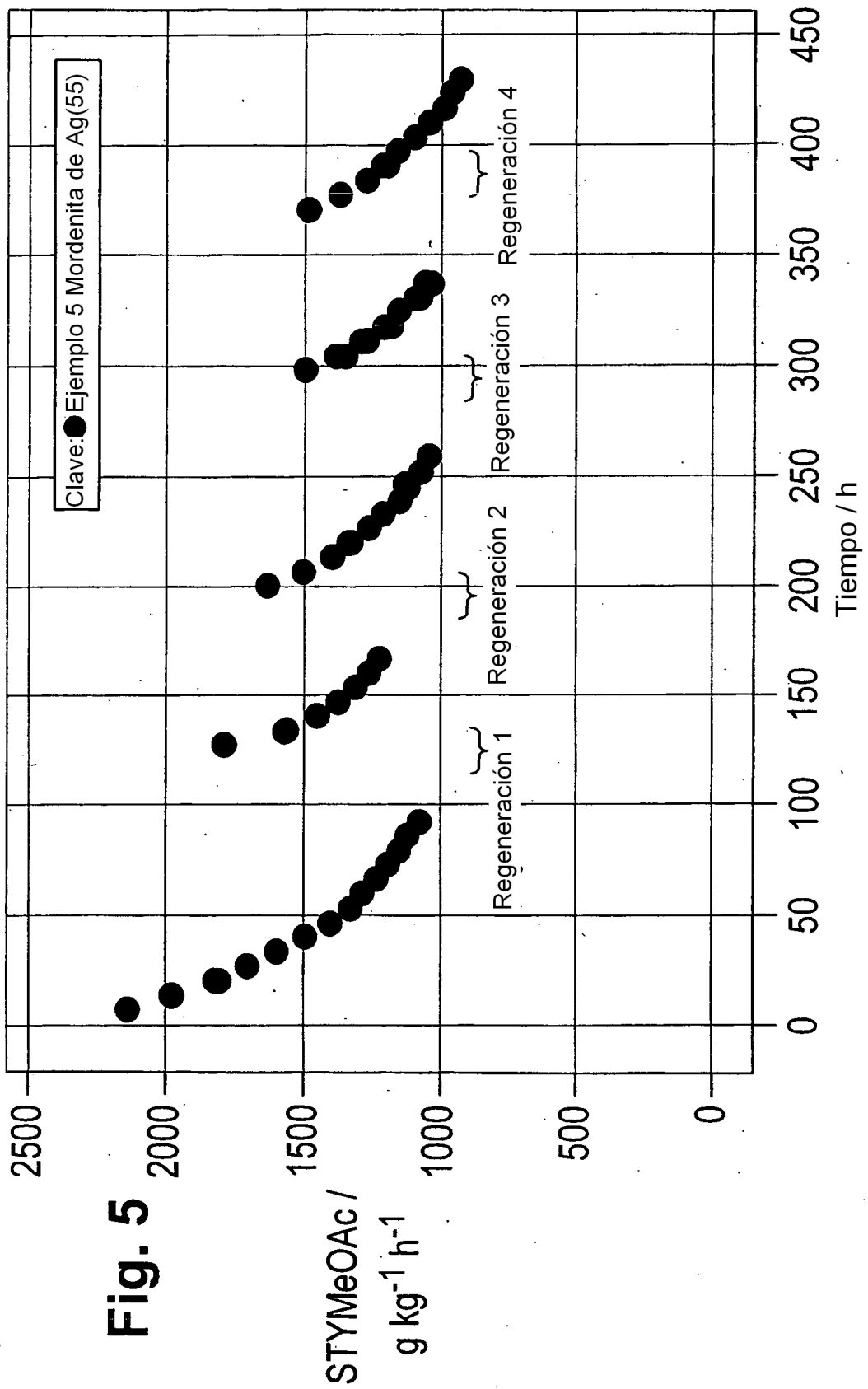


Fig. 5

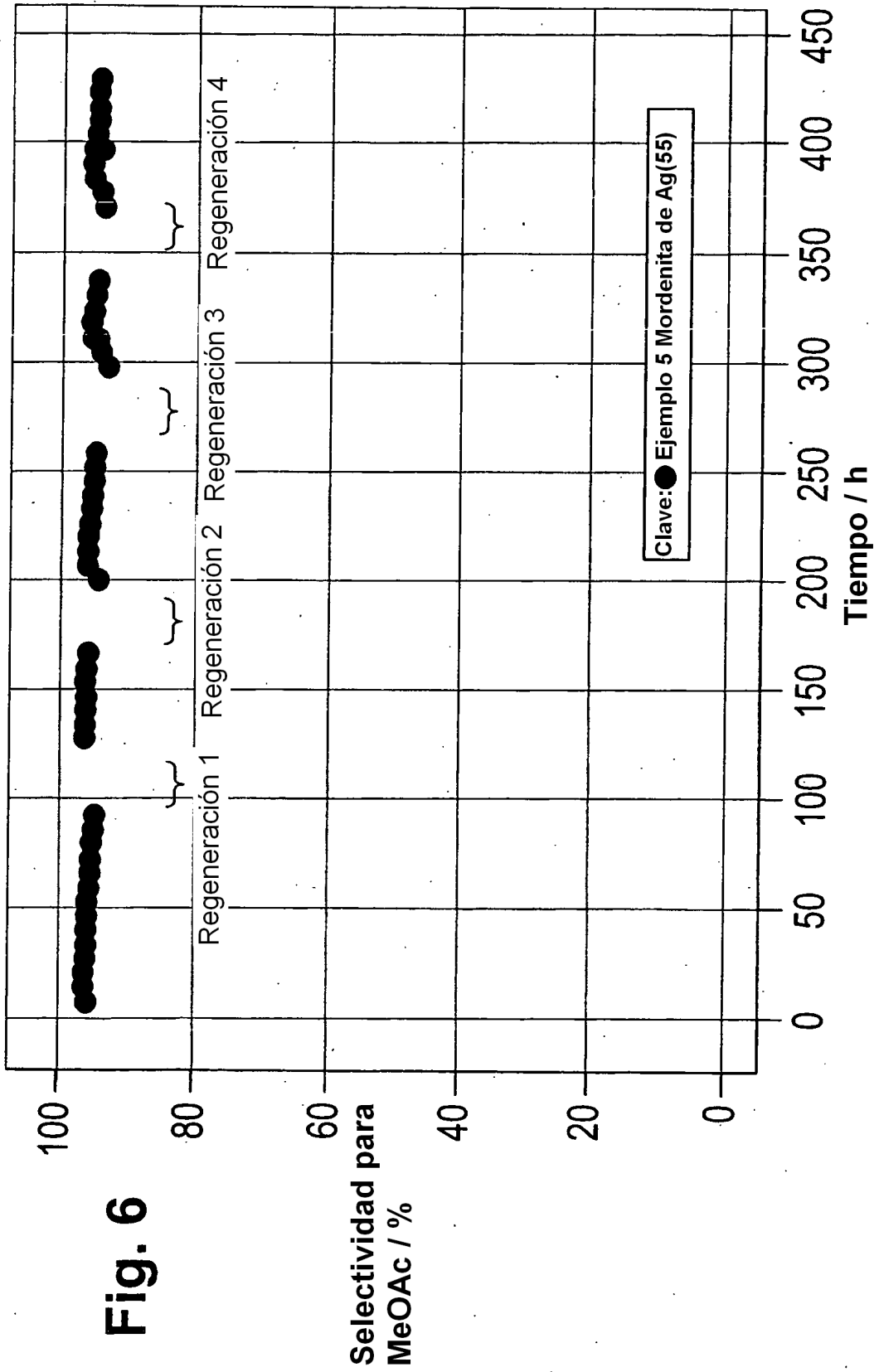


Fig. 7

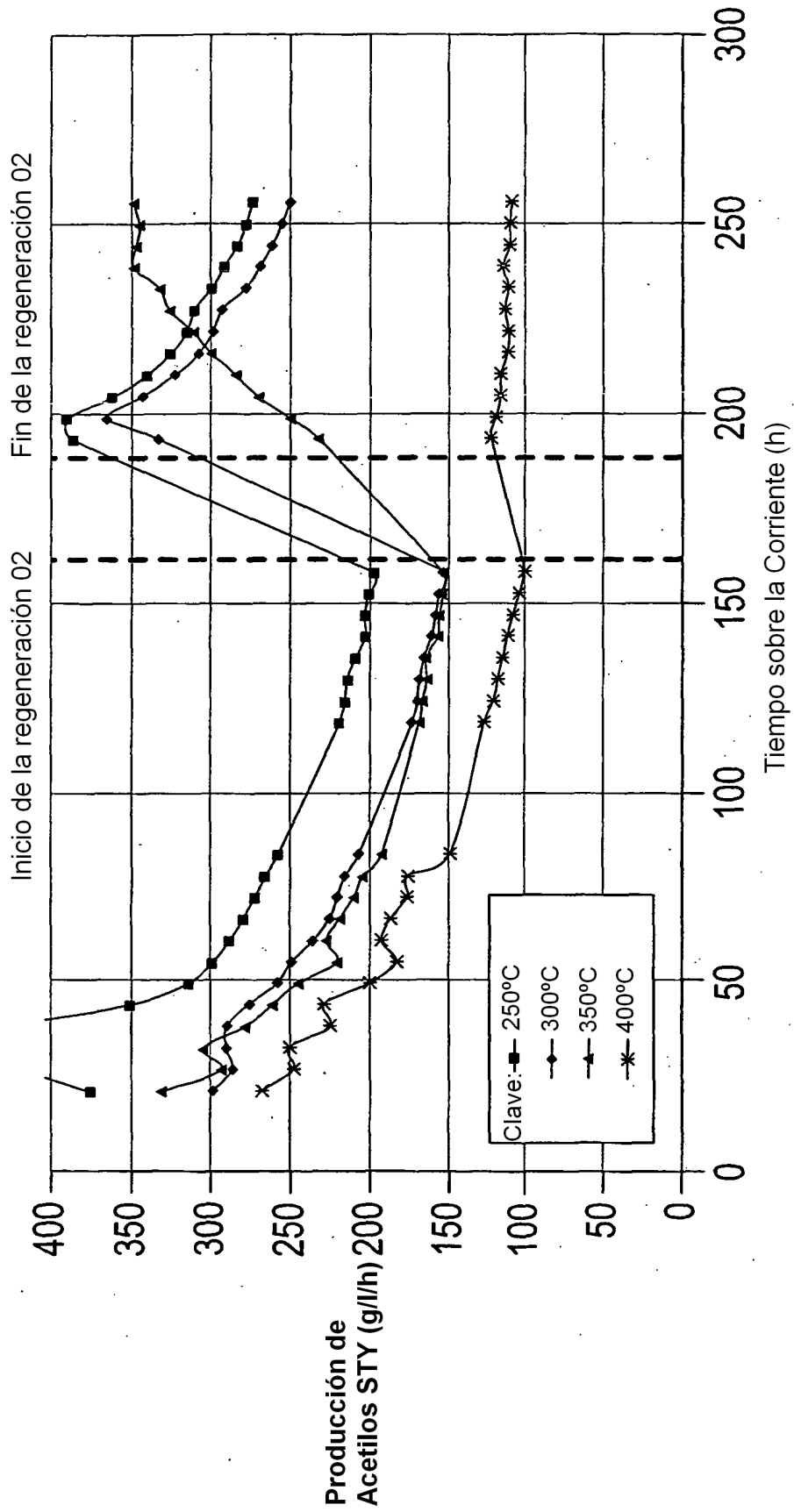


Fig. 8

Catalizador MOR de CU(55)

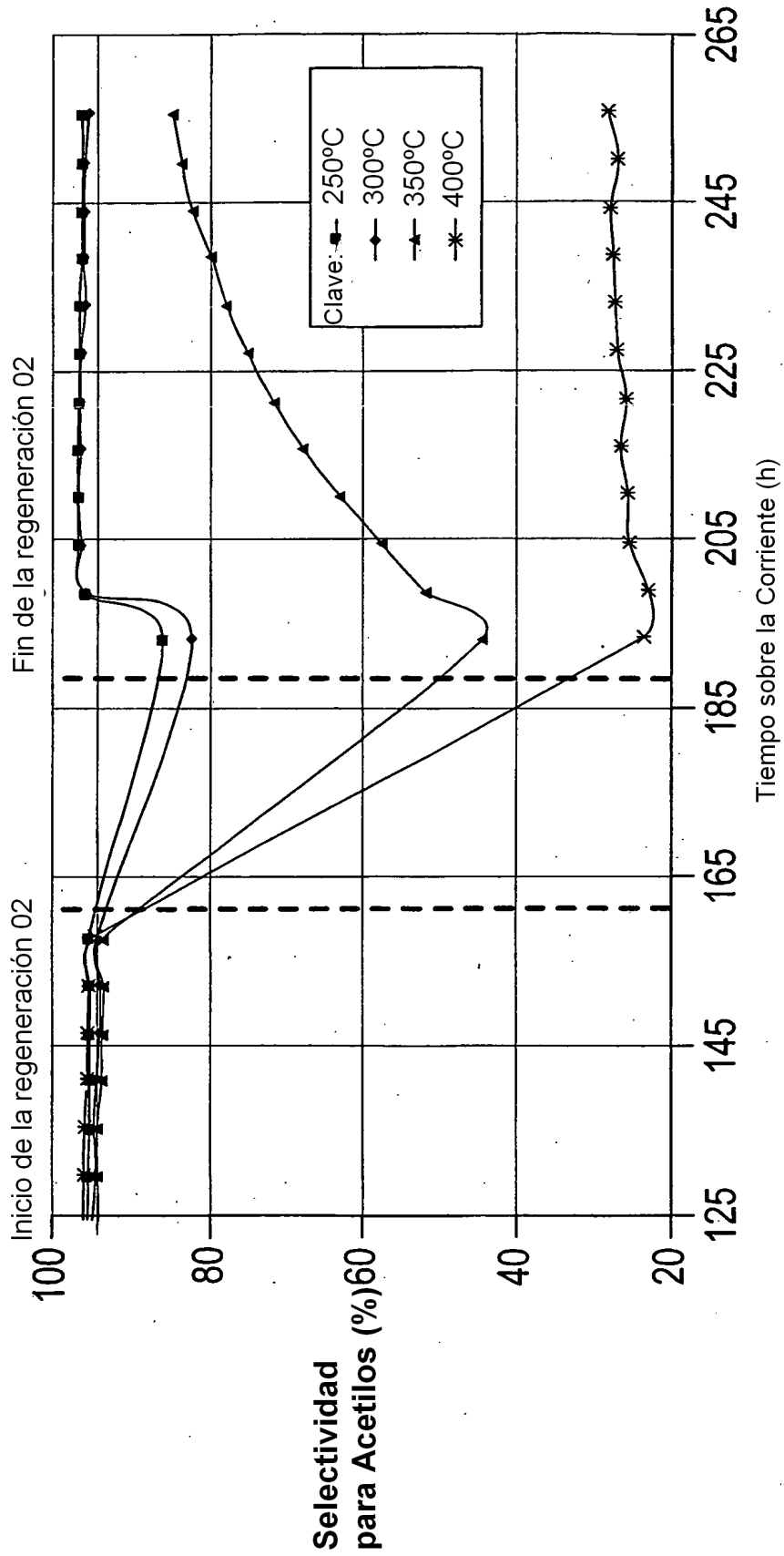


Fig. 9

Catalizador MOR de Ag(55)

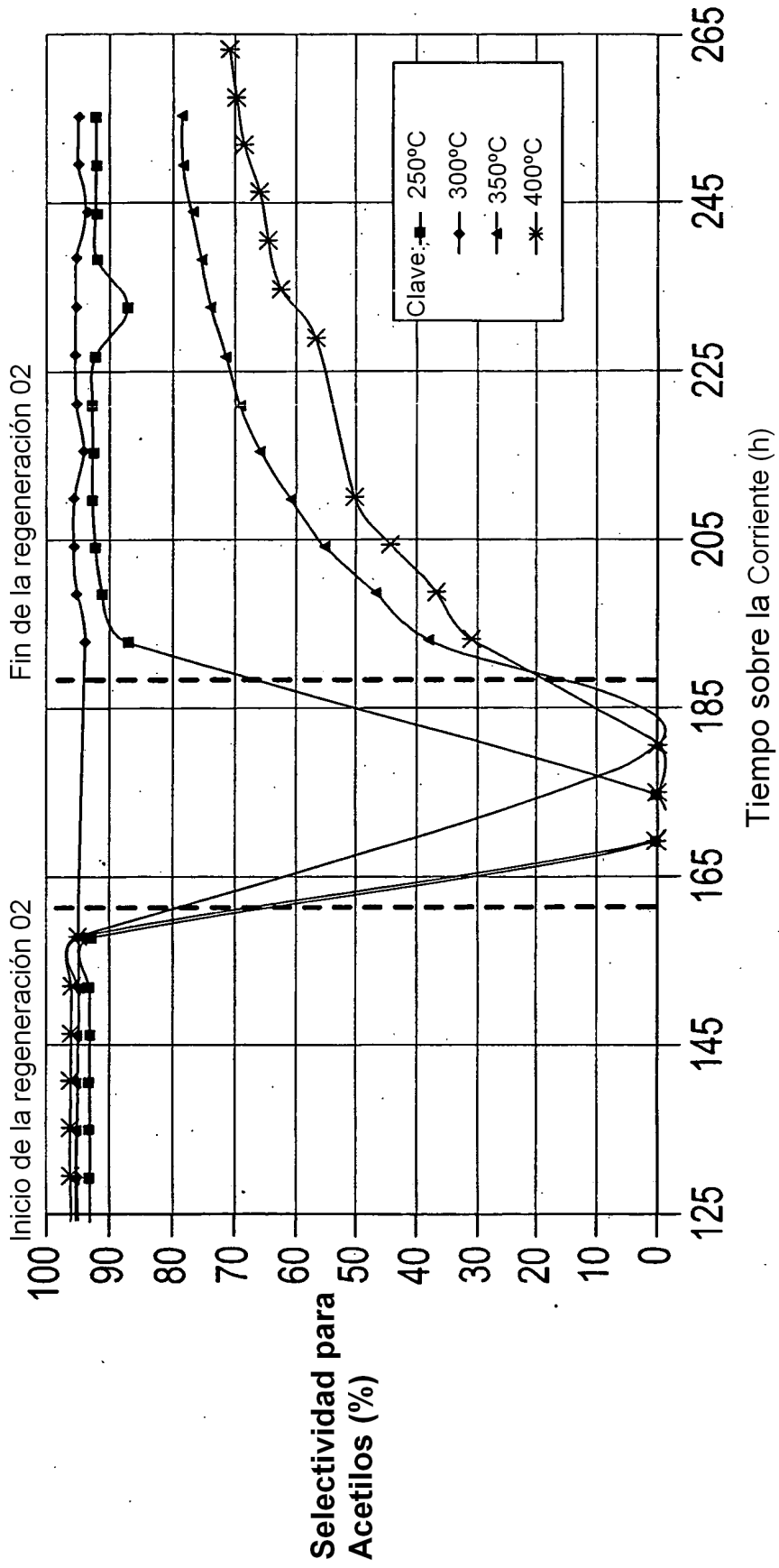


Fig. 10

