

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 844**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2005 E 05708263 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1720819**

54 Título: **Procedimiento para la producción de productos de carbonilación**

30 Prioridad:

03.03.2004 GB 0404793

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

14.06.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SMITH, WARREN, JOHN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 407 844 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 producción de productos de carbonilación

5 La presente invención se refiere en general a la producción de un producto de carbonilación mediante la carbonilación de un alcohol y/o un derivado reactivo del mismo y, en particular, a la producción de un producto de carbonilación, mediante la carbonilación en fase vapor de un alcohol y/o un derivado reactivo del mismo en presencia de agua y de un catalizador de carbonilación heterogéneo.

10 El ácido acético se puede producir mediante la carbonilación catalizada con rodio, promovida con yoduro, de metanol en un medio de reacción en fase líquida homogénea, tal como se describe, por ejemplo, en US 3.769.329. La carbonilación en fase líquida, catalizada con rodio y promovida con yoduro, de metanol es un procedimiento bien conocido y se lleva a cabo a escala comercial. También se ha reconocido la conveniencia de utilizar catalizadores de carbonilación heterogéneos con el fin de facilitar la separación de producto del catalizador. Los catalizadores de carbonilación heterogéneos y su uso se describen en diversas publicaciones de patentes incluyendo, por ejemplo, WO 98/57918, EP 0885870 A1 y EP 0353722 A2.

15 La WO 98/57918 describe un procedimiento para la producción de un ácido carboxílico mediante la carbonilación de un alcohol y/o un derivado reactivo del mismo en fase líquida sobre un catalizador de carbonilación heterogéneo que comprende una especie de metal noble del grupo VIII sobre una resina polimérica que tiene grupos funcionales seleccionados entre heterociclos que contienen nitrógeno. El hidrógeno se añade a la carbonilación para reducir la lixiviación de la especie catalítica activa desde el material de soporte durante la carbonilación.

20 La EP 0885870 A1 describe un procedimiento para la producción de ácido carboxílico y/o anhídridos de ácidos carboxílicos que comprende poner en contacto un alcohol y/o un éster de ácido carboxílico, opcionalmente agua, un primer haluro de hidrocarbilo y/o un éter hidrocarbílico reactante y un segundo promotor de haluro de hidrocarbilo, con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende una resina conteniendo imidazol insoluble que soporta a una especie de metal del grupo VIII. El procedimiento puede ser efectuado en fase líquida o en fase vapor.

25 La EP 0353722 A2 describe un procedimiento para la carbonilación en fase vapor de uno o más alcoholes, éteres o éter alcoholes a ésteres y, opcionalmente, a ácidos carboxílicos sobre un catalizador sólido que comprende un anión de polioxometalato en donde el metal es al menos uno tomado del grupo V y del grupo VI de la Tabla Periódica, tal como Mo, W, V, Nb, Cr y Ta, complejoado con al menos un catión del grupo VIIIA, tal como Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt.

30 La US 6.127.432 describe procedimientos para la conversión de un material de alimentación que comprende monóxido de carbono e hidrógeno a una corriente producto que comprende al menos uno de un éster, ácido, anhídrido de ácido y mezclas de los mismos. La US 6.127.432 también describe un procedimiento para convertir un alcohol, éter y/o éter alcohol a productos oxigenados tales como ésteres, ácidos, anhídridos de ácidos y mezclas de los mismos, cuyo procedimiento puede ser efectuado en fase vapor sobre un catalizador de carbonilación de alcohol heterogéneo seleccionado entre un superácido sólido, arcilla, zeolita o tamiz molecular. Los catalizadores de carbonilación alcohólicos incluyen heteropoliácidos que comprenden un anión de polioxometanato en donde un metal, o mezcla de metales, seleccionados de los grupos 4, 5, 6 y 7 está complejoado con un catión de un miembro del grupo 7, 8, 9, 10 y/o 11 de metales, tales como Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt. Un heteropoliácido preferido comprende $MW_{12}PO_{40}$, en donde M es Ir, Ru, Rh, Pd y combinaciones de los mismos. La US 6.127.432 establece que la estabilidad del catalizador de carbonilación alcohólico heterogéneo se mejora mediante el uso de hidrógeno o de un material de alimentación que contiene hidrógeno en el procedimiento de carbonilación.

35 La entidad solicitante ha encontrado ahora que la adición de agua a la alimentación en un procedimiento de carbonilación heterogéneo en fase vapor empleando un catalizador de heteropoliácido que comprende uno o más cationes metálicos proporciona una actividad catalítica mejorada.

45 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento de carbonilación para la producción de un producto de carbonilación mediante contacto de monóxido de carbono con una alimentación que comprende un alcohol y/o un derivado reactivo del mismo en fase vapor empleando un catalizador de heteropoliácido heterogéneo que comprende uno o más cationes metálicos seleccionados entre Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt, caracterizado porque también está presente en la alimentación al menos 0,5% en peso de agua.

50 La presente invención también proporciona el uso de agua en una concentración de al menos 0,5% en peso en la alimentación a un procedimiento de carbonilación para incrementar la actividad de un catalizador de heteropoliácido heterogéneo que comprende uno o más cationes metálicos seleccionados entre Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt en la producción de un producto de carbonilación mediante contacto de monóxido de carbono con un alcohol y/o derivado reactivo del mismo en fase vapor sobre dicho catalizador.

El agua puede ser agua nueva y/o agua reciclada.

Con preferencia, el agua (agua nueva y/o de reciclaje) en la alimentación al procedimiento de carbonilación está presente en una concentración de al menos 1% en peso, tal como al menos 2% en peso. Más preferentemente, el agua en la alimentación al procedimiento de carbonilación está presente en una concentración de al menos 5% en peso.

Con preferencia, el agua (nueva y/o de reciclaje) en la alimentación al procedimiento de carbonilación está presente en una concentración de hasta 20% en peso de agua, tal como hasta 15% en peso de agua. Con suma preferencia, el agua en la alimentación al procedimiento de carbonilación está presente en una concentración de 5 a 15% en peso.

Por "catalizador de heteropoliácido que comprende uno o más cationes metálicos seleccionados entre Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt", tal como aquí se emplea, se quiere dar a entender un heteropoliácido con uno o más de los iones hidrógeno del heteropoliácido libres que han sido sustituidos por al menos uno de los cationes descritos (de aquí en adelante un heteropoliácido sustituido). Además de uno o más cationes metálicos seleccionados entre Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt, el heteropoliácido puede comprender otros cationes, tales como iones hidrógeno "residuales" y/o cationes de metales alcalinos seleccionados entre Li, Na, Rb y Cs.

Normalmente, el anión del heteropoliácido comprende 2-18 átomos de metales polivalentes enlazados a oxígeno, que son conocidos en la técnica como átomos periféricos. Estos átomos periféricos rodean a uno o más átomos centrales de manera simétrica. Los átomos periféricos son normalmente uno o más de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, cromo y tántalo, pero pueden ser o pueden incluir otros metales. Los átomos centrales son normalmente silicio o fósforo pero pueden comprender cualquiera de una amplia variedad de átomos de los grupos I-VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Estos incluyen, por ejemplo, iones cúpricos; iones divalentes de berilio, zinc, cobalto o níquel; iones divalentes de boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, fósforo, bismuto, cromo o rodio; iones tetravalentes de silicio, germanio, estaño, titanio, zirconio, vanadio, azufre, telurio, manganeso, níquel, platino, torio, hafnio, cerio y otros iones de tierras raras; iones pentavalentes de fósforo, arsénico, vanadio, antimonio; iones hexavalentes de telurio; e iones heptavalentes de yodo. Dichos heteropoliácidos son conocidos también como "polioxoaniones", "polioxometalatos" o "racimos de óxidos metálicos". Las estructuras de algunos de los aniones bien conocidos son nombradas de acuerdo con el nombre de los investigadores originales en este campo, tales como, por ejemplo, las estructuras conocidas como estructuras de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff.

Los heteropoliácidos preferidos a utilizar en el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprenden uno o más de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, cromo y tántalo como los átomos periféricos y silicio o fósforo como los átomos centrales.

Normalmente, el heteropoliácido sustituido comprenderá de 1 a 6% en peso del catión metálico sustituyente, con preferencia de 3 a 5% en peso. Los heteropoliácidos sustituidos tienen normalmente un alto peso molecular, por ejemplo, del orden de 2000 a 8000, con preferencia del orden de 2000 a 4000, y pueden incluir complejos dímeros.

Con preferencia, el heteropoliácido sustituido se elige entre ácidos silicotungsticos, ácidos silicomolibdicos, ácidos fosfotungsticos, ácido fosfomolibdicos, tales como los heteropoliácidos sustituidos de los siguientes ácidos libres:

ácido 12-tungstofosfórico $H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$

ácido 12-molibdofosfórico $H_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$

ácido 12-tungstosilícico $H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$

ácido 12-molibdosilícico $H_4[SiMo_{12}O_{40}].xH_2O$

Con preferencia, el catión metálico se elige entre uno o más de rodio, iridio y cobre y, en particular, es rodio o iridio. El rodio es el catión metálico sumamente preferido.

El heteropoliácido sustituido está soportado preferentemente. De manera adecuada, el soporte se puede elegir entre soportes de óxidos tales como sílice, sílice/alúminas, zeolitas, arcillas, tierras de diatomeas, titania y alúmina. Otros soportes no oxídicos que pueden ser usados incluyen carburo de silicio, polímeros orgánicos tales como poliestirenos reticulados y carbones. El soporte, tal como un soporte silíceo, se encuentra adecuadamente en forma de granulos, perlas, glóbulos, extruidos o pellets.

Cuando el heteropoliácido sustituido está soportado, el heteropoliácido sustituido está presente habitualmente en una carga de 20-70% en peso del peso total del heteropoliácido sustituido soportado, es decir, el heteropoliácido sustituido forma 20-70% en peso del peso total del heteropoliácido sustituido y del soporte. Con preferencia, cuando el heteropoliácido sustituido está soportado, el heteropoliácido sustituido está presente en una carga de 30-65% en peso del peso total del heteropoliácido sustituido soportado.

Con preferencia, el alcohol es un alcohol alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, incluyendo metanol, etanol, propanol, isopropanol, los butanoles, pentanoles y hexanoles. Un alcohol preferido es el metanol.

5 Derivados reactivos del alcohol que pueden ser utilizados como una alternativa a, o en adición a, el alcohol incluyen uno o más dialquileteres, ésteres del alcohol y haluros de alquilo. Derivados reactivos adecuados de metanol, por ejemplo, incluyen acetato de metilo, dimetiléter y yoduro de metilo. También se puede emplear una mezcla de un alcohol y un derivado reactivo del mismo, por ejemplo una mezcla de metanol y acetato de metilo.

10 Cuando un derivado reactivo tal como un éter o un éster de un alcohol se emplea junto con un alcohol, el éter y/o éster está presente en una cantidad que va hasta la cantidad equimolar con respecto a la cantidad de agua presente en la alimentación.

El derivado reactivo tal como un éter o un éster de un alcohol se puede emplear como una alimentación nueva y/o tal como el obtenido a partir de una corriente de reciclo.

15 El producto de carbonilación es un ácido carboxílico y/o el correspondiente éster carboxílico. De este modo, cuando se emplea metanol como la alimentación de alcohol, el producto de carbonilación comprende ácido acético y/o acetato de metilo.

Se puede producir agua durante el procedimiento de carbonilación como un subproducto de esterificación. Esta agua puede ser reciclada al reactor. Puede ser necesario añadir agua "nueva" a la alimentación de la reacción de carbonilación además de cualquier agua que puede ser reciclada con el fin de mantener la concentración deseada de agua en la alimentación al reactor.

20 El monóxido de carbono reactante puede ser esencialmente puro o puede contener impurezas tales como dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos parafínicos C₁ a C₄.

25 El monóxido de carbono (CO) puede estar presente en la reacción a cualquier presión parcial adecuada, tal como una presión parcial de al menos 0,1 bares. Más particularmente, el CO puede ser alimentado al reactor en una relación molar adecuada con respecto a la alimentación de alcohol (y/o derivado reactivo), preferentemente en una relación molar CO a alcohol de al menos 1:1, tal como al menos 5:1 y/o hasta 20:1, con suma preferencia del orden de 5:1 a 15:1.

30 En una modalidad preferida de la presente invención, la reacción de carbonilación puede ser efectuada en presencia de hidrógeno. El hidrógeno reactante puede ser alimentado al reactor como una alimentación de hidrógeno esencialmente puro o la corriente de alimentación de hidrógeno puede contener impurezas, tales como óxidos de carbono y nitrógeno. Cuando se emplea hidrógeno en el procedimiento de la presente invención, es especialmente conveniente utilizar gas de síntesis como una fuente tanto del hidrógeno como del monóxido de carbono.

35 El hidrógeno, cuando está presente, puede estar presente en la reacción en cualquier concentración de hidrógeno adecuada, tal como a una presión parcial de al menos 0,1 bares y es especialmente alimentado, bien por separado de o combinado con monóxido de carbono, de tal manera que la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono en el reactor es de al menos 1:20, tal como de 1:20 a 20:1, con suma preferencia del orden de 1:10 a 10:1.

El procedimiento de la invención puede ser efectuado a una presión por debajo de la atmosférica, pero con preferencia se efectúa a una presión total del orden de 1 a 100 bares manométricos, con preferencia de 1 a 20 bares manométricos.

40 El procedimiento se efectúa adecuadamente a una temperatura del orden de 100 a 300° C, dependiendo la temperatura operativa superior práctica de la estabilidad térmica del catalizador. Con preferencia, la temperatura es del orden de 150 a 250° C, con suma preferencia del orden de 200 a 250° C.

El procedimiento se efectúa adecuadamente poniendo en contacto los reactantes con el catalizador a una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) del orden de 100 a 10.000 h⁻¹. Con preferencia, la GHSV es del orden de 500 a 5.000 h⁻¹.

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

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

EJEMPLOS

Preparación del catalizador A

5 Se preparó como sigue un catalizador de heteropoliácido sustituido con rodio. Se disolvió $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, FW=209,26, 0,774 g) en metanol (alrededor de 200 ml) con agitación durante 30 minutos. Después de agitar la mezcla de rodio, se añadió con agitación, durante 1 hora, ácido 12-tungstosfórico ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, FW 2280 g/mol, 10,657 g). Se añadieron entonces 6,416 g de sílice (Grace, grade G57, FW=60 g/mol, tamaño de partícula 1-2 mm). La solución se agitó entonces durante 4 horas. Después de 4 horas el matraz fue transferido a un evaporador rotativo y se separó el metanol bajo una presión reducida de 337 mbar durante 1 hora para proporcionar un sólido de color rojo/naranja. Este sólido fue triturado empleando un mortero y almirez y luego se tamizó para proporcionar un catalizador con un tamaño de partícula de 0,5-1,0 mm.

10 Procedimiento de ensayo del catalizador

Se llevó a cabo un número de experimentos variando las concentraciones de agua en la alimentación y a dos velocidades espaciales horarias de gas diferentes (GHSV).

Ejemplos 1 a 3

15 Se cargaron 5 ml (alrededor de 5 g) de catalizador A en un reactor de tubo de cuarzo con una fita de soporte situada en la parte media del tubo. El reactor se llenó entonces adicionalmente con perlas de vidrio de borosilicato por encima del catalizador. El reactor se situó en la parte media de un horno vertical con revestimiento aislante en la parte superior e inferior del horno. Al tubo reactor de cuarzo se alimentaron monóxido de carbono y metanol en una relación molar de $\text{CO}:\text{MeOH}$ de 9:1. Se alimentó monóxido de carbono a una velocidad de flujo de gas de 150 ml/min en la parte superior del reactor por vía de un flujómetro. Una vez conseguido un flujo estable después de 2-3 minutos, el horno se calentó gradualmente ($5^\circ \text{C}/\text{min}$) a 100°C . El horno permaneció a 100°C durante 20 minutos para separar la mayoría del agua del catalizador, tras lo cual el horno se calentó gradualmente ($5^\circ \text{C}/\text{min}$) a 230°C . El sistema se dejó equilibrar totalmente a esa temperatura durante 15 minutos y luego se alimentaron metanol líquido y agua (cuando se utilizó) (véase tabla 1 siguiente respecto a los parámetros de flujo de alimentación de líquido) a la parte superior del reactor por vía de una bomba de jeringa. Los reactantes líquidos y gaseosos pasaron descendentemente a través del reactor para dirigirse a una trampa de líquido. La trampa de líquido comprendía un condensador de serpentín sumergido en un baño de hielo, en donde se aislaron los productos líquidos. Los productos gaseosos fueron ventilados por medio de una pieza de P conteniendo un tapón para tomar muestras de gas por vía de una jeringa de gas. Normalmente, la trampa de líquido se cambió cada hora y se tomó una muestra del gas durante la mitad de cada segmento de tiempo. Las muestras de líquido se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con una columna de punto de ebullición y un detector TCD. Las muestras de gas fueron analizadas en un cromatógrafo de gas de cuatro columnas. Después de la reacción el sistema fue purgado completamente con nitrógeno antes de retirar el reactor de la instalación de soporte. La GHSV fue de 1.800/h. Como productos de la reacción se obtuvieron ácido acético y acetato de metilo. Los resultados de los ejemplos 1 a 3 se ofrecen en la siguiente tabla 2.

35 Experimento A

Se repitió el procedimiento de ensayo del catalizador de los ejemplos 1 a 3 salvo que no se añadió agua a la alimentación de la reacción de carbonilación. Los resultados del experimento A se ofrecen en la siguiente tabla 2.

Ejemplos 4 a 5

40 Se repitió el procedimiento de ensayo del catalizador de los ejemplos 1 a 3 salvo que se utilizó una GHSV de 900/h y 10 ml de catalizador A. Los resultados de los ejemplos 4 a 6 se ofrecen en la siguiente tabla 3.

Experimento B

Se repitió el procedimiento de ensayo del catalizador de los ejemplos 4 a 5 salvo que no se añadió agua a la alimentación de la reacción de carbonilación. Los resultados del experimento B se ofrecen en la siguiente tabla 3.

Tabla 1: Parámetros de la alimentación de líquido

Agua en la alimentación (% en peso)	Velocidad de alimentación MeOH (ml/h)	Velocidad de alimentación de H ₂ O (ml/h)
0	1,60	0,00
5	1,52	0,08
10	1,44	0,16
15	1,36	0,24

Tabla 2: Resultados de los ejemplos 1 a 3 y del experimento A

Condiciones: 230° C, 1 bar, tiempo de reacción de 3 horas			
Ejemplo/Experimento	Nivel de agua (% en peso)	Conversión de MeOH (%)	Selectividad a producto (%)
A	0	17,8	94,0
1	5	22,7	95,8
2	10	32,8	95,9
3	15	29,3	95,5

5

Tabla 3: Resultados de los ejemplos 4 a 5 y del experimento B

Condiciones: 230° C, 1 bar, tiempo de reacción de 3 horas			
Ejemplo/Experimento	Nivel de agua (% en peso)	Conversión de MeOH (%)	Selectividad a producto (%)
B	0	22,0	98,1
4	5	23,0	98,9
5	10	23,8	98,9

Los resultados ofrecidos en las tablas 2 y 3 demuestran que aumentando la cantidad de agua en la alimentación a la reacción de carbonilación se puede conseguir una conversión de metanol mejorada. También se observa un incremento en la selectividad a producto en presencia de agua alimentada de forma conjunta en comparación con su ausencia. Los incrementos en actividad y selectividad son también más pronunciados en los experimentos en donde se emplean velocidades espaciales más elevadas en el reactor. De este modo, en el ejemplo 2, por ejemplo, se muestra que la conversión de metanol se aumenta desde 17,8% en peso sin agua co-alimentada a 32,8% en peso con una co-alimentación de agua de 10% en peso, mientras que la correspondiente selectividad a producto incrementa desde 94,0% a 95,9%.

10

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de carbonilación para la producción de un producto de carbonilación mediante contacto de monóxido de carbono con una alimentación que comprende un alcohol y/o un derivado reactivo del mismo en fase vapor empleando un catalizador de heteropoliácido heterogéneo que comprende uno o más cationes metálicos seleccionados entre Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt, caracterizado porque también está presente en la alimentación al menos 0,5% en peso de agua.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la alimentación comprende al menos 1% en peso de agua.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la alimentación comprende hasta 20% en peso de agua.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación comprende de 5 a 15% en peso de agua.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agua de la alimentación es agua nueva y/o agua de recicló.
- 15 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el heteropoliácido comprende de 1 a 6% en peso de uno o más cationes metálicos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de heteropoliácido comprende un catión metálico seleccionado entre rodio, iridio y cobre.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde el catión metálico es rodio.
- 20 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el heteropoliácido comprende un átomo periférico seleccionado del grupo consistente en molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, cromo y tántalo y un átomo central seleccionado entre silicio y fósforo.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el heteropoliácido se elige del grupo consistente en ácidos silicotúngsticos, ácidos silicomolibdicos, ácido fosfotúngsticos y ácidos fosfomolibdicos sustituidos.
- 25 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el heteropoliácido comprende uno o más cationes adicionales seleccionados entre iones hidrógeno residuales y cationes de metales alcalinos.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de heteropoliácido está soportado sobre un soporte.
- 30 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en donde el soporte se elige entre un soporte oxídico y un soporte no oxídico.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde el soporte oxídico se elige del grupo consistente en sílice, alúmina, sílice-alúminas, zeolitas, arcillas, tierras de diatomeas y titania.
- 35 15. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde el soporte no oxídico se elige del grupo consistente en carburo de silicio, carbones y polímeros orgánicos.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde el heteropoliácido comprende de 20 a 70% en peso basado en el peso total de heteropoliácido y soporte.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el alcohol es un alcohol alifático C₁ a C₁₂.
- 40 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en donde el alcohol se elige entre metanol, etanol, propanol, isopropanol, los butanoles, los pentanoles y los hexanoles.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado reactivo del alcohol se elige entre al menos uno de un dialquiléter, un éster del alcohol y un haluro de alquilo.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en donde el derivado reactivo se elige entre al menos uno de acetato de metilo, dimetiléter y yoduro de metilo.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación comprende un alcohol y un derivado reactivo del mismo.
- 5 22. Procedimiento según la reivindicación 21, en donde el derivado reactivo es un éter o un éster del alcohol.
23. Procedimiento según la reivindicación 22, en donde el éter y/o el éster está presente en una cantidad que va hasta una cantidad equimolar con respecto a la cantidad de agua en la alimentación.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el producto de carbonilación se elige entre al menos uno de un ácido carboxílico y un éster de ácido carboxílico.
- 10 25. Procedimiento según la reivindicación 24, en donde el producto de carbonilación se elige entre al menos uno de ácido acético y acetato de metilo.
26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar de monóxido de carbono a alcohol es del orden de 5:1 a 15:1.
- 15 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación también comprende hidrógeno.
28. Procedimiento según la reivindicación 27, en donde la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono es del orden de 1:20 a 20:1.
29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monóxido de carbono se emplea en forma de gas de síntesis.
- 20 30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa a una temperatura del orden de 100 a 300° C.
31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa a una presión del orden de 1 a 100 bares manométricos.
- 25 32. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la velocidad espacial horaria de gas es del orden de 100 a 10.000 h⁻¹.
33. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa como un procedimiento continuo.