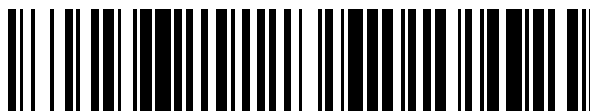


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 679**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

B01J 29/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2007 E 07732156 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2004588**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos**

30 Prioridad:

12.04.2006 GB 0607395

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

11.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LAW, DAVID JOHN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 679 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar ácido acético y/o acetato de metilo por reacción de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende ferrierita.

La preparación de ácido acético a partir de metanol y monóxido de carbono es un procedimiento de carbonilación bien conocido y que se efectúa comercialmente. A escala comercial, la preparación de ácido acético puede realizarse como un procedimiento en fase líquida homogénea en donde la reacción de carbonilación es catalizada por un complejo soluble de rodio/yoduro y un yoduro de alquilo tal como yoduro de metilo. Los principales inconvenientes de este procedimiento consisten en el uso de yoduro el cual puede conducir a problemas de corrosión y en las dificultades asociadas con la separación de los productos y componentes catalíticos a partir de una sola fase. Ambos inconvenientes podrían solucionarse en el caso de que se pudiera desarrollar un procedimiento heterogéneo empleando un catalizador sólido libre de yoduro.

La GB 1185453 describe ciertos catalizadores multifásicos que comprenden un metal catalíticamente activo que incluye, inter alia, cobre, rodio e iridio soportados en una amplia variedad de materiales de soporte que incluyen silices, alúminas, carbones, zeolitas, arcillas y polímeros. Estos catalizadores multifásicos son descritos como de utilidad en la carbonilación en fase gaseosa heterogénea de metanol a ácido acético en presencia de un haluro promotor. Un procedimiento similar se describe en GB 1277242, aunque ninguna de estas patentes ejemplifica el uso de zeolitas en dicho procedimiento.

La US 4612387 describe un procedimiento para preparar ácidos y ésteres monocarboxílicos que comprende poner en contacto monóxido de carbono con un alcohol monohídrico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de una zeolita de aluminosilicato cristalino que tiene una relación de sílice a alúmina de al menos 6 aproximadamente y un índice de constreñimiento del orden de 1 a 12 bajo una presión de al menos 1 atmósfera. Las zeolitas sumamente preferidas de acuerdo con esta definición son ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38 y ZSM-35, prefiriéndose en particular la ZSM-5.

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

En Angew. Chem. Int. Ed 2006, 45, 1617-1620 se describe la carbonilación de dimetiléter a acetato de metilo a baja temperatura en presencia de ciertos catalizadores de zeolitas libres de haluro. Este artículo ejemplifica la carbonilación acuosa de dimetiléter en presencia de mordenita y la carbonilación anhidra de dimetiléter empleando ferrierita.

La EP 0596632 A1 describe un procedimiento para la preparación de un ácido carboxílico alifático poniendo en contacto un alcohol o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono, sustancialmente en ausencia de halógenos o sus derivados, en presencia de un catalizador que consiste esencialmente en una zeolita de mordenita que ha sido intercambiada iónicamente o cargada con cobre, níquel, iridio, rodio o cobalto, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura del orden de 300° a 600° C y a una presión del orden de 15 a 200 bares.

En Venkatathri (Bulletin of the Catalysis Society of India, 5, 2006, 101-109) se describe la síntesis de ZSM-35 y su caracterización empleando XRD, SEM, FT-IR en la región de la estructura, 27Al, 29Si MASNMR y 27Al, 23Na, 3Q-MASNMR y la evaluación de la actividad respecto a la isomerización de n-hexano. Los resultados son comparados con Ferrierita.

De este modo, sigue existiendo la necesidad de disponer de un procedimiento heterogéneo mejorado para la preparación de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos a partir de alcoholes y/o derivados reactivos de los mismos y monóxido de carbono.

Se ha comprobado ahora que un procedimiento de carbonilación heterogénea utilizando una zeolita de ferrierita (referida de aquí en adelante como ferrierita) como catalizador proporciona importantes selectividades a productos de carbonilación (el ácido carboxílico y/o derivados del mismo).

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar ácido acético y/o acetato de metilo que comprende poner en contacto metanol y/o un derivado reactivo del mismo seleccionado entre dimetiléter y acetato de metilo con monóxido de carbono bajo condiciones acuosas en presencia de un catalizador de ferrierita.

Empleando ferrierita como el catalizador en el procedimiento de la presente invención, se pueden conseguir altas selectividades a productos de carbonilación con baja formación de subproductos de hidrocarburos tales como alcanos C₁-C₁₂, alquenos e hidrocarburos aromáticos polimetilados.

Se puede emplear una mezcla de metanol y acetato de metilo.

- 5 El producto del procedimiento de carbonilación puede ser ácido acético y/o acetato de metilo. Cuando se emplea metanol como la alimentación, el producto comprende predominantemente ácido acético pero también puede comprender algo de acetato de metilo. Cuando el producto es acetato de metilo, este se puede convertir a ácido acético por métodos conocidos, por ejemplo por hidrólisis empleando destilación reactiva.

- 10 El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo bajo condiciones acuosas. La alimentación que comprende metanol, acetato de metilo o dimetiléter o cualquier combinación de los mismos puede contener agua. Adecuadamente, cuando se emplea metanol como alimentación, la relación molar de agua a alcohol es del orden de 10:1 a 1:1, tal como 3:1 o 1:1. Cuando se utiliza acetato de metilo o dimetiléter como alimentación, la relación molar de agua a éster o éter es adecuadamente del orden de 10:1 a 1:1, tal como 2:1 y 1,5:1.

- 15 El agua puede ser alimentada por separado de o junto con el metanol y/o derivado reactivo del mismo. El agua puede estar presente en forma líquida o de vapor.

Alternativamente, dependiendo de la naturaleza de la alimentación, el agua puede ser generada in situ, por ejemplo mediante la dimerización de la alimentación de metanol a dimetiléter o por vía de la esterificación de metanol y ácido acético producto. Adecuadamente, la cantidad de agua generada puede ser tal que la relación de grupos alquilo derivados de la alimentación de metanol o acetato de metilo o dimetiléter a agua es menor de o igual a 1.

- 20 La pureza del monóxido de carbono usado no se considera especialmente crítica. El monóxido de carbono puede comprender sustancialmente monóxido de carbono puro, por ejemplo, monóxido de carbono proporcionado habitualmente por proveedores de gases industriales o puede contener pequeñas cantidades de impurezas tales como nitrógeno y los gases nobles que no interfieren con la conversión de los reactantes a los productos de carbonilación deseados. El monóxido de carbono se puede emplear en mezcla con hidrógeno. Adecuadamente, la relación de CO:H₂ es del orden de 1:3 a 15:1 en base molar, tal como de 1:1 a 10:1. Por ejemplo, en el procedimiento de la presente invención también se pueden emplear mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno tal como se producen por el reformado u oxidación parcial de hidrocarburos (gas de síntesis).

- 30 El catalizador usado en el procedimiento de la presente invención es una zeolita de ferrierita. La ferrierita es un miembro de la clase de minerales de zeolitas de aluminosilicato con una fórmula expresada generalmente como Na_{0,8}D_{0,2}MgSi₁₅Al₃O_{36,9}H₂O o (Mg,Na₂,K₂,Ca)3-5Mg[A₁₅₋₇Si_{27,5-31}O₇₂].18H₂O. Es disponible a partir de un número de fuentes comerciales de tales materiales. Además se caracteriza por un índice de constreñimiento de 8,2-10,5 y una relación de sílice a alúmina del orden de 20-60. Para los expertos en la materia es bien conocido que la relación de sílice a alúmina puede incrementarse empleando técnicas de desaluminación, por ejemplo, mediante tratamiento hidro-térmico o lixiviación ácida de la ferrierita. La ferrierita también posee un patrón de difracción en polvo de rayos X característico que es bien conocido para los expertos en la materia. Más información sobre la ferrierita puede encontrarse en la página web de la asociación internacional de zeolitas: www.iza-online.org.

Para el procedimiento de la presente invención es preferible que la ferrierita tenga una relación molar de sílice a alúmina del orden de 10:1 a 30:1, con suma preferencia del orden de 15:1 a 25:1.

- 40 Opcionalmente, la ferrierita puede comprender uno o más elementos adicionales tales como galio, hierro, boro, cobre, plata, oro, níquel, cobalto, indio y rodio. Tales elementos puede estar presentes en su estructura o pueden ser cargados en la ferrierita por medios conocidos. Por ejemplo, la ferrierita, además de átomos de silicio y aluminio puede contener también otros elementos en su estructura. Dichos elementos modificadores de la estructura pueden ser galio, hierro o boro. Los elementos modificadores de la estructura pueden ser introducidos en la estructura por métodos convencionales, por ejemplo mediante síntesis hidrotérmica. Técnicas de preparación adecuadas se describen, por ejemplo, en EP-A-234 755 y Catalysis Today 110 (2005) páginas 255-263. Cuando se emplea un modificador de la estructura, la ferrierita puede adecuadamente tener una relación molar de sílice al óxido del elemento modificador de la estructura del orden de 10:1 a 100:1.

- 50 La ferrierita puede también ser intercambiada iónicamente o cargada de otro modo con uno o más elementos tales como cobre, plata, níquel, iridio, cobalto o rodio. La forma de cargar la ferrierita con uno o más metales puede efectuarse por cualquier método tal como las técnicas bien conocidas de intercambio iónico, impregnación y humectación incipiente. Si la ferrierita ha de ser intercambiada iónicamente, hasta el 100% de los sitios intercambiables catiónicamente presentes en la ferrierita pueden ser intercambiados con los cationes metálicos empleando técnicas bien conocidas. Es preferible que los restantes cationes en la ferrierita intercambiada sean protones puesto que es conveniente iniciar el procedimiento de intercambio desde la forma amonio o la forma

hidrógeno.

5 Como alternativa al intercambio iónico, la forma amonio o la forma hidrógeno de la ferrierita puede ser impregnada con soluciones de una o más sales metálicas y secarse posteriormente. Con preferencia, la ferrierita se calcina, por ejemplo, en aire, a altas temperaturas tales como de 500-600° C, después de la carga o intercambio de metales. Las cantidades usadas son preferentemente tales que produzcan un catalizador que tiene un contenido en metal de 0,001 a 45,6% en peso basado en el catalizador total, tal como 0,01-30% en peso. Alternativamente, la carga de metal se puede expresar en base a sitios intercambiables, que en general es considerada como aquella equivalente a los moles de aluminio por unidad en volumen o por unidad en peso de ferrierita. La carga de metal puede ser adecuadamente de 1 a 100 moles% de sitios intercambiables.

10 El catalizador de ferrierita se activa antes de su uso, por ejemplo, sometiendo el catalizador de ferrierita durante al menos una hora a temperatura elevada bajo un flujo de nitrógeno, monóxido de carbono o hidrógeno.

15 En la puesta en práctica del procedimiento de carbonilación, puede ser deseable mezclar el catalizador de ferrierita con un material inerte que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento. Dichos materiales incluyen sustancias de origen sintético o natural así como materiales inorgánicos tal como sílice o carborundum.

Opcionalmente, antes de alimentar el metanol sobre el catalizador, el metanol puede ser pasado a través de un pre-lecho, por ejemplo un pre-lecho de gamma-alúmina, a la temperatura de reacción.

20 El procedimiento de la presente invención se efectúa preferentemente pasando vapor de metanol y gas de monóxido de carbono a través de un lecho fijo, fluidificado o móvil del catalizador mantenido a la temperatura y presión deseadas.

Con preferencia, el procedimiento de la presente invención se efectúa sustancialmente en ausencia de haluros, tales como yoduros. Por el término "sustancialmente" se quiere dar a entender que el contenido en haluro, por ejemplo yoduro, de los gases de alimentación y catalizador es menor de 500 ppm y con preferencia menor de 100 ppm.

25 El procedimiento se efectúa adecuadamente a una temperatura del orden de 200 a 600° C, con preferencia de 250 a 400° C.

El procedimiento se realiza adecuadamente a una presión del orden de 100 a 200 bares relativos, con preferencia de 10 a 150 bares relativos, tal como de 25 a 100 bares relativos.

La relación molar de monóxido de carbono a metanol o derivado reactivo del mismo es adecuadamente del orden de 1:1 a 99:1, tal como de 1:1 a 30:1.

30 La Velocidad Espacial Horaria de Gas (GHSV) es adecuadamente de 500 a 1.500 h⁻¹, tal como de 2.000 a 10.000 h⁻¹.

El procedimiento se puede realizar como un procedimiento en lecho fijo, en lecho fluido o en lecho móvil.

El procedimiento puede ser efectuado bien como un procedimiento continuo o bien como un procedimiento discontinuo, preferentemente continuo.

35 Esencialmente, el procedimiento es un procedimiento en fase gaseosa siendo introducidos los reactantes en fase líquida o gaseosa y saliendo los productos como gases. Los productos de carbonilación pueden ser posteriormente enfriados y condensados. Cuando el producto es acetato de metilo, este puede ser recuperado de los productos de reacción e hidrolizado para formar ácido acético. El ácido acético puede ser luego purificado empleando técnicas convencionales, tal como destilación.

40 La invención será ahora ilustrada con referencia a los siguientes ejemplos.

Preparación del catalizador

Preparación de Cu-H-MOR

5 Se trataron 50,02 g de mordenita (de Tosoh Corp.) que tiene una relación de sílice:alúmina de 19 con 0,033 moles de nitrato de cobre semipentahidratado (de Aldrich) disueltos en 50 ml de agua. Se añadieron alrededor de 100 ml de agua a la mezcla para formar una suspensión espesa móvil. La mezcla se agitó a fondo evitando la introducción de aire en la mezcla utilizando una varilla de agitador magnético (aproximadamente 200 rpm). La agitación se continuó durante 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante se secó entonces con ayuda de un evaporador rotativo hasta obtenerse un polvo. El polvo se secó luego a 110° C durante 3 horas en aire seguido por calcinación a 500° C durante 24 horas. Después del enfriamiento, el material sólido fue prensado empleando una prensa de 12 toneladas y un ajuste del troquel de 32 mm, tras lo cual se molió ligeramente empleando un almirez y mortero para proporcionar tamaños de partícula de 0,5 a 1 mm. La mordenita contenía 4% en peso de cobre (40 moles% de cobre tal como se determinó por espectroscopía de absorción de plasma acoplado inductivamente (ICP)).

15 Preparación de H-FER

Aproximadamente 50 g de ferrierita amónica (de Zeolyst International, CP914C.), que tiene una relación de sílice:alúmina de 20 se secaron a 110° C durante 3 horas en aire seguido por calcinación a 500° C en aire durante 24 horas. Después de enfriar, el material sólido fue prensado empleando una prensa de 12 toneladas y un ajuste del troquel de 32 mm, tras lo cual se molió ligeramente usando un almirez y mortero para proporcionar tamaños de partícula de 0,5 a 1 mm.

Preparación de Cu-H-FER

25 Se trataron 50,27 g de ferrierita amónica (de Zeolyst International, CP914C.) que tiene una relación de sílice:alúmina de 20 con 0,033 moles de nitrato de cobre semipentahidratado (de Aldrich) disueltos en 50 ml de agua. A la mezcla se añadieron aproximadamente 10 ml de agua para formar una suspensión espesa móvil. La mezcla se agitó a fondo evitando la introducción de aire en la mezcla utilizando una varilla de agitador magnético (aproximadamente 200 rpm). La agitación se continuó durante 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante se secó entonces con ayuda de un evaporador rotativo hasta obtenerse un polvo. El polvo se secó luego a 110° C durante 3 horas en aire seguido por calcinación a 500° C durante 24 horas. Después del enfriamiento, el material sólido fue prensado empleando una prensa de 12 toneladas y un ajuste del troquel de 32 mm, tras lo cual se molió ligeramente empleando un almirez y mortero para proporcionar tamaños de partícula de 0,5 a 1 mm.

Preparación de Ag-H-FER

35 Se trataron 17,03 g de ferrierita amónica (de Zeolyst International, CP914C.) que tiene una relación de sílice:alúmina de 20 con 0,0065 moles de nitrato de plata (de Aldrich) disueltos en 50 ml de agua. A la mezcla se añadieron aproximadamente 10 ml de agua para formar una suspensión espesa móvil. La mezcla se agitó a fondo evitando la introducción de aire en la mezcla utilizando una varilla de agitador magnético (aproximadamente 200 rpm). La agitación se continuó durante 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante se secó entonces con ayuda de un evaporador rotativo hasta obtenerse un polvo. El polvo se secó luego a 110° C durante 18 horas en aire seguido por calcinación a 500° C durante 24 horas. Después del enfriamiento, el material sólido fue prensado empleando una prensa de 12 toneladas y un ajuste del troquel de 32 mm, tras lo cual se molió ligeramente empleando un almirez y mortero para proporcionar tamaños de partícula de 0,5 a 1 mm.

Carbonilación de metanol

45 Las reacciones de carbonilación fueron realizadas en un lecho fijo de un solo tubo de aproximadamente 13 mm de diámetro. Para cada reacción se diluyeron 5 ml de catalizador en una relación de 1:5 con 25 ml de perlas de sílice de tamaño de partícula equivalente para asegurar una mezcla completa. En los ejemplos 1-4 (pero no en el ejemplo 1a) se utilizó un pre-lecho de gamma-alúmina de aproximadamente 10 ml de volumen. Después de cargar el catalizador (y cuando se utilizó, el pre-lecho) en el reactor, el reactor se presurizó a la presión de reacción (30 bares relativos) con nitrógeno y posteriormente se calentó a la temperatura de reacción (300° C). El lecho de catalizador se trató entonces previamente con monóxido de carbono a la presión y temperatura de reacción durante 2 horas. Después del tratamiento previo, se alimentaron hidrógeno, monóxido de carbono y metanol al reactor y la reacción se dejó proseguir durante hasta 24 horas. Después de este tiempo, se detuvieron los gases de alimentación y el reactor se enfrió con nitrógeno y luego se ventiló. Se generó agua in situ por la dimerización del metanol a éter y por esterificación de metanol con el ácido acético producto.

Los productos gaseosos fueron analizados durante la producción mediante un cromatógrafo de gases Agilent 3000

ES 2 400 679 T3

acoplado con 3 módulos de columna Agilent y 3 detectores de conductividad térmica. Los productos líquidos fueron recogidos en un calderín de recogida de líquidos a 7° C y analizados a intervalos en un cromatógrafo de gases Chrompack CP9000 acoplado con una columna Chrompack CP-Wax 52 y un detector de ionización a la llama.

Cada reacción se llevó a cabo a una GHSV de 3.000 y una relación de CO:metanol de 9:1.

- 5 Los resultados de los experimentos se ofrecen en la siguiente tabla 1. Las selectividades a productos acetílicos se calcularon de acuerdo con la fórmula:

$$([\text{AcOH}]_{\text{out}} + [\text{MeOAc}]_{\text{out}} + [\text{EtOAc}]_{\text{out}}) \times 100 / ([\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{AcOH}]_{\text{out}} + [\text{MeOAc}]_{\text{out}} + [\text{AcH}]_{\text{out}} + [\text{EtOH}]_{\text{out}} + 2x[\text{EtOAc}]_{\text{out}} + 2x[\text{Acetona}]_{\text{out}} + \sum(n \times [\text{C}_{n-2 \text{ a } 12}]_{\text{out}})$$

en donde

- 10 AcOH es ácido acético; MeOAc es acetato de metilo; EtOAc es acetato de etilo; CH₄ es metano; AcH es acetaldehído y EtOH es etanol. Todos los componentes se expresan en moles.

Tabla 1

Ejemplo	Tiempo en operación (hr)	Metano (g/l/hr)	Hidrocarburos (C ₂ -C ₁₂) (g/l/hr)	MeOAe (g/l/hr)	AcOH (g/l/hr)	Selectividad a acetilos (%)
1 H-FER	3	1,7	4,2	68	20	75
	12	0,4	0,3	36	8	93
	14	0,2	0,1	13	1	92
1a H-FER (sin pre-lecho)	3	1,5	4,5	66	20	75
	12	0,5	0,3	36	8	93
	24	0,2	0,1	17	3	95
2 Cu-H-FER	3	0,7	7,3	62	11	64
	12	0,5	2,8	58	11	80
	24	0,1	1,9	24	4	74
3 Ag-H-FER	3	1,5	8,2	77	15	66
	12	0,3	0,1	32	8	97
	24	0,2	0	20	3	64
4 Cu-H-MOR (comparativo)	3	3,8	40	31	64	34
	12	2,9	48	55	30	25
	24	2,3	23	38	18	31

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar ácido acético y/o acetato de metilo que comprende poner en contacto metanol y/o un derivado reactivo del mismo seleccionado entre dimetiléter y acetato de metilo con monóxido de carbono bajo condiciones acuosas y en presencia de un catalizador de ferrierita.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la ferrierita tiene una relación molar de sílice:alúmina del orden de 10:1 a 30:1.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde la ferrierita tiene una relación molar de sílice:alúmina del orden de 15:1 a 25:1.
- 10 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la ferrierita es intercambiada iónicamente o cargada de cualquier otro modo con al menos un metal seleccionado entre cobre, plata, níquel, indio, cobalto y rodio.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la ferrierita es intercambiada iónicamente o cargada de cualquier otro modo con al menos un metal seleccionado entre cobre y plata.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 4 o reivindicación 5, en donde la carga de metal es del orden de 1 a 100 moles% por unidad de volumen de aluminio.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la ferrierita comprende un elemento modificador de la estructura seleccionado entre al menos uno de galio, hierro y boro.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde la ferrierita tiene una relación molar de sílice:óxido del elemento modificador de la estructura del orden de 10:1 a 100:1.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de ferrierita es activado antes de su uso.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde la ferrierita es activada poniéndola en contacto con al menos uno de nitrógeno, monóxido de carbono y aire, durante al menos 1 hora a temperatura elevada.
- 25 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agua se alimenta por separado de o junto con el alcohol y/o derivado reactivo.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en donde la relación molar de agua:alcohol es del orden de 10:1 a 1:1.
13. Procedimiento según la reivindicación 11, en donde la relación molar de agua a derivado reactivo es del orden de 10:1 a 1:1.
- 30 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde la relación molar de agua:derivado reactivo es de 2:1.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde también se alimenta hidrógeno al procedimiento.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa a una temperatura del orden de 200 a 600° C.
- 35 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa a una presión del orden de 10 a 200 bares relativos.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar de monóxido de carbono al alcohol o derivado reactivo es del orden de 1:1 a 99:1.
- 40 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la velocidad espacial horaria de gas es del orden de 500 a 15.000 h⁻¹.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa como un procedimiento en lecho fijo, en lecho fluidificado o en lecho móvil.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa como un procedimiento continuo.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa sustancialmente en ausencia de haluros.
- 5 23. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde se prepara ácido acético poniendo en contacto metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de ferrierita seleccionado entre H-ferrierita, ferrierita cargada con plata y ferrierita cargada con cobre.