

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 285**

51 Int. Cl.:

C07C 67/37 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2008 E 08737070 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2137130**

54 Título: **Proceso para la carbonilación de dimetil éter**

30 Prioridad:

26.04.2007 EP 07251760

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.06.2014

73 Titular/es:

**BP CHEMICALS LIMITED (100.0%)
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX
TW16 7BP, GB**

72 Inventor/es:

**DEELEY, JON, MICHAEL, STEWART;
DITZEL, EVERT, JAN;
LAW, DAVID, JOHN;
ROBERTS, MARK, STEPHEN y
SUNLEY, JOHN, GLENN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 464 285 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 para la carbonilación de dimetil éter

Esta invención se relaciona con un proceso para preparar acetato de metilo haciendo reaccionar dimetil éter con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador de zeolita.

- 5 El acetato de metilo se utiliza industrialmente en procesos petroquímicos, particularmente como materia prima para la producción de ácido acético y/o anhídrido acético.

10 La producción comercial de ácido acético es operada como un proceso homogéneo fase líquida en el cual la reacción de carbonilación si es catalizada por un metal noble del Grupo VIII tal como rodio o iridio y un yoduro de alquilo tal como yoduro de metilo. Las principales desventajas de este proceso son el uso de yoduro el cual puede llevar a problemas de corrosión y las dificultades asociadas con la separación de los productos y componentes del catalizador desde una fase sencilla. Ambas desventajas podrían ser superadas si pudiera desarrollarse un proceso en fase gaseosa heterogénea utilizando un catalizador sólido libre de yoduro.

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

- 15 La WO 01/07393 describe un proceso para la conversión catalítica de una materia prima que comprende monóxido de carbono e hidrógeno para producir al menos uno de un alcohol, éter y mezclas de los mismos y haciendo reaccionar monóxido de carbono con él al menos uno de un alcohol, éter y mezclas de los mismos en la presencia de un catalizador seleccionado de superácidos sólidos, heteropoliácidos, arcillas, zeolitas y tamices moleculares en ausencia de un promotor de haluros, bajo condiciones de temperatura y presión suficientes para producir al menos uno de un éster, ácido, anhídrido de ácido y mezclas de los mismos. Sin embargo, el uso de zeolitas para catalizar la reacción de carbonilación no está ejemplificado.

- 20 La WO 2005/105720 describe un proceso para la producción de un ácido carboxílico y/o un éster o anhídrido del mismo carbonilando un alcohol alifático o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en ausencia sustancial de halógenos en la presencia de un catalizador de mordenita modificado a una temperatura en el rango de 250 – 600°C y una presión en el rango de 10 a 200 bar. El uso de dimetil éter como materia prima no está ejemplificado.

- 30 La WO 2006/121778 describe un proceso para la producción de un éster de alquilo inferior de un ácido carboxílico alifático inferior por carbonilación bajo condiciones sustancialmente anhidras de un éter de alquilo inferior con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador de mordenita o ferrierita. De acuerdo con esta solicitud de patente, el proceso de carbonilación se ejecuta a temperaturas de o por debajo de 250°C, y preferiblemente desde 150 hasta aproximadamente 180°C para minimizar la formación de subproductos.

- 35 A la vista de la técnica anterior arriba mencionada, se mantiene la necesidad de un proceso en fase gaseosa heterogénea para la producción de acetato de metilo a partir de dimetil éter bajo condiciones sustancialmente anhidras utilizando un catalizador de zeolita el cual es superior a los otros procesos utilizando reactivos carbonilables como materia prima.

Se ha encontrado ahora que si el proceso de carbonilación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 240°C a 350°C y en la presencia de hidrógeno pueden alcanzarse entonces productividad y/o estabilidad del catalizador mejoradas. El impacto del hidrógeno sobre la productividad y/o estabilidad del catalizador en el rango de 240°C a 350°C puede potenciarse adicionalmente mediante la presencia de uno o más metales promotores sobre la zeolita.

- 40 De acuerdo con lo anterior, la presente invención provee un proceso para la producción de acetato de metilo, proceso que comprende la carbonilación de una materia prima de dimetil éter con monóxido de carbono bajo condiciones sustancialmente anhidras, en la presencia de un catalizador de zeolita efectivo para dicha carbonilación, en donde dicha carbonilación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 240°C a 350°C en la presencia de hidrógeno.

- 45 La presente invención resuelve el problema definido anteriormente operando el proceso a alta temperatura y en la presencia de hidrógeno para dar buenas productividades al producto de acetato de metilo. El hallazgo de que esto puede lograrse utilizando hidrógeno a altas temperaturas es sorprendente porque a partir del trabajo descrito en WO 2006/121778 mencionado anteriormente, se esperaría que la presencia de hidrógeno no tendría ninguno o tendría muy poco efecto sobre la rata de formación de acetato de metilo en un proceso de carbonilación de dimetil éter catalizado con zeolita.

El dimetil éter utilizado como materia prima en el proceso de la presente invención puede ser dimetil éter sustancialmente puro. En la práctica comercial, el dimetil éter se produce mediante la conversión catalítica de gas de síntesis (mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono) sobre catalizadores de síntesis de metanol y deshidratación

- de metanol. Esta conversión catalítica da como resultado un producto que es predominantemente dimetil éter pero también puede contener algo de metanol. En el proceso de la presente invención la materia prima de dimetil éter puede comprender pequeñas cantidades de metanol dado que la cantidad de metanol presente en la materia prima no es tan grande que inhíba la carbonilación del dimetil éter al producto de acetato de metilo. Se ha encontrado que
- 5 5% en peso o menos, tal como 1% en peso o menos de metanol puede ser tolerado en la materia prima de dimetil éter.
- De forma adecuada, el dimetil éter está presente en la materia prima a una concentración en el rango de 0.1 a 20% molar, tal como 1.5% molar a 20% molar o 1.5% molar a 10% molar, por ejemplo 1.5% molar a 5% molar, con base en la materia prima total (incluyendo reciclados).
- 10 El monóxido de carbono puede ser monóxido de carbono sustancialmente puro, por ejemplo, monóxido de carbono típicamente suministrado por proveedores de gases industriales, o puede contener impurezas que no interfieren con la conversión del dimetil éter a acetato de metilo, tal como nitrógeno, helio, argón, metano y/o dióxido de carbono.
- El proceso de la presente invención se lleva a cabo en la presencia de hidrógeno. El hidrógeno puede ser suministrado como una corriente separada al reactor de carbonilación o puede ser suministrado en combinación con,
- 15 por ejemplo, monóxido de carbono. Mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono son producidas comercialmente mediante la reforma en vapor de hidrocarburos y por la oxidación parcial de hidrocarburos. Tales mezclas son denominadas comúnmente como gas de síntesis. El gas de síntesis comprende principalmente monóxido de carbono e hidrógeno pero también puede contener cantidades más pequeñas de dióxido de carbono.
- De manera adecuada, la relación molar del monóxido de carbono:hidrógeno puede estar en el rango de 1:3 a 15:1,
- 20 tal como 1:1 a 10:1, por ejemplo 1:1 a 4:1.
- La relación molar de monóxido de carbono a dimetil éter esta de manera adecuada en el rango de 1:1 a 99:1, tal como 2:1 a 60:1.
- El catalizador de zeolita puede ser cualquier zeolita que sea efectiva para catalizar la carbonilación de dimetil éter con monóxido de carbono para producir acetato de metilo.
- 25 Las zeolitas están disponibles a partir de fuentes comerciales, generalmente en la forma de Na, NH₄ o en la forma H de la zeolita. La forma NH₄ puede ser convertida en el ácido (forma H) por técnicas conocidas, tales como calcinación a alta temperatura. La forma Na puede ser convertida en el ácido (forma H) convirtiéndola primero a una forma NH₄ por intercambio iónico con sales de amonio tales como nitrato de amonio. Alternativamente, las zeolitas pueden ser sintetizadas utilizando técnicas conocidas.
- 30 Las zeolitas comprenden un sistema de canales que pueden ser interconectados con otro sistema de canales o cavidades tales como bolsillos laterales o jaulas. Las estructuras de anillo son generalmente anillos de 12 miembros, anillos de 10 miembros o anillos de 8 miembros. Una zeolita puede poseer anillos de diferentes tamaños. Las zeolitas para uso en la presente invención contienen preferiblemente al menos un canal que está definido por un anillo de 8 miembros. Lo más preferiblemente, el canal del anillo de 8 miembros esta interconectado con al menos
- 35 un canal definido por un anillo con 10 y/o 12 miembros. El tamaño de ventana de los sistemas de canal debería ser tal que el reactivo dimetil éter y las moléculas de monóxido de carbono puedan difundirse libremente hacia adentro y hacia afuera del marco de zeolita. De manera adecuada, el tamaño de ventana de un canal de anillo de 8 miembros puede ser al menos 2.5 x 3.6 Angstroms. The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5th ed. Elsevier Amsterdam, 2001) en conjunción con la versión basada en la red (<http://www.iza-structure.org/databases>) es un compendio de detalles topológicos y estructurales acerca de los marcos de zeolita, incluyendo los tipos de estructuras de anillo presentes en una zeolita y las dimensiones de los canales definidas por
- 40 cada tipo de anillo. Ejemplos de zeolitas adecuadas para el uso en la presente invención incluyen zeolitas de tipo marco MOR, por ejemplo, mordenita, FER, tal como ferrierita, OFF, por ejemplo offretita y GME, por ejemplo gmelinita.
- 45 Para el proceso de la presente invención se prefiere que la zeolita tenga una relación de sílica a alúmina de al menos 5 pero preferiblemente menos de o igual a 100, tal como en el rango de 7 a 40, por ejemplo 10 a 30. Cuando los átomo de aluminio han sido reemplazados por elementos modificadores del marco tales como galio, se prefiere que la relación de sílica:X₂O₃ donde X es un elemento trivalente, tal como aluminio, galio, hierro y/o boro, es al menos 5 y preferiblemente menos de o igual a 100, tal como en el rango de 7 a 40, por ejemplo 10 a 30.
- 50 Preferiblemente, la zeolita para uso en la presente invención es cargada con uno o más metales tales como cobre, plata, níquel, iridio, rodio, platino, paladio o cobalto o mezclas de los mismos.
- En una realización de la presente invención el catalizador de zeolita es una zeolita de mordenita. La mordenita puede ser empleada en la forma ácida (mordenita H) o puede ser intercambiada con iones opcionalmente o cargada de alguna otra manera con uno o más metales tales como cobre, plata, níquel, iridio, rodio, platino, paladio o cobalto.

La carga metálica en una zeolita, por ejemplo, mordenita puede expresarse en términos de la carga fraccional del metal como átomos gramo de metal por átomo gramo de aluminio en la mordenita. La carga metálica también puede ser expresada como la carga en porcentaje molar con respecto al aluminio en la mordenita a través de la relación:

$$\text{Porcentaje Molar Metal} = (\text{átomos gramo metal} / \text{átomos gramo aluminio}) \times 100$$

- 5 Así, por ejemplo, una carga de 0.55 átomos gramo de cobre por aluminio en la mordenita es igual a 55% molar de carga de cobre con respecto a aluminio en la mordenita.

De manera adecuada, la carga de metal puede estar en el rango de 1 a 200% molar con respecto al aluminio, por ejemplo 40 a 120% molar, 50 a 120% molar, tal como 50 a 110% molar o 55 a 120% molar, tal como 55 a 110% molar.

- 10 El marco de mordenita, además de los átomos de silicio y aluminio puede contener elementos trivalentes adicionales, tales como boro, galio y/o hierro.

Cuando la mordenita contiene al menos uno o más marcos trivalentes, la carga metálica en la mordenita puede ser expresada en términos de la carga fraccional del metal como átomos gramos de metal por átomo gramo de elementos trivalentes totales en la mordenita. La carga metálica también puede ser expresada como carga en porcentaje molar con respecto a los elementos trivalentes totales de la mordenita a través de la relación:

- 15

$$\text{Porcentaje molar metal} = (\text{átomos gramo metal} / \text{átomos gramo de elementos trivalentes totales}) \times 100$$

Debido a que la reacción de carbonilación debe llevarse a cabo sustancialmente en la ausencia de agua, se prefiere que el catalizador de zeolita sea secado antes de su uso. La zeolita puede ser secada, por ejemplo, calentando a una temperatura de 400 a 500°C.

- 20 Se prefiere que el catalizador de zeolita sea activado inmediatamente antes del uso calentando la zeolita a temperatura elevada durante al menos una hora bajo nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno o mezclas de los mismos fluyentes.

El proceso se lleva a cabo bajo condiciones sustancialmente anhidras, esto es, en la ausencia sustancial de agua. La carbonilación del dimetil éter a acetato de metilo no genera agua in situ. Se ha encontrado que el agua inhibe la carbonilación del dimetil éter para formar acetato de metilo. Así, en el proceso de la presente invención el agua se mantiene tan baja como sea factible. Para lograr esto, los reactivos de dimetil éter y monóxido de carbono (y el catalizador) preferiblemente se secan antes de la introducción al proceso. Sin embargo, pueden tolerarse pequeñas cantidades de agua sin afectar adversamente la formación de acetato de metilo. De manera adecuada, el dimetil éter puede contener 2.5% en peso o menos, tal como 2.4% en peso o menos, por ejemplo, 0.5% en peso o menos de agua.

- 25
- 30

El proceso de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 240°C a 350°C. De manera adecuada, la temperatura pueda estar en el rango de 250 a 350°C, tal como 275 a 350°C, por ejemplo, 275 a 325°C.

El proceso de la presente invención puede llevarse a cabo a una presión total en el rango de 1 a 100 barg. De manera adecuada, la presión puede estar en el rango de 10 barg a 100 barg, tal como 10 a 80 barg, por ejemplo, 30 a 80 barg o 30 barg a 100 barg.

- 35

La presión parcial de hidrógeno esta de manera adecuada en el rango de 0.1 a 50 barg, tal como 3 a 30 barg, por ejemplo de 5 a 25 barg.

La presión parcial del monóxido de carbono debería ser suficiente para permitir la producción del producto acetato de metilo pero adecuadamente está en el rango de 0.1 a 50 barg.

- 40 La Velocidad de Espacio Horario del Gas (GHSV) está adecuadamente en el rango de 500 a 40.000 h⁻¹, tal como 2000 a 20.000 h⁻¹.

El proceso de la presente invención se lleva a cabo de manera adecuada haciendo pasar el vapor de dimetil éter, gas hidrógeno y gas monóxido de carbono a través de un lecho fijo o fluidizado del catalizador de zeolita mantenido a la temperatura requerida.

- 45 Preferiblemente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo sustancialmente en la ausencia de haluros, tal como yoduro. Por el término "sustancialmente" se entiende que el contenido de haluro, por ejemplo, de yoduro de los gases reactivos (dimetil éter y dióxido de carbono) y el catalizador es menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 100 ppm.

El producto primario del proceso es acetato de metilo pero puede producirse también pequeñas cantidades de ácido acético. El acetato de metilo producido por el proceso de la presente invención puede ser removido en la forma de un vapor y posteriormente condensado a un líquido.

5 El acetato de metilo puede ser recuperado y vendido como tal o puede ser enviado a otros procesos químicos. Cuando se recupera el acetato de metilo de los productos de reacción de carbonilación, alguna parte o todo de él puede ser hidrolizada para formar ácido acético. Alternativamente, el producto de la reacción de carbonilación completo puede pasarse a una etapa de hidrólisis y separarse posteriormente el ácido acético. La hidrólisis puede llevarse a cabo por técnicas conocidas tales como la destilación reactiva en presencia de un catalizador ácido.

10 El proceso puede ser operado bien sea como un proceso continuo o como un lote, preferiblemente como un proceso continuo.

La invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra el efecto de la adición de hidrógeno sobre la carbonilación del dimetil éter a 180 hasta 300°C.

15 Preparación del catalizador

Catalizador A- Mordenita H

20 Se compactó mordenita con una relación sílica a alúmina de 20 (ex Süd-Chemie) con el compactador de rodillos powtec a 250 bar utilizando un total de 4 ciclos, se trituró y tamizó hasta una fracción de tamaño de partícula de 125 a 160 micrones. Se impregnaron 2.5 g de la mordenita con 2250 µL de agua desionizada. Después de la impregnación la mordenita se dejó a condiciones ambiente sobre un agitador durante 1 hora. Después de la agitación la mordenita fue transferida a un horno de convección forzada (aire como atmósfera) calentado a 80°C durante 20 horas. Después de la etapa de secado la mordenita fue calcinada en un horno de mufla (volumen del horno = 12L) a una temperatura de 500°C bajo aire (flujo de aire 1 L/minuto) a una tasa de rampa de 1°C/minuto hasta una temperatura de 120°C, mantenido a 120°C durante 180 minutos, luego la temperatura se incrementó en 1°C/minuto hasta 500°C, se mantuvo a 500°C durante 180 minutos. La mordenita fue enfriada entonces hasta temperatura ambiente en el horno de mufla bajo flujo de aire (seco) de 1 L/minuto.

La mordenita fue entonces empujada suavemente a través de un tamiz de 160 µm y tamizada para obtener partículas que tenían un tamaño en el rango de 125 – 160 µm.

Catalizador B – Mordenita cargada con Ag

30 Se compactó mordenita con una relación de sílica a alúmina de 20 (ex Süd-Chemie) con el compactador de rodillos powtec a 250 bar utilizando un total de 4 ciclos, luego se trituró y tamizó hasta una fracción de tamaño de partícula de 125 a 160 micrones. La mordenita compactada fue tratada con una solución de nitrato de plata (I), para obtener 55% molar de plata con respecto a aluminio. La LOI (pérdida por ignición, 600°C) de la mordenita se midió (típicamente 10 – 20%, en este caso 18.0%) para contabilizar la cantidad de agua adsorbida sobre la mordenita con el fin de determinar la cantidad de solución de metal requerida para alcanzar la carga de platino deseada. Una solución de 426 µL de nitrato de plata (I) de concentración de 4 mol/L se disolvió en 1824 µL de H₂O desionizada y se utilizó para impregnar 2.5 g de la mordenita. Después de la impregnación la mordenita se dejó en condiciones ambiente sobre un agitador durante 1 hora. Después de la agitación la mordenita cargada con plata fue transferida a un horno de convección forzada (aire como atmósfera) calentado a 80°C durante 20 horas. Después de la etapa de secado la mordenita cargada con plata fue calcinada en un horno de mufla (volumen de horno = 12L) a una temperatura de 500°C bajo aire (flujo de aire 1 L/minuto) a una tasa de rampa de 1 °C/minuto hasta una temperatura de 120°C, se mantuvo a 120°C durante 180 minutos, luego la temperatura fue incrementada en 1°C/minuto hasta 500°C, se mantuvo a 500°C, durante 180 minutos. La mordenita cargada con plata fue enfriada entonces hasta temperatura ambiente en el horno de mufla bajo flujo de aire (seco) de 1 L/minuto. La mordenita cargada con plata fue entonces empujada suavemente a través de un tamiz de 160 µm y tamizada para obtener partículas que tenían un tamaño en el rango de 125 – 160 µm.

Carbonilación del dimetil éter

50 El dimetil éter fue carbonilado con monóxido de carbono en la presencia de cada uno de los catalizadores A y B y en la presencia de hidrógeno. Los experimentos fueron llevados a cabo en una unidad de reactor de flujo a presión que consistía de 16 reactores idénticos del tipo descrito en por ejemplo, WO 2005063372. Antes de la carga del catalizador en el reactor, se colocó un lecho de esteatita de 5 cm (aproximadamente) de fracción del tamiz de 100 – 350 µm en el portador de catalizador respectivo. Se colocó una zona de corundum de 5 cm (aproximadamente) de fracción de tamiz de 125 – 160 µm sobre la parte superior del lecho de esteatita. Se colocó 1.0 ml de catalizador

sobre la parte superior del lecho de corundum. El catalizador fue recubierto con aproximadamente 5 cm de lecho de corundum de un tamaño de partícula de 125 – 160 μm . Se colocó una zona de esteatita de 5 cm (aproximadamente) de la fracción de tamiz de 100 – 350 μm sobre la parte superior del lecho de corundum. Cada zona fue concretada a través de golpe o vibración para obtener un lecho estable y una altura de partida definida de la zona de catalizador.

5 El catalizador fue presurizado entonces a 30 bar con N_2 a una rata de flujo de 4 L/h. El catalizador fue entonces calentado a 0.5°C/ minuto hasta una temperatura de sostenimiento de 220°C, donde fue mantenida durante un tiempo de hinchamiento de 3 horas. Subsecuentemente la temperatura fue elevada hasta 400°C a 0.5°C/minuto, luego seguida por un tiempo de hinchamiento de 3 horas. En este punto la activación del catalizador se consideró como completa y la temperatura del reactor se disminuyó hasta 180°C.

10 Después de que la temperatura había alcanzado los 180°C se conmutó el gas de alimentación a una mezcla de monóxido de carbono, nitrógeno y dimetil éter (DME) con una relación de $\text{CO}/\text{N}_2/\text{DME}$ de 78/20/2 a una rata de flujo de 4 l/h. Se suministró dimetil éter a 0.08 l/h como un vapor, para obtener una relación $\text{CO}/\text{N}_2/\text{DME}$ en el suministro total de 78/20/2 sobre una base molar. Además, se introdujo N_2 a una rata variable de 0 – 50 ml/minuto para igualar las oscilaciones de presión entre las salidas de los 16 reactores. La corriente de salida del reactor fue pasada a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactivos y productos de carbonilación. Se dejó continuar la reacción durante 24 horas bajo condiciones de 180°C, 30 bar, una velocidad de espacio horario de gas (GHSV) de 4000/h y una relación $\text{CO}/\text{N}_2/\text{DME}$ de 78/20/2 sobre una base molar. Después de 24 horas de tiempo total de reacción la alimentación de $\text{CO}/\text{N}_2/\text{DME}$ fue conmutada a $\text{CO}/\text{H}_2/\text{DME}$. La reacción se dejó continuar durante 24 horas adicionales bajo condiciones de 180°C, 30 bar, a una velocidad de espacio horaria de gas (GHSV) de 4000/h con una relación molar de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{DME}$ de 78/20/2. Después de 48 horas de tiempo total de reacción la temperatura se incrementó desde 180°C hasta 240°C. La reacción se dejó continuar durante 12 horas adicionales bajo condiciones de 240°C, 30 bar, una velocidad de espacio horaria de gas (GHSV) de 4000/h con una relación molar de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{DME}$ de 78/20/2. Después de 61 horas de tiempo de reacción total la temperatura se incrementó desde 240°C hasta 300°C. La reacción se dejó entonces continuar durante 23 horas adicionales bajo condiciones de 300°C, 30 bar, una velocidad de espacio horaria de gas (GHSV) de 4000/h con una relación molar de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{DME}$ de 78/20/2. El resultado de los experimentos de carbonilación para cada uno de los catalizadores se muestran en la figura 1.

La figura 1 ilustra el efecto sobre la rata de formación del producto de acetato de metilo por la adición de hidrógeno a la reacción de carbonilación. Los resultados mostrados en la figura 1 demuestran que la presencia de hidrógeno tiene ninguno o poco efecto sobre la reacción de carbonilación a temperaturas bajas (180°C), pero tiene un impacto a temperaturas más altas (240°C) y superiores.

Ejemplos 2 y 3

Estos ejemplos demuestran el efecto del hidrógeno sobre la carbonilación del dimetil éter a temperaturas en el rango de 180 a 350°C (i) llevando a cabo la carbonilación inicialmente en presencia de hidrógeno y luego en la ausencia de hidrógeno y (ii) llevando a cabo la carbonilación inicialmente en la ausencia de hidrógeno y luego en la presencia de hidrógeno.

Preparación del catalizador

Catalizador C – Mordenita H

La mordenita H (H-MOR) con una relación de sílica a alúmina de 20 (ex Süd-Chemie) fue calcinada en un horno de mufla (volumen del horno = 18L) bajo una atmósfera estática de aire usando el siguiente programa de temperatura.

40 La temperatura fue incrementada desde temperatura ambiente hasta 90°C a una rata de rampa de 3°C/minuto y mantenida a esta temperatura durante 2 horas. La temperatura fue incrementada entonces desde 90°C hasta 110°C a una rata de rampa de 1°C/minuto y mantenida a esta temperatura durante 2 horas. La temperatura fue incrementada entonces desde 110°C hasta 500°C con una rata de rampa de 5°C/minuto y mantenida a esta temperatura durante 6 horas antes de dejarse enfriar hasta temperatura ambiente. La mordenita fue compactada entonces a 12 toneladas en un cubo de 33 mm utilizando una Specac Press, y luego triturada y tamizada hasta una fracción de tamaño de partícula de 212 a 335 micrones.

Catalizador D - Cu -Mordenita - Cu (55)-MOR

Se pesó mordenita H (80 g) con una relación sílica a alúmina de 20 (ex Süd-Chemie) en un matraz de fondo redondo de 500 ml junto con 14.29 g de nitrato de cobre (II) hemipentahidrato (98% ACS) y una barra de agitación. Se agregó entonces suficiente agua desionizada (cerca de 100 mL) al matraz para obtener una pasta espesa. La parte superior del matraz fue cubierta entonces de manera ligera y el matraz se dejó en agitación durante la noche. La mordenita cargada con cobre fue luego secada bajo vacío reducido utilizando un evaporador rotatorio antes de ser secado en un horno a 90°C durante 12 horas. La mordenita fue calcinada entonces en un horno de mufla (volumen del horno = 18L) bajo una atmósfera estática de aire usando el siguiente programa de temperatura. La temperatura fue incrementada desde temperatura ambiente hasta 90°C a una rata de rampa de 3°C/minuto y mantenida a esta temperatura durante 2 horas. La temperatura fue incrementada entonces desde 90°C a 110°C a una rata de rampa de 1°C/minuto y mantenida a esta temperatura durante 2 horas. La temperatura se incrementó entonces desde

110°C a 500°C con una tasa de rampa de 5°C/minuto y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas antes de dejarse enfriar hasta temperatura ambiente. La mordenita cargada con cobre fue compactada entonces a 12 toneladas en un cubo de 33 mm utilizando una Specac Press, y se trituró y tamizó hasta una fracción de tamaño de partícula de 212 a 335 micrones. La mordenita tenía una carga de cobre de cerca de 55% molar con respecto al aluminio contenido en la mordenita.

Catalizador E - Ag-Mordenita - Ag (55)-MOR

El catalizador E fue preparado de la misma manera que el catalizador D excepto que se utilizó nitrato de plata (99+% ACS) (10.47 g para 80 g de mordenita) en lugar de nitrato de cobre (II) hemipentahidrato (98% ACS). La mordenita resultante tenía una carga de plata de cerca de 55% molar con respecto al aluminio.

10 Catalizador F - CuPt-Mordenita - KCu(55)Pt(1)-MOR

El catalizador F fue preparado de acuerdo con el método usado en la preparación del catalizador D excepto que se usaron 0.20 g de tetranitroplatino de potasio (ex Aldrich) en lugar de nitrato de cobre (II) y el catalizador D en sí mismo fue utilizado como sustrato de zeolita en vez de mordenita H. La mordenita resultante tenía una carga de cobre de 55% molar y una carga de platino de 1% molar con respecto al aluminio contenido en la mordenita.

15 **Ejemplo 2** – Carbonilación de dimetil éter en la presencia inicial de hidrógeno

El dimetil éter fue carbonilado en la presencia de cada uno de los catalizadores C a F en un rango de temperaturas de 180 – 350°C y a una presión de 70 barg, Los experimentos fueron llevados a cabo en una unidad de reactor de flujo a presión consistente de 60 reactores concurrentes isotérmicos paralelos idénticos del tipo descrito, por ejemplo, en WO 2006107187. Los reactores fueron dispuestos en 4 bloques de 15 reactores, teniendo cada bloque un control de temperatura independiente. Solamente los bloques 1 a 3 fueron utilizados en este ejemplo. En cada uno de los tubos se cargaron 50 microlitros de catalizador (diseñados para dar una GHSV de 4000 h⁻¹) sobre un filtro de metal que tiene un tamaño de poro de 20 micrómetros. Los catalizadores fueron calentados a una tasa de rampa de 5°C/minuto hasta 100°C bajo N₂ 98.6% molar y He 1.4% molar a presión atmosférica a una tasa de flujo de 3.4 ml/minuto y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. El reactor fue presurizado entonces a 70 barg y el sistema se mantuvo en esta condición durante 1 hora. La alimentación de gas fue cambiada entonces a 63.1% molar de monóxido de carbono, 15.8% molar de hidrógeno, 19.7% molar de nitrógeno y 1.4% molar de He a una tasa de flujo de gas de 3.4 ml/minuto, y el sistema se calentó a una tasa de rampa de 3°C/minuto hasta una temperatura de 300°C. El sistema fue mantenido en esta condición durante 3 horas. Después de esto, la temperatura de los bloques 1 a 3 fue ajustada a 180, 300 y 350°C respectivamente, y el sistema se dejó estabilizar durante 10 minutos. En este punto la activación del catalizador fue considerada completa, y la alimentación de gas fue cambiada a 63.1% molar de monóxido de carbono, 15.8% molar de hidrógeno, 14.8% molar de nitrógeno, 1.4% molar de helio y 4.9% molar de dimetil éter a una tasa de flujo de gas de 3,4 ml/minuto. La reacción se dejó continuar durante cerca de 85 horas bajo estas condiciones antes de que la alimentación de gas fuera cambiada a 63.1% molar de monóxido de carbono, 30.6% molar de nitrógeno, 1.4% molar de helio y 4.9% molar de dimetil éter a una tasa de flujo de gas de 3.4 ml/minuto. Estas condiciones fueron mantenidas durante cerca de 28 horas. La corriente de salida del reactor fue pasada a dos cromatógrafos de gases; un micro GC Varian 4900 con tres columnas (tamiz molecular 5A, Porapak® Q y CP-Wax-52) cada uno equipado con un detector de conductividad térmica y un GC Interscience Trace con dos columnas (CP-Sil 5 y CP-Wax 52) cada uno equipado con un detector de ionización de llama. Los resultados del ejemplo 2 se muestran en las figuras 2 a 4. Las figuras 2 a 4 ilustran el efecto del hidrógeno a 180°C, 300°C y 350°C respectivamente. En las figuras, la productividad, $STY_{\text{acetilatos}}$ se define como la STY para la producción de AcOH más la STY para la producción de MeOAc multiplicada por $MW_{\text{AcOH}}/MW_{\text{MeOAc}}$.

Ejemplo 3 – Carbonilación de dimetil éter en la ausencia inicial de hidrógeno

El dimetil éter fue carbonilado en la presencia de cada uno de los catalizadores C a F, a un rango de temperaturas de 180 – 350°C y a una presión de 70 barg de acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el ejemplo 2 anterior, excepto en que después de que el sistema había sido mantenido durante 3 horas a una temperatura de 300°C, la temperatura de los bloques 1 a 3 fue ajustada a 180, 300 y 350°C, la alimentación de gas fue cambiada a 63.1% molar de monóxido de carbono, 35,5% molar de nitrógeno y 1.4% molar de helio, y el sistema se dejó estabilizar durante 10 minutos. En este punto la activación del catalizador se consideró como completa y la alimentación de gas fue cambiada a 63.1 % molar de monóxido de carbono, 30.6% molar de nitrógeno, 1.4% molar de helio y 4.9% molar de dimetil éter a una tasa de flujo de gas de 3.4 ml/minuto. La reacción se dejó continuar durante cerca de 85 horas bajo estas condiciones antes de que la alimentación de gas fuese cambiada a 63.1% molar de monóxido de carbono, 15.8% molar de hidrógeno, 14.8% molar de nitrógeno, 1.4% molar de helio y 4.9% molar de dimetil éter a una tasa de flujo de gas de 3.4 ml/hora. Estas condiciones fueron mantenidas durante cerca de 28 horas. Los resultados del ejemplo 3 se muestran en las figuras 2 a 4.

55 La figura 2 corrobora la enseñanza de la técnica anterior, esto es, la presencia de hidrógeno a bajas temperaturas tiene poco o ningún efecto sobre la productividad. Sin embargo, como lo ilustran claramente las figuras 3 y 4, a

temperaturas más altas, la presencia de hidrógeno en la carbonilación de dimetil éter provee una mejora en la productividad. En la figura 4 puede verse que el hidrógeno tiene un efecto mayor sobre la productividad cuando el catalizador de zeolita está cargado con un metal.

Ejemplos 4 a 9

- 5 Estos ejemplos ilustran el efecto de llevar a cabo la carbonilación de dimetil éter a presiones parciales de hidrógeno variantes.

Preparación de catalizador

Catalizador G - Cu-Mordenita - Cu(55)-MOR

- 10 El catalizador G fue preparado de la misma manera que el catalizador D excepto que se utilizaron 17.8 g de nitrato de cobre hemipentahidrato (98% ACS, ex Aldrich) en vez de 14.29 g para cargar 100 g de mordenita H con una relación sílica a alúmina de 20 (ex Süd-Chemie) y la mordenita resultante cargada con cobre fue calcinada durante 16 horas a 500°C.

Catalizador H- Ag -Mordenita - Ag(42)-MOR

- 15 El catalizador H fue preparado de la misma manera que el catalizador E excepto que se utilizaron 5.06 g de nitrato de plata (99+%ACS, ex Aldrich) en lugar de 10.47 g para cargar 50.6 g de mordenita H con una relación sílica a alúmina de 20 (ex Süd-Chemie) y la mordenita resultante cargada con plata fue calcinada durante 16 horas a 500°C.

Catalizador I - H-Mordenita

- 20 La H mordenita con una relación de sílica a alúmina de 20 (ex Süd-Chemie) fue compactada a 12 toneladas en un conjunto de cubo de 33 mm utilizando una Specac Press, y luego triturada y tamizada hasta una fracción de tamaño de partícula de 212 a 335 micrones.

El catalizador D, catalizador E y catalizador C fueron utilizados en los ejemplos 4, 6 y 8 respectivamente excepto que antes del uso cada catalizador fue tamizado hasta un tamaño de partícula de 500 a 1000 micrones después de la calcinación. El catalizador G, catalizador H y catalizador I fueron utilizados en los Ejemplo 5, 7 y 9 respectivamente.

Ejemplo 4 – Carbonilación de dimetil éter

- 25 Un tubo de reactor de acero inoxidable fue empacado con 2.0 ml de catalizador D y recubierto con 1 ml de perlas de vidrio. El tubo de reactor fue montado en un brazo corriente abajo de un tubo en U de acero inoxidable. El brazo corriente arriba del tubo en U fue empacado con perlas de vidrio. El catalizador, en el reactor/tubo en U, fue calentado desde temperatura ambiente hasta 100°C a una tasa de rampa de 3°C/minuto bajo gas helio a una presión de 46.7 barg y a una tasa de flujo de 125 ml/minuto NTP (20° C, 1 atmósfera) y mantenido en esta condición durante
- 30 18 horas. El catalizador fue calentado entonces desde 100°C hasta 300°C a una tasa de rampa de 3°C/minuto bajo una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y helio (monóxido de carbono 48.4% en volumen, hidrógeno 48.4% en volumen, He 3.2% en volumen) a una presión de 46.7 barg y a una tasa de flujo de 202 ml/minuto NTP (20°C, 1 atmósfera) y mantenido en esta condición durante 2 horas. El dimetil éter (BOC, >99.99%) fue alimentado entonces al reactor como líquido desde una bomba de jeringa de alta presión sobre las perlas de vidrio en el brazo corriente
- 35 arriba del tubo en U donde fue vaporizado y mezclado con el gas alimentado antes de pasar sobre el catalizador. El dimetil éter líquido fue alimentado a una tasa de 0.0185 mL/minuto con el cilindro de la jeringa enfriado a 5 °C. La presión del reactor fue controlada mediante una válvula de control de presión corriente abajo del reactor y la temperatura del gas efluente del reactor fue mantenida a al menos 150°C. Se dejó descender entonces el gas efluente del reactor hasta presión atmosférica a través de la válvula de control de presión. El gas efluente fue
- 40 enfriado hasta 60°Cy pasado a través de un recipiente de detención para atrapar cualquier material relativamente no volátil antes de que la corriente efluente fuera pasada a un espectrómetro de masas y a un cromatógrafo de gases para análisis. A partir del análisis por cromatografía de gases del efluente del reactor en cuanto a acetato de metilo y ácido acético el rendimiento en tiempo de espacio (STY) de los productos acetilo fue calculado como el peso molar equivalente de ácido acético correspondiente a la suma del acetato de metilo y el ácido acético producidos
- 45 expresados como gramos de ácido acético por hora por litro de catalizador.

Ejemplos 5 a 9

- 50 El Ejemplo 4 fue repetido utilizando cada uno de los catalizadores G, E, H, C e I. Las tasas de flujo (expresadas como volumen de gas en NTP) de dimetil éter, monóxido de carbono, helio e hidrógeno y la presión total usada en cada ejemplo se dan en la Tabla 1. Las presiones parciales calculadas de los componentes suministrados y el rendimiento de tiempo espacio (STY) de los productos acetilo se muestran también en la Tabla 1.

Tabla 1.

Ejemplo	4	5	6	7	8	9
Catalizador	Cat D Cu(55)-MOR	Cat G Cu(55)-MOR	Cat E Ag(55)-MOR	Cat H Ag(42)-MOR	Cat C H-MOR	Cat I H-MOR
He NTP ml min ⁻¹	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
H ₂ NTP ml min ⁻¹	97.3	24.0	97.3	24.0	97.3	24.0
CO NTP ml min ⁻¹	97,3	97.3	97.3	97.3	97.3	97.3
DME NTP ml min ⁻¹	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
GHSV h ⁻¹	6050	4000	6050	4000	6050	4000
Presión de entrada barg	46.7	30.0	46.7	30.0	46.7	30.0
Presión parcial de He barg	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Presión parcial de H ₂ barg	22.3	5.6	22.3	5.6	22.3	5.6
Presión parcial de CO barg	22.3	22.6	22.3	22.6	22.3	22.6
Presión parcial de DME barg	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Temperatura °C	300	300	300	300	300	300
STY (AcOH eq g l ⁻¹ h ⁻¹) 20 h	481	303	437	134	141	49
STY (AcOH eq g l ⁻¹ h ⁻¹) 40 h				117		41

ES 2 464 285 T3

(continuación)

Ejemplo	4	5	6	7	8	9
Catalizador	Cat D Cu(55)-MOR	Cat G Cu(55)-MOR	Cat E Ag(55)-MOR	Cat H Ag(42)-MOR	Cat C H-MOR	Cat I H-MOR
STY (AcOH eq g l ⁻¹ h ⁻¹) 110 h	358	163	298		76	
STY (AcOH eq g l ⁻¹ h ⁻¹) 210 h	304	110	241		62	

5 A partir de una comparación de los Ejemplos 4 y 5 puede verse que el incremento de la presión parcial de hidrógeno da como resultado un incremento sustancial en el STY de producto. Adicionalmente, el incremento de la presión parcial de hidrógeno da como resultado un descenso en la tasa de pérdida de la actividad catalítica. En el Ejemplo 4 (a la presión parcial de hidrógeno más alta), la actividad catalítica después de 210 horas sobre la corriente es 63% de la actividad catalítica después de 20 horas, pero en el Ejemplo 5 (con la presión parcial de hidrógeno más baja) la actividad catalítica después de 210 horas sobre la corriente fue solamente el 36% de la actividad después de 20 horas. Efectos similares se den comparando los resultados del Ejemplo 6 con el Ejemplo 7 y los resultados del

10 Ejemplo 8 con el Ejemplo 9.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de acetato de metilo proceso que comprende la carbonilación de un suministro de dimetil éter con monóxido de carbono bajo condiciones sustancialmente anhidras, en la presencia de un catalizador de zeolita efectivo para dicha carbonilación, en donde dicha carbonilación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 240°C a 350°C y en la presencia de hidrógeno.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la temperatura está en el rango de 275 a 350°C.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2 en donde la relación molar de monóxido de carbono:hidrógeno está en el rango de 1:3 a 15:1.
- 10 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el proceso se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el rango de 0.1 a 50 barg.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4 en donde el proceso lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el rango de 5 a 25 barg.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde el proceso lleva a cabo una presión total en el rango de 10 a 100 barg.
- 15 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en donde el proceso se lleva a cabo a una presión total en el rango de 30 a 80 barg.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde la zeolita es cargada con uno o más metales.
- 20 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde la zeolita contiene al menos un canal el cual está definido por un anillo de 8 miembros.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde la zeolita se selecciona del grupo consistente de mordenita, ferrierita, offretita y gmelinita.
- 25 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en donde la mordenita es mordenita H o experimenta intercambio de iones o de alguna otra manera es cargada con al menos un metal seleccionado del grupo consistente de cobre, níquel, iridio, plata, rodio, platino, paladio y cobalto.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11 en donde el metal está presente en la mordenita a una carga en el rango de 50 a 120% molar con respecto al aluminio.
13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde al menos una parte del producto de acetato de metilo es hidrolizada a ácido acético.
- 30 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la carbonilación se lleva a cabo en la presencia de una zeolita de mordenita a una temperatura en el rango de 275°C a 350°C, a una presión total en el rango de 30 a 80 barg y una relación molar de monóxido de carbono:hidrógeno de 1:1 a 4:1.
- 35 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la carbonilación se lleva a cabo en la presencia de una zeolita de mordenita a una temperatura en el rango de 275°C a 350°C, a una presión total en el rango de 30 a 80 barg y una presión parcial de hidrógeno en el rango de 5 a 25 barg.

Fig. 1







