

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 003**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C23F 14/02 (2006.01)

C23F 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2011 PCT/IB2011/001078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2011 WO11151691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11729165 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2576493**

54 Título: **Composición catalítica que tiene un efecto inhibitor de la corrosión, procedimiento de inhibición de la corrosión, y utilización**

30 Prioridad:

03.06.2010 FR 1054364

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

10.04.2018

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA
(100.0%)
Av. Maria Coelho Aguiar 215, Bloco B - 1º andar,
Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

**MARENCO, CARLOS, EDUARDO;
LOURENCO, WAGNER;
BRESCIANI, RENATO;
MARTINS, SERGIO;
PATTARO, MARIO;
BONIFACIO, WELLINGTON y
LAZARINI, JOÃO CARLOS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 663 003 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

Composición catalítica que tiene un efecto inhibidor de la corrosión, procedimiento de inhibición de la corrosión, y utilización

5 La presente invención concierne a una composición catalítica con efecto inhibidor de la corrosión de las superficies metálicas en contacto con un medio de reacción de esterificación que comprende un ácido carboxílico, un alcohol y un catalizador ácido.

La invención tiene asimismo como objetivo un procedimiento de inhibición de la corrosión de tales superficies metálicas, así como la utilización de un compuesto específico como inhibidor de corrosión en una reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador ácido.

10 Los procedimientos de esterificación, y particularmente los de fabricación del acetato de etilo deben ser lo más eficientes posible, en términos de productividad, y conducir a un producto de calidad.

En efecto, al ser el acetato de etilo un producto de consumo corriente, en gran escala, fabricado en instalaciones industriales, los factores económicos relativos a su producción son importantes.

15 Los procedimientos clásicos de fabricación del acetato de etilo utilizan catalizadores ácidos, a menudo ácido sulfúrico cuando se trata de poner en práctica una etapa de esterificación acoplada a una etapa de destilación, como se describe por ejemplo en la patente GB 1.173.089. Puede tratarse igualmente de resinas sulfónicas cuando estos procedimientos utilizan una destilación reactiva tal como se describe en la solicitud EP 1.220.829.

20 Sin embargo, la presencia del ácido acético, del catalizador ácido así como de impurezas formadas en el curso de la reacción (tales como por ejemplo sales sulfato), en tales procedimientos que operan a temperaturas relativamente elevadas (del orden de 100°C y superiores) es la causa de fenómenos corrosivos importantes.

25 Estos fenómenos se traducen en una degradación y un ensuciamiento de las paredes de los equipos en contacto con estos ácidos. Por "ensuciamiento", se entiende que sales, en particular sales de hierro, de níquel y de cromo, procedentes del proceso corrosivo, se depositan sobre las paredes. Se trata particularmente de las paredes del reactor, la columna de destilación reactiva, los hervidores, tuberías, bombas y válvulas. Para las paredes de equipos tales como el hervidor, estos fenómenos implican una reducción de la superficie de intercambio y del coeficiente global de transmisión de calor del hervidor. Tales fenómenos requieren por tanto paradas frecuentes de la producción para mantenimiento de los equipos. Se trata particularmente de reemplazar o tratar las superficies corroídas o sucias. Estas interrupciones frecuentes de la fabricación del acetato de etilo representan otras tantas pérdidas en términos de productividad, capacidad de producción de la instalación y coste de equipo para los fabricantes. En efecto, por una parte, el ensuciamiento de las paredes de los hervidores conduce a una disminución de productividad en acetato de etilo dado que el coeficiente de intercambio entre el vapor de calentamiento del reactor y el medio de reacción se reduce. Por otra parte, las paradas frecuentes representan también tiempo durante el cual la unidad no produce acetato de etilo.

35 Es conocida la utilización de reactores de materiales considerados inoxidables, pero estos equipos son caros o insuficientemente resistentes a la corrosión del ácido acético y del catalizador ácido.

40 Se conoce también la utilización de inhibidores de corrosión para reducir los fenómenos corrosivos. Puede tratarse particularmente de utilizar cationes metálicos oxidantes como el cobre o el hierro en forma de sulfatos, particularmente en medios que comprenden ácidos oxidantes como el ácido sulfúrico. A pesar de ello, tales compuestos no son suficientemente eficaces para evitar la corrosión de los equipos en medios que comprenden ácido acético y un catalizador ácido, sobre todo a temperaturas superiores a 100°C, observándose siempre los fenómenos corrosivos.

Los documentos EP0158499 y EP2060555 describen que con el fin de evitar la corrosión de la superficie metálica del reactor de esterificación por el catalizador ácido, se añade al medio de esterificación 0,1 a 1% en peso de inhibidor de corrosión, por ejemplo, acetato de cobre.

45 El objetivo de la presente invención es por consiguiente paliar los inconvenientes arriba citados ligados a la corrosión de las instalaciones por los ácidos carboxílicos y los catalizadores ácidos utilizados durante una reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador ácido.

50 Con esta finalidad, la presente invención proporciona una composición, particularmente una composición catalítica con efecto inhibidor de la corrosión de las superficies metálicas en contacto con un medio de esterificación que comprende un ácido carboxílico y un alcohol, caracterizada por el hecho de que la misma comprende al menos, como catalizador, un ácido protónico fuerte, es decir que presenta un pKa en agua inferior a 2, y, como inhibidor de la corrosión, un carboxilato de hierro (III).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para inhibir la corrosión de las superficies metálicas en contacto con un medio de esterificación que comprende un ácido carboxílico, un alcohol, y un ácido protónico fuerte, es

decir que presenta un pKa en agua inferior a 2, como catalizador, caracterizado por el hecho de que se utiliza, durante una reacción de esterificación entre dicho ácido carboxílico y dicho alcohol en presencia de dicho ácido protónico fuerte, un carboxilato de hierro (III), que corresponde con preferencia al ácido carboxílico a esterificar.

5 Otro objeto de la invención es la utilización de un carboxilato de hierro (III) como inhibidor de corrosión de las superficies metálicas en contacto con un medio de esterificación que comprende un ácido carboxílico, un alcohol y un catalizador que es un ácido protónico fuerte, es decir que presenta un pKa en agua inferior a 2.

Otro objeto de la invención es una composición que comprende al menos un ácido protónico fuerte seleccionado entre el ácido para-toluenosulfónico o el ácido metanosulfónico y un carboxilato de hierro (III).

10 La composición, el procedimiento y la utilización según la presente invención permiten de hecho limitar considerablemente los fenómenos de corrosión y de ensuciamiento por los ácidos carboxílicos y los catalizadores ácidos utilizados durante la reacción de esterificación y evitar así las paradas de producción para reemplazamiento o limpieza de las superficies ensuciadas. Así, la presente invención permite a la vez un aumento de productividad debido al mantenimiento de un buen coeficiente de intercambio entre el vapor y el medio de debe calentarse a lo largo del tiempo, una ganancia económica relativa a la mayor duración de vida de los equipos, así como una capacidad de producción máxima de la instalación que no requiere ya paradas de producción ligadas a la corrosión. Por "inhibición de la corrosión" se entiende que la velocidad de corrosión debe ser inferior a 0,125 mm/año, con preferencia inferior a 0,05 mm/año y aún más preferentemente inferior a 0,01 mm/año.

20 Los modos de realizaciones particulares de la invención citados más adelante se aplican tanto a la composición como al procedimiento y a la utilización según la invención.

Conforme a un modo de reacción de la invención, el carboxilato de hierro (III) es el correspondiente al ácido carboxílico a esterificar, con preferencia el acetato de hierro (III). El carboxilato de hierro (III) es ventajosamente un compuesto soluble en el medio de esterificación.

25 El ácido carboxílico a esterificar se selecciona ventajosamente entre los ácidos carboxílicos alifáticos, que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tratándose con preferencia del ácido acético.

El ácido carboxílico a esterificar se introduce ventajosamente puro o en solución acuosa muy concentrada. La invención no excluye la presencia de agua en el ácido carboxílico. Sin embargo, es preferible utilizar ácido carboxílico puro por el hecho de la necesidad ulterior de eliminar el agua presente en el éster de ácido carboxílico obtenido.

30 El alcohol utilizado es con preferencia un alcohol de cadena alquílica lineal o ramificada que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un alcohol de cadena cicloalquílica que tiene 5 ó 6 átomos de carbono.

Se prefieren particularmente los alcoholes con punto de ebullición bajo, particularmente inferior a 170°C, con preferencia inferior a 165°C.

35 Así, el alcohol de cadena alquílica se selecciona ventajosamente entre el etanol, el n-propanol y el butanol, con preferencia el etanol.

El alcohol de cadena cicloalquílica es con preferencia el ciclohexanol.

Un exceso de uno de los reactivos puede ser ventajoso para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la producción del éster de ácido carboxílico.

40 Así, la ratio molar entre el ácido carboxílico y el alcohol puede estar comprendida entre 0,9 y 25, con preferencia entre 1 y 20.

Se prefiere generalmente un exceso de ácido carboxílico con respecto al alcohol, con preferencia con una ratio molar entre el ácido carboxílico y el alcohol comprendida entre 7 y 25, particularmente entre 9 y 20.

El límite superior, por razones económicas, se selecciona ventajosamente inferior a 25. La ratio precisamente definida corresponde a la ratio molar de los reactivos al comienzo de la reacción.

45 El catalizador que interviene en la invención es un catalizador ácido protónico fuerte, es decir que presenta un pKa en agua inferior a 2. Puede tratarse de un catalizador ácido líquido (o soluble en el medio de reacción) que permite una catálisis homogénea o un catalizador ácido sólido (insoluble en el medio de reacción) que permite una catálisis heterogénea.

Según un primer modo, el catalizador es un catalizador ácido líquido que permite una catálisis homogénea.

50 Por ácido protónico fuerte, se designa en la presente invención, un ácido que presenta un pKa en agua inferior a 2, con preferencia inferior a 1.

El pKa se define como sigue: $pK_a = -\log K_a$, siendo K_a la constante de disociación iónica del par ácido/base a la temperatura ambiente (generalmente 25°C), cuando se utiliza agua como disolvente.

5 Entre los ácidos que responden a esta definición, es preferible utilizar un ácido que no conduzca a reacciones parásitas molestas para el procedimiento de esterificación, y en particular que no presente carácter oxidante, como el ácido nítrico.

Se pueden citar como ácido protónico fuerte más particularmente el ácido sulfúrico, los ácidos sulfónicos y sus mezclas.

10 Como ácidos sulfónicos, se pueden mencionar particularmente el ácido fluorosulfónico, el ácido clorosulfónico o el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido metanosulfónico, el ácido etanosulfónico, el ácido canfenosulfónico, el ácido bencenosulfónico, los ácidos toluenosulfónicos, los ácidos xilenosulfónicos, y los ácidos naftalenosulfónicos.

Entre estos ácidos, el catalizador preferido se selecciona entre el ácido paratoluenosulfónico o el ácido metanosulfónico, con preferencia el ácido metanosulfónico.

Según un segundo modo, el catalizador es un catalizador ácido sólido que conduce a una catálisis heterogénea.

Los catalizadores ácidos sólidos de la invención son preferentemente resinas sulfónicas o zeolitas.

15 Las zeolitas que pueden utilizarse son por ejemplo las citadas en el documento WO 2007/099071.

Las resinas que son convenientes para la presente invención pueden estar constituidas por un esqueleto poliestirénico o poliacrílico que lleva grupos funcionales sulfónicos o carboxílicos.

Así, se pueden utilizar las resinas de ácidos sulfónicos SO_3H o carboxílicos $COOH$ existentes en el mercado, resinas comercializadas bajo diferentes denominaciones comerciales.

20 Se pueden citar, entre otras, las resinas de esterificación siguientes: Amberlyst® 15 de Rohm Haas, Amberlite® IR-120H de Rohm Haas, Lewatit® 2631 de Bayer y K1431 de Bayer.

La acidez de estas resinas está comprendida por ejemplo entre 1 y 10 eq/kg (H+).

Estas resinas se utilizan particularmente en lecho fijo o fluidizado, con preferencia en lecho fijo.

25 La cantidad de catalizador ácido protónico fuerte introducida está comprendida con preferencia entre 0,05 y 15% en peso, con preferencia entre 0,1 y 10% en peso y particularmente entre 0,2 y 2% en peso con respecto al peso del medio de reacción al comienzo de la reacción.

Según la invención, la reacción de esterificación se realiza con preferencia en condiciones tales que la mezcla de reacción se encuentra en estado líquido.

30 Según un primer modo de realización de la invención, la reacción de esterificación se realiza en un procedimiento en dos etapas: una reacción de esterificación seguida por una operación de destilación. La reacción de esterificación puede llevarse a cabo en catálisis homogénea o heterogénea, con preferencia en catálisis homogénea.

La reacción de esterificación se lleva a cabo con preferencia en un reactor de esterificación.

35 Conforme a la invención, la reacción de esterificación puede efectuarse según un modo continuo o discontinuo, con preferencia en modo continuo.

En el reactor de esterificación, el ácido carboxílico y el alcohol pueden introducirse solos o en mezcla, con preferencia en mezcla.

Según un modo de realización de la invención, la reacción de esterificación se realiza a una temperatura al menos igual a 50°C.

40 De manera ventajosa, la temperatura de la reacción está comprendida entre 50 y 150°C, con preferencia entre 100 y 130°C.

Según la invención, la reacción de esterificación se realiza con preferencia a una presión tal que la mezcla de reacción se encuentra en estado líquido.

45 La reacción se realiza con preferencia a la presión atmosférica. Puede ser también conveniente una presión ligeramente superior o inferior a la presión atmosférica. Así, la reacción de esterificación puede efectuarse, por ejemplo, a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos.

La mezcla de reacción así obtenida a la salida de reacción de esterificación se somete a continuación a una operación de destilación a fin de obtener en cabeza de la destilación una corriente de vapor que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente el alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico.

5 En el presente contexto, se entiende por "corriente que comprende mayoritariamente un compuesto dado", que el compuesto dado representa al menos 85% del peso de la corriente, con preferencia al menos 90% del peso de la corriente.

Por "corriente que comprende minoritariamente un compuesto dado", se entiende que el compuesto dado representa menos de 15% del peso de la corriente, con preferencia menos de 10% del peso de la corriente.

10 Por "trazas" se entiende menos de 0,02% en peso, particularmente entre 0,01 y 0,02% en peso del compuesto de que se trata.

La operación de destilación se realiza con preferencia en una columna de destilación. El punto de alimentación en el que se introduce la mezcla de reacción se encuentra por lo general sensiblemente a la mitad de la altura de la columna de destilación. El mismo puede estar situado también más abajo y a una altura comprendida entre la mitad de la altura y el fondo de la columna.

15 La temperatura en el fondo de la destilación está comprendida con preferencia entre 50 y 150°C, con preferencia entre 100 y 130°C.

La presión definida en cabeza de la destilación está comprendida con preferencia entre 0,5 y 5 bares absolutos, estando comprendida ventajosamente la presión en cabeza de la destilación entre 1 y 2 bares absolutos.

20 Según este primer modo de realización de la invención, en el cual la reacción de esterificación se lleva a cabo en un procedimiento de dos etapas, reacción y seguidamente destilación, con preferencia en un reactor de esterificación acoplado a una columna de destilación, el carboxilato de hierro (III) se introduce con los reactivos antes de su introducción en el reactor o bien en el reactor antes de la introducción de los reactivos.

25 En el caso de una catálisis homogénea, el catalizador ácido líquido que permite una catálisis homogénea se introduce con los reactivos antes de su introducción en el reactor o bien en el reactor antes de la introducción de los reactivos. Es posible realizar una o dos purgas del reactor en el curso de la reacción a fin de desembarazar el medio de reacción de ciertas impurezas pesadas que se acumulan en el reactor. En este caso, se elimina una parte del carboxilato de hierro (III) y del catalizador ácido líquido. En este caso, pueden añadirse de nuevo carboxilato de hierro (III) y catalizador ácido protónico fuerte, juntos o por separado, en régimen continuo o puntualmente, en el reactor durante el curso de la reacción.

30 En el caso de una catálisis heterogénea, el catalizador ácido sólido se encuentra en lecho fijo o fluidizado en el reactor, y el carboxilato de hierro (III) se introduce en la columna de destilación durante la etapa de destilación. De manera preferida, el carboxilato de hierro (III) se introduce en el fondo de la columna de destilación. Según un modo preferido de la invención, el carboxilato de hierro (III) no está en contacto con el catalizador sólido, permitiendo una catálisis heterogénea.

35 Según este primer modo ventajoso de realización de la invención (procedimiento en dos etapas), el carboxilato de hierro (III) se introduce en una concentración que va de 300 a 1500 ppm en el medio de reacción, con preferencia entre 400 y 1200 ppm.

40 Por "medio de reacción" se entiende el medio que comprende el ácido carboxílico, el alcohol, el éster de ácido carboxílico y eventualmente el catalizador ácido protónico fuerte cuando se trata de un catalizador ácido líquido que permite una catálisis homogénea.

Según el modo particular de realización de la invención en el cual la reacción de esterificación se realiza en presencia de un exceso de ácido carboxílico, el medio en el fondo de la destilación se extrae ventajosamente y se recicla por reintroducción aguas arriba o en el curso de la reacción de esterificación, con preferencia aguas arriba.

45 Por "aguas arriba" se entiende que el medio en el fondo de la destilación se reintroduce en la mezcla de ácido carboxílico y de alcohol antes que la misma haya reaccionado.

En este caso, la ratio entre el caudal de alimentación de la mezcla de reacción (ácido carboxílico + alcohol + éster de ácido carboxílico + eventualmente el catalizador homogéneo) y el caudal de la corriente de reciclo está comprendida ventajosamente entre 4 y 20, con preferencia entre 5 y 15.

50 Según un segundo modo de realización de la invención, la reacción de esterificación se lleva a cabo en un procedimiento de una sola etapa, consistiendo esta etapa en una operación de destilación reactiva. La operación de destilación reactiva tiene lugar por ejemplo en una columna de destilación reactiva.

Según este modo particular conforme al cual la reacción de esterificación y la destilación se realizan en una sola y misma etapa, se obtiene igualmente en cabeza de la destilación una corriente de vapor que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico.

5 Las definiciones de los términos "mayoritariamente", "minoritariamente", y "trazas" son idénticas a las expuestas anteriormente.

La destilación reactiva puede llevarse a cabo en catálisis homogénea o heterogénea, con preferencia en catálisis heterogénea.

10 En el caso de una catálisis homogénea, el catalizador ácido líquido que permite una catálisis homogénea se introduce con los reactivos antes de su introducción en la columna, o bien en el fondo de la columna antes de la introducción de los reactivos.

De manera general, el compuesto más volátil (entre el ácido carboxílico y el alcohol) se alimenta en la parte inferior de la columna y el otro se alimenta en la parte superior de la columna. Generalmente, el compuesto más volátil es el alcohol. El alcohol se alimenta entonces preferentemente en la parte inferior de la columna y el ácido carboxílico se alimenta preferentemente en la parte superior de la columna.

15 Muy particularmente, se prefiere que la relación molar ácido carboxílico/alcohol esté comprendida entre 1 y 2, con preferencia entre 1 y 1,5.

La temperatura en el fondo de la destilación reactiva está comprendida con preferencia entre 50 y 150°C, con preferencia entre 90 y 130°C.

20 Según la invención, la reacción de esterificación por destilación reactiva se lleva a cabo con preferencia a una presión tal que la mezcla de reacción se encuentra en estado líquido.

La presión definida en cabeza de la destilación reactiva está comprendida con preferencia entre 0,5 y 5 bares absolutos, estando comprendida ventajosamente la presión en cabeza de la destilación entre 1 y 2 bares absolutos.

25 Para la destilación reactiva en catálisis homogénea, que tiene lugar por ejemplo en una columna de destilación reactiva, el carboxilato de hierro (III) se introduce con los reactivos antes de su introducción en la columna o bien en el fondo de la columna antes o después de la introducción de los reactivos.

En el caso de una catálisis heterogénea, la columna de destilación reactiva comprende particularmente al menos una zona de reacción y al menos una zona no de reacción.

30 El cuerpo de relleno que puede utilizarse en la columna de destilación reactiva se selecciona en función de la eficacia necesaria. El cuerpo de relleno puede seleccionarse entre los cuerpos de relleno bien conocidos por el experto en la técnica, tales como por ejemplo sólidos en forma de anillos, extrudatos polilobulados o sillas de montar. Como ejemplo no limitante de cuerpos de relleno, se pueden citar los anillos Raschig, los anillos Pall, los anillos Intos, las sillas de Berl, las sillas Novalox y las sillas Intalox. No obstante, el cuerpo de relleno puede seleccionarse también entre los rellenos estructurados, por ejemplo de tipo FLEXIPAC (marca registrada) comercializados por la sociedad Koch, o SULZER CHEMTECH o SULZER (marcas registradas) comercializados por la sociedad Sulzer.

La zona de reacción de la columna de destilación reactiva comprende generalmente al menos un lecho catalítico de esterificación (catalizador ácido sólido tal como se define anteriormente). La zona no de reacción corresponde a la zona desprovista de catalizador, que comprende generalmente un relleno ordenado, granel, o platos.

40 El catalizador puede estar confinado en al menos una envoltura permeable, envoltura constituida por ejemplo por una tela de tejido, de material sintético, por ejemplo de polipropileno, o de tejido metálico.

El catalizador puede estar dispuesto igualmente a granel, es decir libremente, en el interior de cada lecho catalítico de la zona catalítica.

45 En este caso, para mantener el catalizador en su lugar y evitar que el mismo sea arrastrado por la corriente de líquido que lo atraviesa, se prevé generalmente que cualquier lecho catalítico comprendido en la zona catalítica descansa en cualquier dispositivo que permita el paso del líquido, pero impermeable a las partículas catalíticas, tal como por ejemplo una rejilla.

50 Cuando el catalizador sólido está dispuesto a granel, se puede prever la utilización del mismo en forma de lecho fijo, de lecho expandido o de lecho fluidizado. Tanto si el catalizador está dispuesto a granel como si está confinado en al menos una envoltura, el grado de vacío que puede conferirse al mismo está comprendido generalmente entre 30 y 70%.

En la columna de destilación reactiva, se realizan generalmente las etapas siguientes:

1) el alcohol y el ácido carboxílico se alimentan a una columna de destilación que comprende al menos una zona de reacción y al menos una zona no de reacción;

2) el alcohol y el ácido carboxílico reaccionan en la o las zonas de reacción en presencia de un catalizador sólido que permite una catálisis heterogénea, y los compuestos formados se separan por destilación.

5

De manera general, el compuesto más volátil (entre el ácido carboxílico y el alcohol) se alimenta en la parte inferior de cada zona de reacción, y el otro se alimenta en la parte superior de cada zona de reacción. Generalmente, el alcohol es el compuesto más volátil. El alcohol se alimenta entonces preferentemente en la parte inferior de cada zona de reacción o por debajo de cada una de las zonas, y el ácido carboxílico se alimenta preferentemente en la parte superior de cada zona de reacción o por encima de cada una de estas zonas.

10

Se prefiere muy particularmente que la reacción en la etapa 2) se efectúe de tal manera que la relación molar ácido carboxílico/alcohol esté comprendida entre 1 y 2, con preferencia entre 1 y 1,5.

La proporción de catalizador sólido en la catálisis heterogénea en las secciones de reacción está comprendida preferentemente entre 10 y 50% en volumen.

15

La temperatura en el fondo de la destilación reactiva está comprendida con preferencia entre 50 y 150°C, con preferencia entre 90 y 130°C.

La presión definida en cabeza de la destilación reactiva está comprendida con preferencia entre 0,5 y 5 bares absolutos, estando comprendida ventajosamente la presión en cabeza de la destilación entre 1 y 2 bares absolutos.

20

Para la destilación reactiva en catálisis heterogénea, que tiene lugar por ejemplo en una columna de destilación reactiva, el carboxilato de hierro (III) se introduce con el compuesto más volátil (entre el ácido carboxílico y el alcohol) que se alimenta en la parte inferior de la zona de reacción, o bien en el fondo de la columna antes o después de la introducción de los reactivos. En el caso de que existan varias zonas de reacción, el carboxilato de hierro (III) se introduce por debajo del conjunto de las zonas de reacción, o bien en el fondo de la columna antes o después de la introducción de los reactivos. Según un modo preferido de la invención, el carboxilato de hierro (III) no está en contacto con el catalizador sólido, permitiendo una catálisis heterogénea.

25

Particularmente en este caso, puede añadirse de nuevo carboxilato de hierro (III), en régimen continuo o puntualmente, en la parte inferior de cada zona de reacción o bien en el fondo de la columna en el curso de la destilación reactiva.

30

Según este segundo modo ventajoso de realización de la invención (procedimiento de una sola etapa), el carboxilato de hierro (III) se introduce en una concentración que va de 300 a 1500 ppm en el medio de reacción, con preferencia entre 400 y 1200 ppm. Por "medio de reacción" se entiende el medio que comprende el ácido carboxílico, el alcohol, el éster de ácido carboxílico y eventualmente el catalizador ácido protónico fuerte cuando se trata de un catalizador ácido líquido que permite una catálisis homogénea.

35

Según la invención, las superficies metálicas en contacto con el medio de esterificación que comprende un ácido carboxílico, un alcohol y un catalizador ácido protónico fuerte son superficies susceptibles de resistir a la corrosión del medio de reacción.

A este efecto, se seleccionan para la parte que está en contacto con el medio de reacción materiales resistentes a la corrosión como las aleaciones de níquel que pueden contener molibdeno, cromo, cobalto, hierro, cobre, manganeso, titanio, circonio, aluminio, carbono y wolframio, vendidas por ejemplo bajo las marcas HASTELLOY®, principalmente el HASTELLOY C-22 (UNS N06022).

40

Pueden seleccionarse igualmente los aceros inoxidables, tales como los aceros austeníticos [Robert H. Perry et al, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sexta Edición (1984), páginas 23-44], y más particularmente los aceros inoxidables del tipo 304, 304L, 316 ó 316L. Se utiliza un acero que tenga un contenido de níquel como máximo de 22% en comprendido peso, con preferencia entre 6 y 20%, y comprendido más preferentemente entre 8 y 14%.

45

Los aceros inoxidables 304 y 304L tienen un contenido de níquel que varía entre 8 y 12%, y los aceros 316 y 316L tienen un contenido de níquel que varía entre 10 y 14%.

Se recurre más particularmente a los aceros inoxidables 316L.

50

Pueden seleccionarse igualmente los aceros inoxidables austeno-ferríticos denominados dúplex, de tipo X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) o X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410) según la nomenclatura europea.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla, no obstante.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Ácido p-toluenosulfónico (APTS) como catalizador y hierro III como inhibidor de corrosión - efecto de la naturaleza del inhibidor y de la temperatura:

- 5 Se testará la eficacia de los diferentes inhibidores de corrosión efectuando un test que consiste en un reactor cerrado (acero inoxidable de acero 316L con revestimiento de PTFE (politetrafluoretileno)) para sumergir probetas de acero inoxidable de tipo 316L previamente limpiadas, secadas y pesadas se sumergen en un medio de reacción procedente de una reacción de esterificación entre el ácido acético y el etanol en presencia de un catalizador ácido que permite una catálisis homogénea, y cuantificar luego la velocidad de corrosión.
- 10 Estos tests se han realizado según las normas ASTM G1 "« Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens » y ASTM G31 « Practice for laboratory immersion corrosion testing of metals ».
- Se reconstituye el medio de reacción procedente de una reacción de esterificación entre ácido acético y etanol en presencia de APTS. El medio de reacción tiene la composición siguiente:
- ácido acético 75,5%;
 - etanol 8%;
 - 15 - acetato de etilo 9,2%;
 - agua 6%;
 - APTS 1%;
 - bisulfato de sodio 0,2%;
 - ácido fórmico 0,1%.
- 20 El bisulfato de sodio se introduce de tal manera que represente el medio corrosivo en las instalaciones industriales en las que las impurezas presentes en el catalizador generan particularmente sales sulfato, que son muy corrosivas frente a los metales.
- A partir de este medio de reacción, se testan los diferentes inhibidores de corrosión a base de hierro (III) añadiendo, según los ensayos, un inhibidor seleccionado entre:
- 25 - el nitrato de hierro III $Fe(NO_3)_3$;
 - el sulfato de hierro III $Fe(SO_4)_3$, y
 - limaduras de hierro, que, en presencia de ácido acético, generan acetato de hierro III (se añade el equivalente de 1000 ppm de hierro III).

30 El medio de reacción se introduce en el reactor y se calienta a una temperatura T de 110°C o 140°C, según los tests. Cada 48 horas, se renueva el medio de reacción para mantener una cantidad constante de agentes corrosivos.

Al cabo de 350 horas, se retiran las probetas, que se limpian, se secan y se pesan. A continuación se mide la velocidad de corrosión por los diferentes tests (con y sin cada uno de los inhibidores enumerados anteriormente).

La velocidad de corrosión se calcula como sigue:

35
$$V_c = 8,76 \times 10^4 \cdot \Delta P / A \cdot T \cdot D$$

siendo

- (V_c) = velocidad de corrosión (mm/año)
- ΔP = variación de peso (g);
- A = superficie (cm²);
- 40 T = tiempo (horas);
- D = densidad (g/cm³).

Los resultados se reúnen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

	Velocidad de Corrosión (mm/año)			
	Sin Inhibidor	Fe(NO ₃) ₃	Fe(SO ₄) ₃	Acetato de Fe III
110°C	0,30	<0,01	< 0,01	< 0,01
140°C	0,40	< 0,01	0,30	< 0,01

5 Los resultados muestran la eficacia del nitrato y del acetato de hierro III, cuya velocidad de corrosión a 140°C pasa desde 0,40 mm/año a <0,01 mm/año en el caso del nitrato y del acetato de hierro III. El valor "< 0,01 mm/año" es debido a la incertidumbre en la medida que no permite la obtención de un valor más preciso del orden de la milésima.

Sin embargo, el nitrato de hierro III no puede utilizarse como inhibidor de corrosión en la síntesis del acetato de etilo, dado que el mismo contamina el acetato de etilo. Por otra parte, su utilización es peligrosa debido al hecho de que genera óxidos de nitrógeno (NOx).

10 En el caso de sulfato de hierro III, que es eficaz a 110°C (velocidad de corrosión inferior a 0,01 mm/año). Sin embargo, no se observa efecto alguno sobre la velocidad de corrosión a 140°C, que se mantiene en 0,30 mm/año con dicho inhibidor.

Ejemplo 2 - Ensayos comparativos entre el ácido p-toluenosulfónico (APTS) y el ácido metanosulfónico (AMS) con y sin inhibidor de corrosión acetato de hierro III:

15 Se testará la eficacia del inhibidor de corrosión acetato de hierro (III) efectuando un test que consiste en un reactor cerrado (acero inoxidable de acero 316L con revestimiento de PTFE (politetrafluoretileno)) para sumergir probetas de acero inoxidable de tipo 316L previamente limpiadas, secadas y pesadas se sumergen, en un baño de reacción procedente de una reacción de esterificación entre el ácido acético y el etanol en presencia de diferentes catalizadores ácidos que permiten una catálisis homogénea, y cuantificar luego la velocidad de corrosión.

20 Se compara así la eficacia en el efecto inhibidor de la corrosión en función del catalizador utilizado (APTS o AMS).

25 Los tests se realizan en condiciones muy corrosivas (140°C) representativas de las condiciones sufridas durante el procedimiento industrial de fabricación del acetato de etilo por esterificación en presencia de ácido acético y de etanol. Se compararán las velocidades de corrosión según el catalizador ácido utilizado y la presencia o no del inhibidor de corrosión acetato de hierro (III), sobre los principales materiales utilizados, es decir acero inoxidable austenítico 316L y dúplex tipo X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462).

Se reconstituye el medio de reacción procedente de una reacción de esterificación entre ácido acético y etanol en presencia de un catalizador ácido.

30 El medio de reacción tiene la composición siguiente:

- ácido acético 75,5%;
- etanol 8,0%;
- acetato de etilo 9,7%;
- agua 6,0%;
- 35 - ácido fórmico 0,1%;
- bisulfato de sodio 0,2%;
- APTS 0,5% o AMS 0,28% o AMS 0,8%.

El bisulfato de sodio se introduce por las mismas razones que las invocadas anteriormente para el ejemplo 1.

Según los ensayos, se seleccionan los catalizadores siguientes: APTS al 0,5%, AMS al 0,28% o AMS al 0,8% y se añade o no (según los casos) acetato de hierro (III) como inhibidor de corrosión, utilizándose el acetato de hierro III en una concentración tal que corresponde a 1000 ppm (0,1%) de hierro III en el medio de reacción.

5 Después de haber introducido el medio de reacción en el reactor cerrado (véase el ejemplo 1) que contiene las probetas previamente limpiadas, secadas y pesadas, se calienta a una temperatura de 140°C durante 350 horas con renovación del medio de reacción cada 48 horas como para el ejemplo 1.

Se retiran a continuación las probetas del reactor y se procede seguidamente a la limpieza, secado y pesada de las probetas.

10 El cálculo de la velocidad de corrosión se realiza con arreglo a la fórmula dada anteriormente para el ejemplo 1. Los resultados se recogen en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

MATERIAL	COMPOSICION CATALÍTIC (T = 140°C)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mm/an)
AISI 316 L	APTS 0,5%	0,16 à 0,26
	APTS 0,5% + AcOFe(III) 0,1%	<0,01
	AMS 0,28%	0,23 à 0,33
	AMS 0,28% + AcOFe(III) 0,1%	<0,01
	AMS 0,80%	0,98
	AMS 0,80% + AcOFe(III) 0,1%	<0,01
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	APTS 0,5 %	0,30
	APTS 0,5 % + AcOFe(III) 0,1%	<0,01
	AMS 0,28%	0,29
	AMS 0,28% + AcOFe(III) 0,1%	<0,01
	AMS 0,80%	1,62
	AMS 0,80% + AcOFe(III) 0,1%	<0,01

15 Los valores de las velocidades de corrosión con APTs al 0,5% y AMS al 0,28% en ausencia del inhibidor de corrosión acetato de hierro (III) son comparables (aproximadamente 0,3 mm/año), cualquiera que sea la dureza del material AISI 316L o tipo X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462).

Se constata que cuanto más concentrado está el medio en AMS (0,8%), mayor es la velocidad de corrosión en ausencia de acetato de hierro III.

En particular, en el caso del material tipo X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462), cuando el medio contiene AMS al 0,80% y en ausencia del inhibidor acetato de hierro (III), la velocidad de corrosión es muy importante (1,62 mm/año).

20 Por el contrario, una vez que se añade el acetato de hierro (III), la velocidad de corrosión vuelve a descender a un valor satisfactorio inferior a 0,01 mm/año.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para inhibir la corrosión de las superficies metálicas en contacto con un medio de esterificación que comprende un ácido carboxílico, un alcohol, y un ácido protónico fuerte, es decir que presenta un pKa en agua inferior a 2, como catalizador, caracterizado por el hecho de que se utiliza, durante una reacción de esterificación entre dicho ácido carboxílico y dicho alcohol en presencia de dicho ácido protónico fuerte, un carboxilato de hierro (III).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el carboxilato de hierro (III) es el correspondiente al ácido carboxílico a esterificar, con preferencia el acetato de hierro (III).
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador ácido protónico fuerte es un ácido fuerte que permite una catálisis homogénea seleccionado entre el ácido sulfúrico, los ácidos sulfónicos y sus mezclas.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el ácido protónico fuerte es un ácido sulfónico seleccionado entre el ácido fluorosulfónico, el ácido clorosulfónico o el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido metanosulfónico, el ácido etanosulfónico, el ácido canfenosulfónico, el ácido bencenosulfónico, los ácidos toluenosulfónicos, los ácidos xilenosulfónicos, los ácidos naftalenosulfónicos, con preferencia entre el ácido para-toluenosulfónico o el ácido metanosulfónico.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador ácido protónico fuerte se introduce en una concentración de 0,1 a 15% en peso, con preferencia de 0,2 a 10% en peso y todavía más preferentemente de 0,3 a 2% en peso con respecto al medio de reacción.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el carboxilato de hierro (III) se introduce en una concentración que va de 300 a 1500 ppm en el medio de reacción, con preferencia entre 400 y 1200 ppm.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el ácido carboxílico se selecciona entre los ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, siendo con preferencia el ácido carboxílico ácido acético.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el alcohol se selecciona entre el etanol, el n-propanol, el butanol, y el ciclohexanol, siendo con preferencia el alcohol etanol.
- 30 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que las superficies metálicas en contacto con el medio de esterificación que comprende un ácido carboxílico, un alcohol y un catalizador ácido protónico fuerte son superficies susceptibles de resistir a la corrosión del medio de reacción seleccionadas entre aleaciones de níquel que pueden contener molibdeno, cromo, cobalto, hierro, cobre, manganeso, titanio, circonio, aluminio, carbono y wolframio, con preferencia aceros inoxidables austeníticos o austeno-ferríticos.
- 35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que la reacción de esterificación se realiza en un procedimiento en dos etapas: una reacción de esterificación seguida de una operación de destilación.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la reacción de esterificación se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C, con preferencia entre 100 y 130°C y a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que la reacción de esterificación se realiza en un procedimiento de una sola etapa, consistiendo esta etapa en una operación de destilación reactiva.
- 45 13. Utilización de un carboxilato de hierro (III) como inhibidor de corrosión de las superficies metálicas que están en contacto con un medio de esterificación que comprende un ácido carboxílico, un alcohol, y un catalizador ácido protónico fuerte, es decir que presenta un pKa en agua inferior a 2.
14. Composición que comprende al menos un ácido protónico fuerte seleccionado entre el ácido para-toluenosulfónico o el ácido metanosulfónico y un carboxilato de hierro (III).
- 50 15. Composición según la reivindicación 14, caracterizada porque el carboxilato de hierro (III) es el acetato de hierro (III).