

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 527**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2010 E 10718259 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2429702**

54 Título: **Proceso de carbonilación**

30 Prioridad:

**14.05.2009 EP 09251312**

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

**03.03.2014**

73 Titular/es:

**BP CHEMICALS LIMITED (100.0%)  
Chertsey Road  
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB**

72 Inventor/es:

**DITZEL, EVERT JAN y  
GAGEA, BOGDAN COSTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 445 527 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Proceso de carbonilación

5 Esta invención se refiere a un proceso de carbonilación para la carbonilación de metanol y/o sus derivados reactivos con monóxido de carbono para producir ácido acético y/o acetato de metilo en presencia de un catalizador de mordenita que tiene una actividad catalítica de carbonilación mejorada.

10 Las zeolitas son estructuras cristalinas microporosas que se aplican de forma generalizada como catalizadores en las industrias químicas y del petróleo. El transporte de moléculas a través de microporos zeolíticos se produce por difusión y se cree que afecta a la velocidad de una reacción. No obstante, la red microporosa limita la difusión, impidiendo el acceso a los sitios activos y limitando la velocidad de reacción. La eficacia catalítica se ha intentado mejorar mediante la introducción de mesoporosidad en la estructura del microporo. Los mesoporos ofrecen un mejor acceso a los microporos aumentando así la velocidad de difusión y por tanto el rendimiento catalítico.

La extracción selectiva de silicio de la red de una zeolita, referido en la técnica como desilicación, ha demostrado ser un método eficaz para incrementar la mesoporosidad en zeolitas. La extracción de silicio de la red dará lugar a una reducción en la relación molar de sílice:alúmina en la zeolita resultante.

15 El incremento de la mesoporosidad de la mordenita por desilicación se describe, por ejemplo, en el documento WO 2008/147190. En el documento WO 2008/147190 se prepara una mordenita mesoporosa al someter una mordenita no desaluminizada que tiene una relación atómica de Si reticular a Al de al menos 15, a un tratamiento alcalino, tal como hidróxido sódico, con el fin de generar mesoporosidad mediante la retirada de silicio.

20 El documento de Estados Unidos 5.118.482 describe un proceso para la realuminación, reduciendo así su relación de sílice:alúmina en la que el contenido de aluminio reticular de una zeolita de red deficiente que contiene aluminio no reticular se incrementa al poner en contacto la zeolita con una solución básica acuosa a una temperatura superior a 25 °C aproximadamente.

25 Las zeolitas, tales como la mordenita se sabe que catalizan las reacciones de conversión de hidrocarburos tales como el craqueo y el hidro craqueo. Por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 3.374.182 se describe un método para el tratamiento de mordenitas con soluciones cáusticas acuosas para su utilización en reacciones de conversión hidrocatalíticas. De forma similar, el documento DE 4.116.630 describe un método para la inserción de elementos en aluminosilicatos cristalinos que se pueden utilizar para catalizar reacciones de conversión de hidrocarburos.

30 Los procesos de carbonilación para la producción de ácido acético y/o acetato de metilo por carbonilación de metanol y/o sus derivados reactivos con monóxido de carbono son conocidos. Dichos procesos normalmente emplean catalizadores metálicos del Grupo VIII, tal como rodio e iridio. También se sabe que las mordenitas catalizan reacciones de carbonilación. Por ejemplo, en el documento EP-A-1.985.362 se describe un proceso para la carbonilación de dimetiléter en presencia de un catalizador de mordenita. En el documento EP-A-1.985.362 se encuentra que se puede conseguir una mejora en la actividad catalítica al utilizar un catalizador de mordenita que se haya cargado con plata y/o cobre y también un bajo nivel de platino.

35 Así, se sabe cómo mejorar la actividad catalítica de carbonilación de la mordenita mediante la utilización de metales promotores. No obstante, el uso de metales caros no es deseable y de este modo existe la necesidad de encontrar métodos alternativos para mejorar la actividad catalítica de la mordenita en procesos de carbonilación, y en particular, para mejorar la actividad catalítica de la mordenita en la carbonilación de metanol y/o sus derivados reactivos para producir ácido acético y/o acetato de metilo.

Ahora se ha comprobado que la actividad catalítica de la mordenita en reacciones de carbonilación se puede mejorar al someter la mordenita a un tratamiento con una solución básica acuosa que contiene al menos uno de iones aluminato e iones galato.

45 Por consiguiente, la presente invención ofrece un proceso para la producción de al menos un producto de carbonilación seleccionado entre ácido acético y acetato de metilo, proceso que comprende la carbonilación de al menos un reactante que se puede carbonilar seleccionado entre metanol y sus derivados reactivos con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, en el que dicho catalizador es una mordenita que se ha tratado con una solución básica acuosa que contiene al menos uno de iones aluminato e iones galato y tiene una relación de sílice: $X_2O_3$  (en la que X es Al y/o Ga) de al menos 12:1.

50 La mordenita para su utilización como catalizador en el proceso de carbonilación de la presente invención es una mordenita que se ha sometido a un tratamiento con una solución básica acuosa que contiene uno o más de iones aluminato e iones galato.

La estructura de la mordenita se define, por ejemplo, en The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5th ed. Elsevier, Ámsterdam, 2001). La versión web (<http://www.iza-structure.org/databases/>) es un compendio de detalles topológicos y estructurales acerca de las zeolitas, incluida la mordenita.

5 La mordenita es una zeolita de origen natural pero que se puede sintetizar y obtener por vía comercial. Las formas de mordenita disponibles en el mercado incluyen la forma sódica, la forma ácida y la forma amónica. La mordenita a tratar puede ser cualquier forma de mordenita, pero preferentemente es la forma H (forma ácida) o la forma amónica de la mordenita.

10 Se ha comprobado que al tratar mordenitas con una solución básica acuosa que contiene iones aluminato y/o galato se reduce la relación molar de sílice: $X_2O_3$  (en la que X es Al y/o Ga) de las mordenitas. De forma ventajosa, se ha comprobado que esta reducción en la relación de sílice: $X_2O_3$  da lugar a mordenitas que tienen una actividad catalítica de carbonilación significativamente superior en comparación con mordenitas equivalentes pero sin tratar. También se ha comprobado que la actividad catalítica de carbonilación de las mordenitas tratadas es superior a mordenitas que hayan sido tratadas con una solución básica acuosa en ausencia de iones aluminato y galato.

15 La mordenita a tratar con la solución básica acuosa que contiene iones aluminato y/o galato puede tener una relación de sílice: $X_2O_3$  de al menos 12:1, de forma conveniente en el intervalo de 12 a 250:1, por ejemplo, en el intervalo de 20 a 100:1, tal como en el intervalo de 25 a 60:1.

20 La solución básica acuosa empleada en este documento preferentemente está compuesta de un hidróxido de un metal alcalino, tal como hidróxido sódico o hidróxido de amonio, disuelto en agua. No obstante, se pueden emplear soluciones salinas de otros metales alcalinos, tales como soluciones de carbonato sódico siempre que el pH sea superior a 8.

La solución básica acuosa se puede generar al disolver una concentración suficiente de una base adecuada en agua para proporcionar un pH superior a 8. Por lo general, el pH de la solución es de 11 o superior, preferentemente, en el intervalo de 11 a 14.

25 Las concentraciones adecuadas de soluciones de hidróxido de un metal alcalino/hidróxido de amonio, tal como una solución de hidróxido sódico, están en el intervalo de 0,01 M a 1,0 M.

La mordenita también se trata con al menos uno de iones aluminato y galato. Por "iones aluminato" se entiende las especies iónicas monoméricas,  $Al(OH)_4^-$  y por "iones galato" se entiende las especies iónicas monoméricas,  $Ga(OH)_4^-$ .

30 La generación de iones aluminato y galato es conocida. Se puede utilizar cualquier fuente adecuada de aluminio y galio que sea soluble en la solución básica acuosa seleccionada y que genere iones aluminato y galato, respectivamente, en ella. Las fuentes adecuadas incluyen metales de aluminio y galio, compuestos que contienen aluminio y compuestos que contienen galio.

De manera conveniente, se pueden formar iones aluminato, por ejemplo, al disolver aluminio metálico y/o compuestos que contienen aluminio en un exceso de una solución acuosa de una base.

35 Los compuestos adecuados que contienen aluminio incluyen aluminatos de metales alcalinos, tales como aluminato sódico y sales de aluminio tales como sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y acetato de aluminio.

Los iones galato se pueden formar, por ejemplo, al disolver galio metálico y/o compuestos que contienen galio en un exceso de una solución acuosa de una base.

40 Los compuestos adecuados que contienen galio que se pueden utilizar incluyen acetilacetonato de galio, acetato de galio, nitrato de galio e hidróxido de galio.

Preferentemente, la mordenita se trata con una solución básica acuosa que contiene iones galato.

La mordenita se puede tratar en un procedimiento de una sola etapa o en un procedimiento de múltiples etapas.

45 En un procedimiento de una sola etapa, la mordenita se puede tratar con una única solución acuosa de una base que contiene iones aluminato y/o galato. Dicha solución se puede obtener al generar iones aluminato y/o galato *in situ* en una solución acuosa de una base. Los hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico, o hidróxido de amonio pueden servir como base. Por ejemplo, se puede obtener una única solución mediante la adición de una solución acuosa de un compuesto que contiene aluminio y/o galio a una solución acuosa de una base

tal como hidróxido sódico o hidróxido de amonio.

De manera alternativa, la mordenita se puede tratar en una operación en múltiples etapas en la que la mordenita se trata secuencialmente con soluciones acuosas separadas de (a) una base y (b) iones aluminato y/o galato o una fuente de los mismos. De manera conveniente, la mordenita se pone en contacto en una primera etapa con un exceso de una solución acuosa de una base y en una segunda etapa con una solución acuosa de un compuesto que contiene aluminio y/o galio.

Cuando la mordenita se trata secuencialmente, la solución acuosa que contiene iones aluminato y/o galato o una fuente de los mismos, la solución se puede añadir de forma continua a la mordenita tratada con base o se puede añadir en una única dosificación.

La concentración de iones aluminato y/o galato en la solución básica acuosa se puede modificar dependiendo del nivel de tratamiento deseado. Se ha comprobado que se puede generar una concentración eficaz de iones aluminato en la solución básica acuosa a partir de aluminio en una cantidad en el intervalo de 0,05 mmol de aluminio por gramo de mordenita a 2 mmol de aluminio por gramo de mordenita.

Se puede generar una concentración eficaz de iones galato en la solución básica acuosa a partir de galio en una cantidad en el intervalo de 0,05 mmol de galio por gramo de mordenita a 2 mmol de galio por gramo de mordenita.

La temperatura y duración a las que se lleva a cabo el tratamiento no son críticas. No obstante, para cualquier nivel específico de tratamiento deseado, la duración del tratamiento dependerá de la temperatura empleada, la concentración de la base y la concentración de iones aluminato o galato y las características físicas y químicas del precursor de mordenita y, en particular, de la relación de sílice:alúmina. Por lo general, se puede emplear una duración desde al menos 30 minutos hasta varias horas.

Normalmente, se pueden emplear temperaturas en el intervalo de 60 a 100 °C. Se pueden emplear temperaturas inferiores, por ejemplo, temperaturas de 50 °C e inferiores, pero en general, cuanto menor es la temperatura empleada, más prolongada es la duración necesaria del tratamiento para obtener un nivel de tratamiento deseado.

Se ha comprobado que se puede llevar a cabo un tratamiento eficaz al tratar una mordenita de una relación molar de sílice:alúmina en el intervalo de 25 a 60:1, tal como de 30 a 50:1, con una fuente de iones aluminato y/o galato disuelta en un exceso de un hidróxido acuoso de un metal alcalino, tal como hidróxido sódico, la solución de hidróxido de un metal alcalino que preferentemente tiene un pH en el intervalo de 11 a 14, a una temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 60 a 80 °C durante al menos 30 minutos, tal como para una duración de 0,5 a 24 horas, preferentemente de 0,5 a 10 horas.

De forma conveniente, la relación de sílice:X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la mordenita tratada es de al menos 12:1, de forma conveniente en el intervalo de 12 a 250:1, por ejemplo, en el intervalo de 20 a 100:1 o de 20 a 250:1, tal como de 25 a 60:1 y de 20 a 40:1.

Por lo general, la mordenita tratada tendrá un volumen de mesoporos mayor que el de la mordenita pre-tratada. Se ha comprobado que la adición de iones aluminato y/o galato a una solución básica acuosa produce poco o ningún cambio en el volumen de mesoporos de una mordenita que se haya tratado con una solución acuosa de una base. Así, se cree que el incremento en el volumen de mesoporos en mordenitas tratadas con una solución básica acuosa que contiene iones aluminato y/o galato depende mayormente del efecto de la base.

De forma conveniente, las mordenitas tratadas tienen un volumen de mesoporos en el intervalo de 0,10 a 0,50 ml/g.

Preferentemente, las mordenitas tratadas tienen una relación de sílice:X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el intervalo de 25 a 60:1 y un volumen de mesoporos en el intervalo de 0,10 a 0,50 ml/g.

Después del tratamiento con la solución básica acuosa que contiene iones aluminato y/o galato, la mordenita se filtra y se lava con agua para retirar cualquier exceso de base y especies metálicas, y a continuación se seca. La mordenita tratada resultante se puede utilizar tal cual como catalizador en el proceso de carbonilación de la presente invención o se puede convertir en la forma H de la mordenita.

El tratamiento de una forma de hidrógeno o de amonio de la mordenita con una solución acuosa de un hidróxido de un metal alcalino producirá un intercambio de los iones de hidrógeno o de amonio con los iones de metales alcalinos. No obstante, para su utilización como catalizador en el proceso de carbonilación de la presente invención, se prefiere que la mordenita esté en forma amónica y más preferentemente, esté en la forma H. Así, como es bien sabido en la técnica, la forma de metales alcalinos se puede convertir a la forma amónica mediante su intercambio con soluciones acuosas de sales de amonio.

La forma amónica de la mordenita se puede convertir a la forma H mediante tratamiento térmico, tal como calcinación, para conseguir la descomposición térmica de los iones de amonio y la formación de la forma H de la mordenita. La calcinación se puede realizar a una temperatura de al menos 400 °C, tal como en el intervalo de 400 a 600 °C, por ejemplo, de 450 a 550 °C.

5 En un tratamiento típico, una fuente de aluminio y/o galio se disuelve en un exceso de una solución acuosa de una base, tal como hidróxido sódico. Se añade una mordenita H de una relación de sílice: $X_2O_3$  en el intervalo de 25 a 60:1 a la solución y se calienta a una temperatura de 65 °C durante al menos 30 minutos. Posteriormente, la reacción se inactiva y se enfría, por ejemplo, sumergiendo el recipiente en una mezcla de agua y hielo, seguido de filtración y lavado con agua desionizada. Después de la filtración y lavado, la mordenita se seca. El secado normalmente se lleva a cabo a 110 °C aproximadamente. La mordenita tratada se puede convertir en la forma  $NH_4$  de la mordenita mediante tres intercambios sucesivos con una solución de nitrato amónico. La mordenita sometida a intercambio a continuación se seca, normalmente a 110 °C y se calcina. La calcinación se puede llevar a cabo en aire estático a una temperatura suficiente para convertir la forma amónica en la forma H de la mordenita, tal como a una temperatura en el intervalo de 450 a 550 °C.

15 Las mordenitas tratadas de la presente invención son útiles como catalizadores en procesos de carbonilación, por ejemplo en la carbonilación de reactantes que se pueden carbonilar tales como metanol y/o sus derivados reactivos.

Así, la presente invención prevé además la utilización de un catalizador que es una mordenita con una relación de sílice: $X_2O_3$  de al menos 12:1, mordenita que se ha tratado con una solución básica acuosa que contiene al menos uno de iones aluminato y galato para proporcionar una actividad catalítica mejorada en un proceso para la producción de al menos un producto de carbonilación seleccionado entre ácido acético y acetato de metilo, proceso que comprende la carbonilación de al menos un reactante que se puede carbonilar seleccionado entre metanol y sus derivados reactivos con monóxido de carbono.

El catalizador se puede utilizar en el proceso de carbonilación de la presente invención en cualquier forma adecuada tal como polvos, gránulos u otras formas de extrudidos.

25 El catalizador se puede combinar con un material aglutinante. Se puede utilizar cualquier aglutinante adecuado. Los aglutinantes particularmente útiles son materiales de óxidos inorgánicos tales como uno o más del grupo seleccionado entre sílice, alúmina, sílice-alúmina, silicato de magnesio y aluminosilicato de magnesio, preferentemente alúmina o sílice-alúmina. Los ejemplos de alúminas adecuadas incluyen alúmina de tipo boehmita y gamma-alúmina.

30 Preferentemente, un aglutinante es un óxido inorgánico refractario de manera que el óxido inorgánico es estable a alta temperatura, y en particular, es estable a las temperaturas que se pueden emplear en la calcinación del catalizador, tal como una temperatura de al menos 400 °C, por ejemplo, una temperatura en el intervalo de 400 a 550 °C.

35 Los aglutinantes adecuados pueden ser mesoporosos, por ejemplo, óxidos inorgánicos que tienen una mesoporosidad en el intervalo de 1 a 500  $m^2/g$ . Por mesoporosidad se indica la suma del área superficial total de mesoporos y el área superficial externa del aglutinante tal y como se mide mediante BET de nitrógeno. Un mesoporo es un poro que tiene un diámetro en el intervalo de 2 a 50 nm.

40 Preferentemente, los aglutinantes mesoporosos también tendrán una baja microporosidad, tal como una microporosidad en el intervalo de 1 a 100  $m^2/g$ , preferentemente en el intervalo de 1 a 10  $m^2/g$ . Por microporosidad se indica la suma del área superficial total de microporos y el área superficial externa del aglutinante tal y como se mide mediante BET de nitrógeno. Un microporo es un poro que tiene un diámetro inferior a 2 nm.

De forma conveniente, puede haber presente una aglutinante en una cantidad en el intervalo del 10% al 80% en peso del catalizador, preferentemente, en el intervalo del 20% al 65% en peso del catalizador, y más preferentemente, en una cantidad en el intervalo del 35 al 65% en peso del catalizador.

45 De forma conveniente, los catalizadores para su utilización en el proceso de carbonilación de la presente invención se pueden combinar con un aglutinante que sea un óxido inorgánico refractario seleccionado entre uno o más de sílice, alúmina y sílice-alúmina, óxido inorgánico que es mesoporoso, y preferentemente, un óxido inorgánico que tiene una mesoporosidad en el intervalo de 50 a 500  $m^2/g$ .

50 En el proceso de carbonilación de la presente invención el metanol y/o uno de sus derivados reactivos se carbonila con monóxido de carbono. Los derivados reactivos de metanol que se pueden utilizar como alternativa, o además del metanol, incluyen acetato de metilo y dimetiléter. Se puede emplear una mezcla de metanol y uno de sus derivados reactivos, por ejemplo, una mezcla de metanol y acetato de metilo. Cuando el dimetiléter es el reactante que se puede carbonilar, se puede generar *in situ* a partir de una fuente adecuada, tal como carbonato de dimetilo.

Por ejemplo, el carbonato de dimetilo líquido se puede poner en contacto con gamma-alúmina para descomponer el carbonato de dimetilo en dimetiléter y dióxido de carbono.

5 Dependiendo de la naturaleza del reactante que se puede carbonilar utilizado, el proceso se puede llevar a cabo en condiciones hidratadas o sustancialmente anhidras. Preferentemente, cuando se utiliza carbonato de metilo como reactante que se puede carbonilar, el proceso se lleva a cabo en presencia de agua. El agua puede estar presente en la alimentación a una relación molar de acetato de metilo:agua en el intervalo de 50:1 a 2:1. Cuando el reactante que se puede carbonilar es dimetiléter se ha comprobado que el agua inhibe el proceso de carbonilación, y así se prefiere que cuando se utilicen estos reactivos, el proceso se lleve a cabo en condiciones sustancialmente anhidras. Por "sustancialmente anhidras" se indica que, en el proceso, el agua se mantiene a un nivel tan bajo como sea posible. Para conseguir esto, los reactantes dimetiléter y monóxido de carbono (y el catalizador) preferentemente se secan antes de su introducción en el proceso. No obstante, se pueden tolerar pequeñas cantidades de agua sin que afecten de forma perjudicial a la formación del producto acetato de metilo. De forma conveniente, el agua puede estar presente en la alimentación(es) gaseosa del reactante que se puede carbonilar hacia el reactor en una cantidad inferior al 2,5% en peso, por ejemplo, inferior al 0,5% en peso con respecto a la cantidad de dimetiléter.

15 Se considera que la pureza del monóxido de carbono no es especialmente crítica, aunque es deseable utilizar mezclas gaseosas en las que el monóxido de carbono sea el componente principal. Se puede tolerar la presencia de pequeñas cantidades de impurezas tales como nitrógeno y gases nobles. El monóxido de carbono se puede utilizar en mezcla con hidrógeno. De forma conveniente, la reacción de CO:H<sub>2</sub>O está en el intervalo de 1:3 a 15:1 en base molar, tal como 1:1 a 10:1. Por ejemplo, en el proceso de la presente invención también se pueden utilizar mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno según se producen mediante reformado u oxidación parcial de hidrocarburos (gas de síntesis).

20 El proceso de carbonilación de la presente invención preferentemente se lleva a cabo pasando vapor de metanol y/o vapor de dimetiléter y monóxido de carbono gaseoso, opcionalmente en presencia de hidrógeno, a través de un lecho fijo o fluidizado del catalizador mantenido a la temperatura y presión deseadas.

25 El proceso de carbonilación convenientemente se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 400 °C, tal como de 150 a 350 °C.

El proceso de carbonilación se puede llevar a cabo a una presión en el intervalo de 1 a 100 barg, tal como de 10 a 100 barg.

30 La relación molar de monóxido de carbono a reactante que se puede carbonilar convenientemente está en el intervalo de 1:1 a 99:1, tal como de 1:1 a 60:1.

El hidrógeno puede estar presente en el proceso de carbonilación, y puede estar presente a una presión parcial de al menos 0,1 barg, tal como de 1 a 30 barg.

La velocidad espacial horaria de gas (VEHG) de forma conveniente está en el intervalo de 500 a 40.000 h<sup>-1</sup>, tal como de 2000 a 10.000 h<sup>-1</sup>.

35 Antes de su utilización en el proceso de carbonilación, el catalizador se activa, por ejemplo, al someter el catalizador a temperatura elevada durante al menos una hora en corriente de nitrógeno, monóxido de carbono o hidrógeno.

Si se desea, el reactante que se puede carbonilar se puede poner en contacto con un lecho de alúmina o corindón inmediatamente antes del lecho de catalizador.

40 Preferentemente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de haluros, tal como yoduro. Por sustancialmente se indica que el contenido de haluro, tal como el contenido de yoduro de los gases de alimentación y del catalizador es inferior a 500 ppm y preferentemente inferior a 100 ppm.

El proceso se puede llevar a cabo en forma de proceso de lecho fijo, lecho fluido o lecho en movimiento.

El proceso se puede realizar como proceso continuo o proceso discontinuo, y preferentemente como proceso continuo.

45 El producto del proceso de carbonilación es ácido acético y/o acetato de metilo. Cuando el reactante que se puede carbonilar sea metanol, el producto de carbonilación será ácido acético, pero también se puede producir acetato de metilo, dependiendo del grado de carbonilación.

Cuando el reactante que se puede carbonilar sea dimetiléter, el producto principal del proceso será acetato de metilo, pero también se pueden producir pequeñas cantidades de ácido acético.

5 El ácido acético producido mediante el proceso de la presente invención se puede retirar en forma de vapor y a continuación se puede condensar en un líquido. El ácido acético posteriormente se puede purificar utilizando técnicas convencionales, tales como destilación.

10 Cuando el acetato de metilo sea un producto del proceso, al menos parte se puede recuperar de los productos de la reacción de carbonilación y se puede comercializar tal cual y/o se puede recircular al reactor de carbonilación y/o al menos una parte se puede recuperar y utilizar tal cual como alimentación para otros procesos químicos, y/o al menos una parte se puede hidrolizar en ácido acético utilizando técnicas conocidas, tales como destilación reactiva en presencia de un catalizador ácido.

Ahora se ilustrará la invención con referencia a los siguientes Ejemplos.

### Ejemplo 1

#### Preparación del catalizador

##### (i) Catalizador A: Mordenita H tratada con hidróxido sódico y aluminato sódico

15 0,082 g de  $\text{NaAlO}_2$  se disolvieron en una solución básica acuosa (300 ml de en NaOH acuoso 0,2 M). La solución se calentó a 65 °C con agitación vigorosa. Después de que el sistema hubo alcanzado el equilibrio, se añadieron 10 g de mordenita (mordenita H con una relación de sílice : alúmina de 40 obtenido de BASF) y se agitó de forma continua durante 30 minutos, tras los cuales la suspensión se enfrió en agua en hielo con agitación. A continuación la mezcla se filtró al vacío, se lavó con 1 l de agua desionizada y se secó durante toda la noche a 110 °C al aire. La mordenita se intercambió 3 veces con una solución acuosa de 10 ml de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ /g de zeolita, 1 M a 80 °C durante un período de 1 hora. Después de cada etapa de intercambio, la mordenita  $\text{NH}_4$  se lavó con agua desionizada. La mordenita  $\text{NH}_4$  húmeda se secó a 110 °C y a continuación se convirtió en la forma H de la mordenita por calcinación al aire a 500 °C durante 5 horas.

##### (ii) Catalizador B: Mordenita H tratada con hidróxido sódico

25 El Catalizador B se preparó repitiendo la preparación del Catalizador A excepto por que no se añadió  $\text{NaAlO}_2$  a la solución básica acuosa.

##### (iii) Catalizador C

El precursor de mordenita H utilizado para preparar los Catalizadores A y B anteriores se utilizó como Catalizador C.

#### Caracterización

30 En la Tabla 1 se proporcionan ciertas propiedades físico-químicas de los Catalizadores A, B y C.

Tabla 1

	$V_{\text{mesoporos}}$ (ml/g)	$S_{\text{externa}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Relación molar de sílice:alúmina
<b>Catalizador A (H-MOR <math>\text{NaAlO}_2/\text{NaOH}</math>)</b>	0,41	151	25
<b>Catalizador B (H-MOR NaOH)</b>	0,44	121	28,6
<b>Catalizador C (H-MOR)</b>	0,1	50	40,5

35 Las propiedades de las tres mordenitas se determinaron utilizando las siguientes técnicas analíticas. La adsorción de  $\text{N}_2$  se llevó a cabo a 77 K en un aparato Micromeritics Tristar 3000 equipado con el *software* Tristar 3000 v6.01 para el análisis de datos. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron al vacío a 60 °C durante 30 minutos y a continuación a 120 °C durante 16 horas. Se utilizó el método de la representación en T para determinar el área superficial externa utilizando un intervalo de espesores ajustados de 0,35-0,5 nm [B.C. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal. 4 (1965) 319]. El volumen de mesoporos se calculó restando el volumen de microporos del volumen de poros totales (determinado utilizando el volumen de poro total por adsorción de un solo punto;  $p/p_0 > 0,98$ ).

La relación molar de sílice : alúmina se determinó mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

### **Reacciones de carbonilación utilizando los Catalizadores A, B y C**

5 Antes de utilizar 0,75 g de cada catalizador, se compactaron a 12 toneladas en un troquel de 33 mm utilizando una prensa neumática, y se molieron y tamizaron hasta una fracción de tamaño de partículas de 250 a 500  $\mu\text{m}$ . Un tubo reactor de Hastelloy se empaquetó con 0,6 mm de catalizador y 0,2 g de un pre-lecho de gama-alúmina. La parte del reactor de contiene el catalizador se calentó por medio de una camisa térmica eléctrica. El reactor y la camisa térmica a su vez estaban montados en una vitrina calefactada que se mantenía a la temperatura del pre-lecho. La vitrina calefactada normalmente se mantuvo a 130 °C. Antes de comenzar la reacción de carbonilación, el reactor se calentó a presión atmosférica hasta 130 °C en corriente de nitrógeno. Una vez a 130 °C, se introdujo un gas en el reactor que comprende el 80% molar de monóxido de carbono y el 20% molar de hidrógeno a un caudal (VEHG) de 5000 por hora, y el reactor se presurizó a 20 barg, se calentó a una temperatura de 300 °C y se mantuvo en estas condiciones durante 2 horas. A continuación se inició la reacción de carbonilación introduciendo carbonato de dimetilo líquido al caudal designado para proporcionar una alimentación gaseosa que comprende el 76% molar de monóxido de carbono, el 19% molar de hidrógeno y el 5% molar de dimetiléter. Se dejó proseguir con la reacción durante 100 horas a unas condiciones de 300 °C, 20 bar, y una velocidad espacial horaria de gas (VEHG) de 5000 h<sup>-1</sup>. Se tomó un flujo constante de los gases de salida de la reacción, se llevó a presión atmosférica a una temperatura de 130 °C y se pasó a través de un cromatógrafo de gases para el análisis de los productos de acetilo (ácido acético y acetato de metilo). Los resultados de las reacciones de carbonilación se muestran en las Tablas 2 y 3.

20 **Tabla 2: Rendimiento de tiempo espacial vs. Tiempo en funcionamiento (TEF)**

Catalizador	RTE de acetilos (g/l/hr)		
	TEF = 10 h	TEF = 20 h	TEF = 40 h
Catalizador A	252	236	228
Catalizador B	165	140	138
Catalizador C	63	47	39

Los datos de la Tabla 2 muestra claramente que el Catalizador A (tratado con una solución básica acuosa que contiene iones aluminato) es más eficaz que el Catalizador B (tratado únicamente con base) y el Catalizador C (mordenita H sin tratar) en la conversión del dimetiléter en los productos de carbonilación, acetato de metilo y ácido acético.

25 **Tabla 3: Frecuencia de conversiones (TOF) vs. Tiempo en funcionamiento**

Catalizador	TOF* (mol/mol/hr)		
	TEF = 10 h	TEF = 20 h	TEF = 40 h
Catalizador A	9,0	8,4	8,1
Catalizador B	6,0	5,1	5,0
Catalizador C	3,3	2,4	2,0

\* TOF: moles de acetilos generados por mol de Al por hora

Los resultados de la Tabla 3 muestran claramente que los sitios activos del Catalizador A son más eficaces que los del Catalizador B o del Catalizador C.

### **Ejemplo 2**

#### **Preparación del catalizador**

30 **Catalizador D: Mordenita H tratada con hidróxido sódico y aluminato sódico y combinada con un aglutinante**

El Catalizador D se preparó combinando una mordenita tratada en forma amónica con un aglutinante. La mordenita tratada en forma amónica se preparó repitiendo el método de preparación del Catalizador A excepto por que (i) la mordenita intercambiada con amonio no se calcinó después del secado y (ii) las cantidades utilizadas fueron de 0,41



g de NaAlO<sub>2</sub> disuelto en 1,5 l de NaOH acuoso (0,2 M), 50 g de mordenita (mordenita H con una relación de sílice:alúmina de 40 obtenido de BASF) y el lavado de la mordenita filtrada se realizó utilizando 5 l de agua desionizada antes del secado a 110 °C.

- 5 30 g de la mordenita tratada y 15 g de un aglutinante de alúmina (obtenido de Sasol, Pural SCF) se combinaron moliéndolos juntos suavemente en un matraz Büchi para secar polvo hasta que se produjo un polvo suelto. El polvo se mezcló en un evaporador rotatorio con una velocidad de 100 rpm durante 1 hora a temperatura y presión ambiente y a continuación se calcinó durante 3 horas a 500 °C en atmósfera de aire estático.

**Catalizador E: Mordenita H combinada con un aglutinante**

- 10 30 g de mordenita H (con una relación de sílice:alúmina de 40 obtenido de BASF) y 15 g de un aglutinante (obtenido de Sasol, Pural SCF) se combinaron repitiendo el método utilizado en la preparación del Catalizador D anterior.

**Reacciones de carbonilación utilizando los Catalizadores D y E**

Las reacciones de carbonilación de dimetiléter con monóxido de carbono se llevaron a cabo utilizando el Catalizador D y el Catalizador E.

- 15 Antes de cargarlos en el reactor, cada uno de los catalizadores se compactó con 10 toneladas en un troquel de 13 mm utilizando una prensa neumática, y se molió y se tamizó hasta una fracción del tamaño de partículas de 125 a 160 µm.

Las reacciones de carbonilación se llevaron a cabo en una unidad de un reactor de flujo de presión que consta de 16 reactores idénticos del tipo descrito en el documento WO 2005/063372. Cada reactor tenía un diámetro interno de 9,2 mm y en el centro de cada reactor se ajustó un tubo de un diámetro de 3,2 mm en el que se colocó un termopar.

- 20 En cada reactor se colocó un lecho de corindón de 10 cm de la fracción del tamiz de 125-160 µm. En base a la masa seca (determinada por la pérdida durante la ignición del catalizador medida por calentamiento del catalizador desde temperatura ambiente a 600 °C a una velocidad de incremento de 30 °C por minuto), se pusieron 1,948 g (aproximadamente 3 ml) de un catalizador diluido con 3 ml de corindón sobre la parte superior del lecho de corindón. El catalizador diluido se cubrió con 10 cm de lecho de corindón de un tamaño de partícula de 125-160 µm. Se puso 1 g de gamma-alúmina (obtenido de BASF SAS 250) de un tamaño de gránulo de 125-160 µm sobre la parte superior del corindón, a una profundidad de 2 cm.

- 30 Los reactores se presurizaron a una presión de reacción de 70 bar con una alimentación gaseosa a una relación molar de monóxido de carbono:hidrógeno de 4:1 y un caudal de 12 l/h por reactor. A continuación los reactores se calentaron a 1 °C/min hasta una temperatura de mantenimiento de 220 °C, a la que se mantuvo durante un período de permanencia del 3 horas. A continuación la temperatura se incrementó hasta 300 °C a 1 °C/min, seguido de nuevo por un período de permanencia de 3 horas. A continuación la alimentación gaseosa se modificó en una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno, dimetiléter, argón y acetato de etilo a una relación molar de 70,8:17,7:6:5:0,5, respectivamente, a un caudal total de 12 l/h por reactor, con un caudal de alimentación de vapor de dimetiléter de 0,72 l/h por reactor y un caudal de alimentación de vapor de acetato de metilo de 0,06 l/h por reactor. El nitrógeno se introdujo a un caudal variable de 0-150 ml/min para igualar las oscilaciones de presión entre las salidas de los 16 reactores. La corriente de salida de cada reactor se pasó periódicamente por un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactantes y de los productos de carbonilación. La reacción se dejó proseguir durante 263 horas en unas condiciones de 300 °C, 70 bar y una velocidad espacial horaria de gas (VEHG) de 4000/h.

- 40 A partir del análisis de cromatografía de gases, se calculó el rendimiento de tiempo espacial (RTE) de los productos de acetilo en forma de peso equivalente molar de ácido acético correspondiente a la suma del acetato de metilo y del ácido acético producidos y expresados como gramos de ácido acético por hora y litro de catalizador. El producto acetilo consistía predominantemente en acetato de metilo. Los resultados se ofrecen en la Tabla 4.

**Tabla 4: Rendimiento de tiempo espacial vs. Tiempo en funcionamiento (TEF)**

Catalizador	RTE de acetilos (g/l/hr)		
	TEF = 50 h	TEF = 100 h	TEF = 140 h
Catalizador D	323	317	317
Catalizador E	195	153	133

TEF = Tiempo en funcionamiento

Los resultados de la Tabla 4 muestran claramente que el Catalizador D (mordenita tratada combinada con un aglutinante) es más eficaz que el catalizador original, el Catalizador E (mordenita sin tratar combinada con un aglutinante).

### Ejemplo 3

#### 5 Preparación del catalizador

##### Catalizador F: Mordenita H tratada con hidróxido sódico y nitrato de galio y combinada con un aglutinante

10 g de mordenita en forma H (relación de sílice:alúmina de 230 obtenido de Tosoh) se trataron con una solución acuosa de NaOH (0,2 M, 300 ml) durante 1 h a 35 °C. A continuación se añadió una solución acuosa de nitrato de galio (1 mmol de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  disuelto en 50 ml de agua) y la mezcla se agitó a 35 °C durante 1 h. La solución se filtró al vacío, se lavó con 1 l de agua desionizada y se secó durante toda la noche a 110 °C al aire. La mordenita seca se intercambió 3 veces con una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (10 ml/g de zeolita, 1 M) a 80 °C durante un período de 1 hora. Después de cada etapa de intercambio la mordenita  $\text{NH}_4$  se lavó con agua desionizada. La mordenita  $\text{NH}_4$  húmeda se secó a 110 °C y a continuación se convirtió en la forma H de la mordenita por calcinación al aire a 500 °C durante 5 horas.

15 4 g de la mordenita calcinada y 4 g de un aglutinante de alúmina (obtenido de Sasol, Pural SCF) se combinaron moliéndolos juntos suavemente en un matraz Büchi para secar polvo hasta que se produjo un polvo suelto. El polvo se mezcló en un evaporador rotatorio con una velocidad de 100 rpm durante 1 hora a temperatura y presión ambiente y a continuación se calcinó durante 3 horas a 500 °C en atmósfera de aire estático.

##### Catalizador G: Mordenita H tratada con hidróxido sódico y aluminato sódico y combinada con un aglutinante

20 El Catalizador G se preparó repitiendo el método del Catalizador F excepto por que el nitrato de galio se sustituyó por aluminato sódico (1 mmol de  $\text{NaAlO}_2$  disuelto en 50 ml de agua).

##### Catalizador H: Mordenita H combinada con un aglutinante de alúmina

25 10 g de la forma H de mordenita (obtenido de Tosoh; relación de sílice:alúmina de 230:1) y 10 g de aglutinante de alúmina (obtenido de Sasol, Pural SCF) se combinaron utilizando el método descrito en la preparación del Catalizador F.

##### Reacciones de carbonilación utilizando los Catalizadores F, G y H

Las reacciones de carbonilación se llevaron a cabo en una unidad de un reactor de flujo de presión que consta de 16 reactores tubulares, isotérmicos e idénticos en corrientes paralelas del tipo descrito, por ejemplo, en el documento WO 2005/063372. Los reactores se dispusieron en 4 bloques de 4 reactores, cada bloque que tiene un control de temperatura independiente. Cada reactor tenía un metal sinterizado de un tamaño de poro de 20  $\mu\text{m}$  sobre el que se colocaron 0,072 g de un catalizador prensado y tamizado a 100-160  $\mu\text{m}$  (aproximadamente 100  $\mu\text{l}$ ) para dar una velocidad espacial horaria de gas (VEHG) de 4000  $\text{h}^{-1}$ . Se puso corindón en la parte superior del lecho del catalizador. Cada catalizador se calentó a presión atmosférica a 300 °C a una velocidad de incremento de 5 °C/min en nitrógeno a un caudal de 3,1 ml/min por reactor y se mantuvo a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el nitrógeno se sustituyó por una alimentación gaseosa con el 77,6% en moles de monóxido de carbono, el 19,3% en moles de hidrógeno y el 3,1% en moles de He a un caudal de 6,1 ml/min por reactor. A continuación, la presión se elevó a 60 barg y se dejó equilibrar durante dos horas. Se introdujo una alimentación de gas que comprende el 69,7% en moles de monóxido de carbono, el 17,5% en moles de hidrógeno, el 2,8% en moles de He y el 10% en moles de dimetiléter en cada reactor a un caudal de 6,7 ml/min por reactor. Se prosiguió con la reacción durante 120 horas. La corriente de salida de cada reactor se hizo pasar periódicamente por un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de los reactivos y de los productos de carbonilación.

A partir del análisis de cromatografía de gases, se calculó el rendimiento de tiempo espacial (RTE) de los productos de acetilo en forma de peso equivalente molar de ácido acético correspondiente a la suma del acetato de metilo y del ácido acético producidos y expresados como gramos de ácido acético por hora y litro de catalizador. El producto acetilo consistía predominantemente en acetato de metilo. Los resultados se ofrecen en la Tabla 5.

**Tabla 5**

Catalizador	RTE de acetilos (g/l/hr)		
	TEF = 20 h	TEF = 60 h	TEF = 110 h
Catalizador F	227	233	215
Catalizador G	96	84	75
Catalizador H	41	27	22

TEF = Tiempo en funcionamiento

5 Los resultados de la Tabla 5 muestran claramente que el Catalizador F (mordenita tratada con una solución básica acuosa que contiene iones galato) y el Catalizador G (mordenita tratada con una solución básica acuosa que contiene iones aluminato) han mejorado significativamente la actividad catalítica de carbonilación respecto al Catalizador H (mordenita sin tratar).

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de al menos un producto de carbonilación seleccionado entre ácido acético y acetato de metilo, proceso que comprende la carbonilación de al menos un reactante que se puede carbonilar seleccionado entre metanol y sus derivados reactivos con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, en el que dicho catalizador es una mordenita que se ha tratado con una solución básica acuosa que contiene al menos uno de iones aluminato o iones galato y tiene una relación molar de sílice:  $X_2O_3$  (en la que X es Al y/o Ga) de al menos 12:1.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mordenita tiene una relación molar de sílice:  $X_2O_3$  en el intervalo de 12 a 250:1.
- 10 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la solución básica acuosa tiene un pH en el intervalo de 11 a 14.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la solución básica acuosa es una solución acuosa de hidróxido sódico o de hidróxido de amonio.
- 15 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mordenita se ha tratado en un procedimiento de una sola etapa o de múltiples etapas.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el procedimiento de una sola etapa comprende el tratamiento de la mordenita con una única solución básica acuosa que contiene al menos uno de iones aluminato y galato obtenidos por generación de iones aluminato y/o galato *in situ* en una solución acuosa de una base.
- 20 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el procedimiento de múltiples etapas comprende el tratamiento secuencial de la mordenita con soluciones acuosas separadas de (a) base y (b) iones aluminato y/o galato o una fuente de los mismos.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mordenita se ha tratado con una solución básica acuosa que contiene iones galato.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador es mordenita H.
- 25 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el catalizador se combina con un aglutinante que es un óxido inorgánico refractario seleccionado del grupo que consiste en al menos uno de sílice, alúmina, sílice-alúmina, silicato de magnesio y aluminosilicato de magnesio.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el reactante que se puede carbonilar es un derivado reactivo que es dimetiléter.
- 30 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el agua está presente en la alimentación del reactante que se puede carbonilar en una cantidad inferior al 2,5% en peso con respecto a la cantidad de dimetiléter en la alimentación.
13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el proceso se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.
- 35 14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de carbonilación es acetato de metilo y al menos una parte del acetato de metilo se hidroliza a ácido acético.
- 40 15. Uso de un catalizador que es una mordenita que tiene una relación molar de sílice:  $X_2O_3$  de al menos 12:1, mordenita que se ha tratado con una solución básica acuosa que contiene al menos uno de iones aluminato y galato para proporcionar una actividad catalítica mejorada en un proceso para la producción de al menos un producto de carbonilación seleccionado entre ácido acético y acetato de metilo, proceso que comprende la carbonilación de al menos un reactante que se puede carbonilar seleccionado entre metanol y sus derivados reactivos con monóxido de carbono.