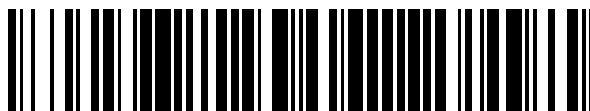


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 467**

51 Int. Cl.:
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 67/36 (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05729712 .9**
96 Fecha de presentación: **24.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1740525**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para preparar ácido acético y derivados del mismo**

30 Prioridad:
28.04.2004 GB 0409490

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2012

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

72 Inventor/es:
SMITH, Warren, John

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 379 467 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar ácido acético y derivados del mismo

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ácido acético y/o un éster o anhídrido del mismo al hacer reaccionar metanol o un derivado reactivo del mismo seleccionado de acetato de metilo y éter dimetilico con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de mordenita cargado con metal.

La preparación de ácido acético a partir de metanol y monóxido de carbono es un procedimiento de carbonilación muy conocido y es uno que se lleva a cabo comercialmente. A escala comercial, la fabricación de ácido acético puede realizarse como un procedimiento en fase líquida homogéneo en el que la reacción de carbonilación es catalizada por un complejo de rodio/yoduro soluble y un yoduro de alquilo tal como yoduro de metilo. Las principales desventajas de este procedimiento son el uso de yoduro que puede conducir a problemas de corrosión y las dificultades asociadas con la separación de los productos y los componentes catalíticos de una sola fase. Ambas desventajas podrían vencerse si pudiera desarrollarse un procedimiento en fase gaseosa heterogéneo usando un catalizador sólido libre de yoduro.

GB 1185453 divulga ciertos catalizadores multifásicos que comprenden un metal catalíticamente activo que incluye entre otras cosas cobre, rodio e iridio soportados sobre una amplia gama de materiales portadores que incluyen sílices, alúminas, carbonos, zeolitas, arcillas y polímeros. Se cree que estos catalizadores multifásicos están siendo útiles en la carbonilación en fase gaseosa heterogénea de metanol en ácido acético en presencia de un promotor de haluro. Un procedimiento similar se divulga en GB 1277242, aunque ninguna patente ejemplifica el uso de zeolitas en tal procedimiento.

US 4612387 divulga un procedimiento para elaborar ácidos y ésteres monocarboxílicos que comprende poner en contacto monóxido de carbono con un alcohol monohidroxilado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de una zeolita de aluminosilicato cristalina que tiene una relación de sílice a alúmina de al menos aproximadamente 6 y un índice de restricción dentro del intervalo de 1 a 12 bajo una presión de al menos 1 atmósfera. Las zeolitas más preferidas de acuerdo con esta definición son ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38 y ZSM-35, prefiriéndose particularmente ZSM-5. Zeolitas de tipo mordenita, que tienen un índice de restricción de 0,4, se mencionan en el Ejemplo VI prueba 30, donde se mostraba que la forma hidrogenada no era catalíticamente eficaz. Las zeolitas preferidas están preferiblemente modificadas para incorporar un metal del Grupo IB, IIB, IVB u VIII, de los que el más preferido es el cobre.

J Catalysis, 71, 233-43 (1981) divulga el uso de espectroscopía fotoelectrónica (ESCA) para determinar la actividad de un catalizador de mordenita de rodio y otros catalizadores de rodio soportados en la carbonilación de metanol en ácido acético.

DE 3606169 divulga un procedimiento para la preparación de ácido acético, acetato de metilo y/o éter dimetilico mediante la carbonilación de metanol anhidro, acetato de metilo y/o éter dimetilico en presencia de zeolitas que contienen cobalto o zeolitas mezcladas con sales de cobalto. La carbonilación se lleva a cabo opcionalmente en presencia de un haluro. Se divulga que las zeolitas preferidas son de tipo pentasilico cuyos tamaños de poro son intermedios entre los de la zeolita A por una parte y zeolitas X e Y por otra.

Chemistry Letters pp 2047-2050 (1984) trata de la carbonilación en fase de vapor de metanol en ausencia de un promotor halogenado. La Tabla 1 de este documento se refiere a tres ejemplos llevados a cabo a 200°C y 10 bar de presión en los que mordenita de hidrógeno y mordenita de cobre se usan como catalizadores. En los tres casos los rendimientos eran bajos con relación a experimentos similares que emplean un catalizador basado en ZSM-5.

EP 0596632 A 1 divulga un procedimiento para la preparación de un ácido carboxílico alifático al poner en contacto un alcohol o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono, sustancialmente en ausencia de halógenos o un derivado de los mismos, en presencia de un catalizador que consiste esencialmente en una zeolita de mordenita que se ha intercambiado iónicamente o cargado con cobre, níquel, iridio, rodio o cobalto, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 300° a 600°C y a una presión en el intervalo de 15 a 200 bar.

Así, sigue existiendo una necesidad de un procedimiento en fase gaseosa heterogéneo mejorado para preparar ácido acético y/o un éster o anhídrido del mismo a partir de metanol y/o derivados reactivos del mismo seleccionados de acetato de metilo y éter dimetilico y monóxido de carbono usando un catalizador de zeolita cargado con metal y que se lleva a cabo en ausencia sustancial de halógenos o derivados de los mismos.

Se ha encontrado a hora que una zeolita de mordenita (denominada posteriormente en la presente memoria mordenita) que se ha modificado para incluir metales además de silicio y aluminio en la estructura proporciona una selectividad para productos mejorada (para ácido acético o un éster o anhídrido del mismo) y/o estabilidad de

catalizador mejorada.

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar ácido acético y/o un éster o anhídrido del mismo que comprende poner en contacto metanol o un derivado reactivo del mismo seleccionado de acetato de metilo y éter dimetilico con monóxido de carbono sustancialmente en ausencia de los halógenos o derivados de los mismos y en presencia de un catalizador a una temperatura en el intervalo de 250-600°C y a una presión en el intervalo de 10 a 200 bar, caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente en mordenita que tiene, como elementos estructurales, silicio, aluminio y galio y que se ha intercambiado iónicamente o cargado de otro modo con cobre.

El procedimiento de la presente invención utiliza un catalizador de mordenita modificado a altas temperaturas y presiones para producir buenos rendimientos de ácido acético y/o un éster o anhídrido del mismo. Se ha encontrado sorprendentemente que pueden conseguirse selectividad para productos mejorada y estabilidad del catalizador aumentada al utilizar una mordenita que se ha modificado mediante la adición de galio como un elemento estructural, en comparación con una mordenita que tiene silicio y aluminio como los únicos elementos estructurales.

En el procedimiento de la presente invención, metanol o un derivado reactivo del mismo seleccionado de acetato de metilo y éter dimetilico se carbonila con monóxido de carbono.

Derivados reactivos de metanol que pueden usarse como una alternativa a, o además de, metanol incluyen acetato de metilo y éter dimetilico. También puede emplearse una mezcla de metanol y el derivado reactivo del mismo, por ejemplo una mezcla de metanol y acetato de metilo.

En una realización, en la que va a emplearse metanol, el metanol puede usarse como tal o puede generarse a partir de una fuente de monóxido de carbono e hidrógeno, tal como el gas de síntesis disponible comercialmente, en presencia de un catalizador de síntesis de alcohol adecuado. Catalizadores de síntesis de metanol adecuados se describen, por ejemplo, en WO 99/38836 y WO 01/07393. Un ejemplo específico de un catalizador de síntesis de metanol adecuado es un catalizador de óxido de cobre/zinc con o sin un promotor de aluminio. La síntesis de metanol puede llevarse a cabo in situ o en un reactor separado del procedimiento de carbonilación de la presente invención.

El producto del procedimiento de carbonilación puede ser ácido acético y también puede comprender acetato de metilo. El acetato de metilo puede convertirse en ácido acético mediante métodos conocidos.

El procedimiento puede llevarse a cabo en presencia o ausencia sustancial de agua. Cuando se usa un derivado reactivo tal como un éster o un éter como la alimentación, también se alimenta agua a la reacción, tal como en una relación molar de agua: éter dimetilico de más de 0 a menos de o igual a 1.

La pureza del monóxido de carbono usado no se considera especialmente crítica aunque es deseable usar mezclas gaseosas en las que el monóxido de carbono sea el componente principal. Puede tolerarse la presencia de pequeñas cantidades de impurezas tales como nitrógeno y los gases nobles. Además, mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno como las producidas mediante el reformado o la oxidación parcial de hidrocarburos (gas de síntesis) también pueden usarse en el procedimiento de la presente invención.

El catalizador usado en el procedimiento de la presente invención es una zeolita de mordenita modificada que se ha intercambiado iónicamente, o cargado de otro modo con cobre. La estructura de la mordenita es muy conocida y se define, por ejemplo, en 'Atlas of Zeolite Structure Types' de W M Meier y D H Olson, publicado por the Structure Commission of the International Zeolite Association en 1978. Se caracteriza además por tener un índice de restricción de 0,4 y una relación de sílice a alúmina en el intervalo de 8:1 a 20:1. Es bien conocido por los expertos en la técnica que la relación de sílice a alúmina puede incrementarse al usar técnicas de desaluminación, por ejemplo, mediante tratamiento hidrotérmico o percolación con ácido de la mordenita. La mordenita también posee un patrón de difracción de rayos X del polvo característico que será muy conocido por los expertos en la técnica. Para el procedimiento de la presente invención, se prefiere que la mordenita tenga una relación de sílice a alúmina en el intervalo de 8:1 a 50:1, preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 30:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 15:1 a 25:1.

El elemento modificador de la estructura (galio) puede introducirse en la estructura por cualquier medio convencional. Por ejemplo, la mordenita puede sintetizarse usando precursores adecuados para los componentes de silicio, aluminio y galio de la estructura, tal como al hacer reaccionar conjuntamente una mezcla que comprende sílice de pirólisis, nitrato de galio y aluminato sódico.

Para el procedimiento de la presente invención, se prefiere que la mordenita tenga una relación de sílice a los óxidos del elemento modificador de la estructura (es decir, total de óxido de galio) en el intervalo de 10:1 a 50:1, preferiblemente en el intervalo de 20:1 a 50:1, y más preferiblemente en el intervalo de 30:1 a 40:1.

Antes del uso como un catalizador, la mordenita se intercambia iónicamente o se carga de otro modo con cobre. Si la mordenita va a intercambiarse iónicamente, hasta 80 % de los sitios intercambiables catiónicamente en la zeolita puede intercambiarse, p. ej., con iones Cu^{2+} usando técnicas muy conocidas. Se prefiere que los cationes restantes en la mordenita intercambiada sean protones, de ahí que sea conveniente empezar el procedimiento de intercambio desde la forma amónica o hidrogenada.

Como una alternativa al intercambio iónico, la forma amónica o hidrogenada de la mordenita puede impregnarse con una solución de la sal del metal y subsiguientemente secarse. Si se usa la forma amónica, se prefiere calcinar la mordenita después de la carga o el intercambio. Las cantidades usadas son preferiblemente tales que producen un catalizador que tiene un contenido de metal de 0,5 a 10% en peso basado en el catalizador total.

Preferiblemente, el catalizador de mordenita se activa antes del uso, por ejemplo, al someter el catalizador de mordenita durante al menos una hora a temperatura elevada bajo nitrógeno, monóxido de carbono o hidrógeno fluyentes.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente al hacer pasar vapor de metanol y monóxido de carbono gaseoso a través de un lecho fijo o fluidizado del catalizador mantenido a la temperatura y presión requeridas. Tal procedimiento se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de yodo. Por sustancialmente se entiende que el contenido de yodo de los gases de alimentación y el catalizador es menor de 500 ppm y preferiblemente menor de 100 ppm.

El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 250 a 600°C, preferiblemente de 250 a 400°C, y a una presión en el intervalo de 10 a 200 bares, preferiblemente de 10 a 150 bares, tal como de 25 a 100 bares.

La relación molar de monóxido de carbono a metanol está adecuadamente en el intervalo de 1:1 a 60:1, preferiblemente de 1:1 a 30:1, lo más preferiblemente de 2:1 a 10:1. Si se alimenta al lecho de catalizador en forma líquida, la Velocidad Espacial Horaria de Líquido (LHSV) de la alimentación de metanol debe estar preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2.

El ácido acético producido mediante el procedimiento de la presente invención puede retirarse en la forma de un vapor y posteriormente condensarse hasta un líquido. El ácido acético puede purificarse subsiguientemente usando técnicas convencionales, tales como destilación.

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Síntesis de Mordenita

Ejemplo Comparativo A: Síntesis de Mordenita de Ga

Bromuro de tetraetilamonio (TEA) (9,47 g) se disolvió en 30 g de agua destilada y a continuación se añadió a una suspensión de 22,26 g de sílice de pirólisis (Cab-O-Sil) en 150 g de agua destilada. La mezcla resultante se agitó a fondo. Una solución de hidróxido sódico (6,75 g) en 30 g de agua destilada se añadió a la suspensión y la mezcla se removió a continuación durante una hora. Después de este período se preparó una solución de nitrato de galio al disolver 7,53 g de nitrato de galio en 70 g de agua destilada. La solución de nitrato de galio se añadió a continuación a la suspensión de sílice y el gel resultante se removió durante 1 hora más. Se calculó que la estequiometría del gel era: $25,2 \text{ SiO}_2 \cdot 1,0 \text{ Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5,7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3,0 \text{ TEABr} \cdot 1054 \text{ H}_2\text{O}$

El gel se transfirió a continuación a un autoclave de acero inoxidable y se calentó a 150°C durante 16 días. Después de este período el autoclave se enfrió y el contenido se filtró y se lavó con cantidades copiosas de agua destilada. El sólido blanco se secó a continuación a 120°C durante la noche.

El análisis de difracción de rayos X mostraba que el material era altamente cristalino y tenía una estructura de mordenita. El análisis químico revelaba que el material tenía una composición estructural de $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 31,1$.

Ejemplo 1: Síntesis de Mordenita de Ga/Al "Baja en Al"

Un gel de síntesis de mordenita se preparó de acuerdo con el método del Ejemplo Comparativo A, excepto que una mezcla de nitrato de galio y aluminato sódico se añadió a la mezcla de reacción. Esto se conseguía al añadir una solución de nitrato de galio (6,02 g disueltos en 35 g de agua destilada) y una solución de aluminato sódico (0,50 g disueltos en 35 g de agua destilada) al gel de sílice con remoción vigorosa. Después de remover durante una hora, el gel resultante se transfirió a un autoclave de acero inoxidable y se calentó a 150°C durante 11 días. Se calculó

que la estequiometría del gel era: $126,4\text{SiO}_2 \cdot 4,0\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29,6\text{Na}_2\text{O} \cdot 15,2\text{TEABr} \cdot 5276\text{H}_2\text{O}$

Después de este período el autoclave se enfrió y el contenido se filtró y se lavó con cantidades copiosas de agua destilada. El sólido blanco se secó a continuación a 120°C durante la noche.

- 5 El análisis de difracción de rayos X mostraba que el material era altamente cristalino y tenía una estructura de mordenita. El análisis químico revelaba que la zeolita de mordenita contenía tanto galio como aluminio estructurales y tenía la composición estructural de $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 32,6$ y una $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102,4$.

Ejemplo 2: Síntesis de Mordenita de Ga/Al "Alta en Al"

- 10 En este Ejemplo, zeolita de mordenita de Ga/Al se sintetizó con una cantidad incrementada de aluminio estructural. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la cantidad de aluminato sódico añadida se incrementaba de 0,50 g a 2,88 g. Se calculó que la estequiometría del gel era: $48,5\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29,6\text{Na}_2\text{O} \cdot 15,2\text{TEABr} \cdot 5276\text{H}_2\text{O}$

El gel resultante se calentó a 150°C durante 14 días. El sólido cristalino resultante se filtró, se lavó con cantidades copiosas de agua y se secó a 120°C durante la noche.

- 15 El análisis de difracción de rayos X mostraba que el material era altamente cristalino y tenía una estructura de mordenita. El análisis químico revelaba que la zeolita de mordenita contenía tanto galio como aluminio estructurales y tenía la composición estructural de $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 39,2$ y una $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,4$.

Ejemplo Comparativo B: Síntesis de Mordenita "Baja en Al"

- 20 Una mordenita "baja en Al" se preparó mediante percolación con ácido. 30 g de una zeolita de mordenita disponible comercialmente (de PQ, CBV20A, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,4$) se sometió a reflujo durante 2 horas en una solución de ácido clorhídrico preparada al diluir 24 ml de ácido clorhídrico concentrado con 76 ml de agua destilada. Después de este período el sólido se filtró y se lavó con cantidades copiosas de agua destilada.

El análisis de difracción de rayos X mostraba que el material todavía era altamente cristalino y tenía la estructura de mordenita. El análisis químico revelaba que el material tenía una composición estructural de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36,0$.

Ejemplo Comparativo C: Mordenita de Al

- 25 La zeolita de mordenita disponible comercialmente (de PQ, CBV20A, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,4$) se usó como un Ejemplo Comparativo adicional.

Preparación del Catalizador

- 30 Las mordenitas sintetizadas del Ejemplo Comparativo A y los Ejemplos 1 y 2 se calcinaron al calentar los sólidos a 550°C durante 6 h para retirar la pl antilla orgánica. Las mordenitas de los Ejemplos Comparativos A a C y los Ejemplos 1 y 2 se convirtieron en la forma amónica al poner en contacto los sólidos con una solución 1,5 M de solución de nitrato amónico a 80°C durante 3 h antes de filtrar y secar. La relación en peso de la solución de nitrato amónico 1,5 M a mordenita usada para los intercambios era 25:1. El procedimiento de intercambio se repitió tres veces para cada mordenita.

- 35 Las mordenitas en forma amónica se convirtieron en las formas ácidas cargadas con cobre al impregnar las mordenitas con una solución de cobre s eguido por calcinación. Todas las mordenitas preparadas tenían una carga de cobre nominal de aprox. 7% p/p.

- 40 El siguiente procedimiento con referencia al Ejemplo Comparativo B es ilustrativo del procedimiento de carga de cobre. 23,04 g de la forma amónica de la mordenita "baja en Al" preparada en el Ejemplo Comparativo B se añadieron a una solución de trihidrato de nitrato de cobre (6,33 g) en 140 g de agua destilada y se removieron vigorosamente. La solución se evaporó hasta sequedad al calentar a 80°C . El sólido azul se calcinó a 500°C durante 2 horas. El análisis químico revelaba que el material contenía 6,6% p/p de Cu.

Los catalizadores se utilizaron a continuación triturando las zeolitas cargadas con cobre a 10 toneladas en una prensa de infrarrojos y el comprimido resultante se rompió y el material se tamizó hasta un intervalo de tamaño de 250 - 850 micras.

Carbonilación de Metanol

Cada uno de los catalizadores de los Ejemplos Comparativos A a C y los Ejemplos 1 y 2 se usaron para catalizar la reacción de metanol y monóxido de carbono en un microreactor de alta presión de un solo paso. El volumen de catalizador usado era típicamente 10 ml. Se usó un prehecho de granulos de carburo de silicio para proporcionar un precalentamiento eficaz de los reaccionantes antes de poner en contacto con el catalizador. Los catalizadores se activaron bajo nitrógeno fluuyente (1 00 ml/min) a 350°C durante 16 horas y a continuación se redujeron bajo monóxido de carbono (200 ml/min) a 350°C durante 2 horas. A continuación el sistema se presurizó hasta 25 atm usando un regulador de contrapresión. El caudal del monóxido de carbono se ajustó hasta 800 ml/min y se alimentó metanol al reactor a través de una bomba (gasto = 0,15 ml/min). Los productos líquidos y sólidos se recogieron en una trampa enfriada, mientras que los productos y reaccionantes gaseosos se muestrearon a guisa de regulador de contrapresión.

La reacción se muestreó cada tres horas. Todas las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases periférica. El nivel de dióxido de carbono formado como un subproducto a partir de la reacción de desplazamiento de gas de agua competitiva era relativamente baja en todos los casos, estando en el intervalo de 1 a 10% en moles de los moles totales de producto formados.

Los resultados de los experimentos de carbonilación se dan en las Tablas 1 a 3.

Tabla 1 Comportamiento Catalítico de Mordenita de Cu/H-(Ga) y Mordenitas de Cu/H-(Ga,Al) para Carbonilación de Metanol

Catalizador	Catalizador SiO ₂ /Ga ₂ O ₃	Catalizador SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Tiempo de Reacción (h)	Conversión de MeOH (%)	Selectividad de Productos (% en moles de C)			
					DME	HC ⁽ⁱ⁾	MeOAc	AcOH
Ejemplo Comparativo A	30,6	-	3	92,5	48,5	4,8	31,6	15,1
			7	88,7	82,7	1,1	13,5	5,4
Ejemplo 1	32,6	102,4	3	99,5	0,0	22,8	6,9	68,2
			6	98,2	1,2	7,5	34,8	52,6
Ejemplo 2	39,2	19,4	3	96,8	2,0	44,8	23,4	29,8
			6	97,0	4,2	3,1	49,2	42,9
Temperatura de Reacción = 350°C, Presión = 25 bar man., GHSV=4400, CO/MeOH = 9, LHSV=0,9 (i) HC = hidrocarburos								

Los resultados de la Tabla 1 demuestran que el catalizador que tiene una estructura de mordenita que contiene galio (Ejemplo Comparativo A) es capaz de catalizar la carbonilación sin yoduro de metanol en ácido acético. Si embargo, los catalizadores de los Ejemplos 1 y 2 en los que estaban presentes tanto aluminio como galio en la estructura de la mordenita muestran que pueden alcanzarse actividades y selectividades para productos de ácido acético y acetato de metilo muy superiores.

El beneficio de utilizar tanto aluminio como galio en la estructura de la mordenita sobre la selectividad para los productos se demuestra adicionalmente en la Tabla 2.

Tabla 2 Comparación de Selectividades para Productos para Catalizadores de Mordenita de Cu/H-(Al) y Mordenita de Cu/H-(Ga, Al)

Catalizador	Catalizador SiO ₂ /Ga ₂ O ₃	Catalizador SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Selectividad para Productos (% en moles de C)			
			DME	HC	MeOAc	AcOH
Ejemplo 2	39,2	19,4	4,2	3,1	49,2	42,9
Ejemplo Comparativo B	-	36,0	60,4	1,1	28,9	6,0
Ejemplo Comparativo C	-	20,0	6,7	34,7	17,5	39,3
Tiempo de reacción = 6 horas. Temperatura de Reacción = 350°C, Presión = 25 bar man., GHSV=4400, CO/MeOH = 9, LHSV=0,9						

5 Puede observarse a partir de la Tabla 2 que pueden alcanzarse alta actividad, según se evidencia por una baja selectividad para DME, y alta selectividad para productos de ácido acético y acetato de metilo con el catalizador de mordenita que contiene Ga y Al (Ejemplo 2) cuando se compara con un sistema solo de aluminio que da selectividades relativamente altas para subproducto hidrocarbonado con alto contenido de aluminio estructural y baja actividad (según se evidencia por la alta cantidad de DME producido) con bajo contenido de aluminio estructural.

10 La Tabla 3 de muestra que se retiene una selectividad considerable para ácido acético y acetato de metilo para los catalizadores de la presente invención incluso después de 70 horas en la corriente.

Tabla 3 Estudio de Longevidad para el Ejemplo 1

Tiempo (h)	Conversión de MeOH (%)	Selectividad para Productos (% en moles de C)			
		DME	HC	MeOAc	AcOH
3	99,5	0,0	22,8	6,9	68,2
6	98,2	1,2	7,5	34,8	52,6
26	93,1	41,2	1,2	39,9	17,5
59	86,4	61,1	0,3	30,4	8,1
68	88,7	77,4	0,7	15,2	6,6
Temperatura de Reacción = 350°C, Presión = 25 bar man., GHSV = 4400, CO/MeOH = 9, LHSV = 0,9					

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar ácido acético y/o un éster o anhídrido del mismo, procedimiento que comprende poner en contacto metanol y/o un derivado reactivo del mismo seleccionado de acetato de metilo y éter dimetílico con monóxido de carbono sustancialmente en ausencia de los halógenos o derivados de los mismos y en presencia de un catalizador a una temperatura en el intervalo de 250-600°C y a una presión en el intervalo de 10 a 200 bar, caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente en mordénita que tiene, como elementos estructurales, silicio, aluminio y galio, y que se ha intercambiado iónicamente o cargado de otro modo con cobre.
2. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mordénita tiene una relación de sílice a alúmina en el intervalo de 10:1 a 30:1.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la relación de sílice a óxido de galio está en el intervalo de 20:1 a 50:1.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mordénita tiene hasta 80% de sus sitios intercambiables intercambiados iónicamente con cobre.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador tiene un contenido de metal de 0,5 a 10% en peso basado en el peso total del catalizador.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador se activa antes del uso.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador se activa al poner en contacto el catalizador con nitrógeno, monóxido de carbono o hidrógeno fluyentes durante al menos una hora a temperatura elevada.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que monóxido de carbono y vapor de metanol se alimentan a través de un lecho fijo o fluidizado del catalizador sustancialmente en ausencia de yoduro.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metanol se genera a partir de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno.
10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el metanol se genera in situ.
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se emplea éter dimetílico como el derivado reactivo.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que se emplea una mezcla de metanol y éter dimetílico.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 y en el que se usa agua como una alimentación al procedimiento.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la relación molar de agua: éter dimetílico está en el intervalo (de más de 0) hasta menos de o igual a 1.
15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el procedimiento se lleva a cabo en ausencia sustancial de agua.
16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 250 a 400°C y a una presión en el intervalo de 10 a 150 bar.
17. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la relación molar de monóxido de carbono a metanol está en el intervalo de 1:1 a 30:1.
18. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la velocidad espacial horaria de líquido de metanol está en el intervalo de 0,5 a 2.