

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 528**

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 10718265 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2429703**

54 Título: **Proceso de carbonilación**

30 Prioridad:

**14.05.2009 EP 09251310**

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, BODGAN, COSTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 445 528 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 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 carbonilación de mordenita mejorado. En particular, la invención se refiere a un proceso 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 de 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.

15 Un método eficaz de aumentar la mesoporosidad en zeolitas ha demostrado ser la extracción selectiva de silicio de la red de una zeolita, referido en la técnica como desilicación. El uso de la desilicación para 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 hidrocraqueo y la transalquilación de hidrocarburos. Por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 3.619.412 se describe la preparación de un catalizador de hidrocraqueo impregnando un soporte que consta de una mezcla de mordenita y sílice-alúmina amorfa con una solución de un compuesto fluorado, el secado y el tratamiento con una solución que contiene uno o más metales hidrogenativos. El documento de Estados Unidos 4.039.479 describe un método de preparación de un material compuesto catalítico al someter una mordenita con un contenido de sodio inferior al 5% en peso como Na<sub>2</sub>O a un tratamiento con amoníaco acuoso a un pH de al menos 9,5 aproximadamente, calcinación en mezcla íntima con un óxido inorgánico refractario no zeolítico, tal como alúmina y una sal metálica convertible a dicho óxido en condiciones de calcinación, tales como sales de aluminio. Se afirma que la inclusión de la sal metálica en mezcla con la zeolita y el óxido inorgánico refractario se ha comprobado que produce una mejora significativa en la actividad del material compuesto catalítico producido a partir de ella, en particular con respecto a la transalquilación de hidrocarburos alquilaromáticos

35 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 con un bajo nivel de platino.

40 Sería deseable encontrar un método alternativo de mejora del comportamiento catalítico 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, y en particular un método que también evite o mitigue la utilización de metales promotores.

Ahora se ha comprobado que la actividad catalítica de la mordenita en reacciones de carbonilación se puede mejorar al tratar una mordenita con una solución acuosa de hidróxido de amonio.

50 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 acuosa de hidróxido de amonio y que tiene una relación molar de sílice:alúmina de al menos 10:1.

El catalizador para su utilización en el proceso de carbonilación de la presente invención es una mordenita que se ha sometido a un tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de amonio.

5 Se ha comprobado que en la carbonilación de metanol y/o sus derivados reactivos, la actividad catalítica de una mordenita tratada con una solución acuosa de hidróxido de amonio se mejora significativamente en comparación con la actividad catalítica en la reacción de carbonilación de una mordenita sin tratar. Este hallazgo es contrario a las expectativas. Las mordenitas tratadas con hidróxidos de metales alcalinos, tal como hidróxido sódico, han mejorado su actividad catalítica debido al tratamiento básico que induce un incremento significativo en la mesoporosidad a través de la desilicación. No obstante, ahora se ha descubierto que el tratamiento de una mordenita con una solución de hidróxido de amonio no da lugar a ninguna desilicación significativa y provoca pocos cambios, si produce alguno, en el volumen de mesoporos. Así, cabría esperar que el tratamiento de una mordenita con hidróxido de amonio no alterase su actividad catalítica y además, no sería esperable que una mordenita tratada con hidróxido de amonio tuviera una actividad catalítica superior que la misma mordenita tratada con un hidróxido de un metal alcalino. De forma sorprendente, se ha comprobado que las mordenitas tratadas con una solución acuosa de hidróxido de amonio presentan una actividad catalítica superior a mordenitas tratadas con una solución acuosa de hidróxido sódico.

La estructura de la mordenita es muy conocida y 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.

20 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 con una solución acuosa de hidróxido de amonio puede ser cualquier forma de mordenita, pero preferentemente es la forma H (forma ácida) o la forma amónica.

25 Antes de tratarse con una solución acuosa de hidróxido de amonio, la mordenita puede ser una mordenita que se haya desaluminizado para producir una mordenita desaluminizada. Por mordenita desaluminizada se indica una mordenita a la que se le haya retirado el aluminio de su red. Los métodos de desaluminación son conocidos en la técnica e incluyen el tratamiento, por ejemplo, por medio de vapor de agua y/o lixiviación con ácido. Los métodos de desaluminación adecuados se describen, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 3.551.353 que describe un proceso para la desaluminación de mordenita por contacto con vapor de agua y un ácido mineral en etapas alternativas.

Preferentemente, la mordenita a tratar con la solución acuosa de hidróxido de amonio es una mordenita desaluminizada.

35 La mordenita a tratar puede tener una relación de sílice:alúmina de al menos 10:1, tal como en el intervalo de 10 a 250:1. De forma conveniente, la relación de sílice:alúmina de la mordenita está en el intervalo de 10 a 100:1, por ejemplo, en el intervalo de 15 a 60:1, tal como de 30 a 50:1.

40 De forma conveniente, la mordenita se trata con una solución acuosa de hidróxido de amonio que tiene un pH de 11 o superior. El pH de la solución de hidróxido de amonio depende de la concentración de amoniaco en ella. De forma conveniente, el amoniaco está presente en solución en una concentración suficiente para proporcionar un pH de 11 o superior, tal como un pH en el intervalo de 11 a 14. Normalmente, se puede utilizar una solución de amoniaco en agua en la que la concentración de amoniaco está en el intervalo del 15 al 25% en peso.

45 La temperatura y el tiempo a las que se lleva el tratamiento con la solución de hidróxido de amonio pueden variar. No obstante, dado que el tratamiento se lleva a cabo en fase líquida, la temperatura seleccionada para el tratamiento debe ser tal que se mantenga una concentración efectiva de hidróxido de amonio en solución. De forma conveniente, la temperatura puede estar en el intervalo de 70 a 100 °C, tal como de 80 a 90 °C. No obstante, también se pueden emplear temperaturas inferiores, tales como temperaturas de 50 °C o inferior. Para cualquier nivel de tratamiento determinado, la duración necesaria del tratamiento dependerá de la temperatura. El tratamiento a temperaturas inferiores requerirá una duración más prolongada que tratamientos realizados a temperaturas superiores.

50 La duración del tratamiento dependerá de la temperatura empleada, la concentración de la base y la concentración de hidróxido de amonio y las características físicas y químicas de la mordenita a tratar y, en particular, de su relación molar de sílice:alúmina. No obstante, 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 15 a 60:1, por ejemplo, de 30 a 50:1, con una solución de hidróxido de amonio (15-25% en peso de amoniaco) a una temperatura en el intervalo de 70 a 90 °C, durante varias horas, tal como al menos 5 horas, por ejemplo, de 5 a 24 horas.

Después del tratamiento con la solución acuosa de hidróxido de amonio, la mordenita se filtra de forma conveniente y se lava con agua para retirar cualquier exceso de hidróxido de amonio, y a continuación se seca. La mordenita amónica se puede utilizar como catalizador en el proceso de la presente invención o se puede convertir, y preferentemente se convierte, en la forma H mediante, por ejemplo, un método de tratamiento térmico tal como calcinación.

De forma ventajosa, el tratamiento de una forma H o una forma  $\text{NH}_4$  de una mordenita de relación de sílice:alúmina de 15 a 60:1, tal como de 30 a 50:1, con una solución de hidróxido de amonio se puede llevar a cabo en unas condiciones de temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 80 a 90 °C, a un pH de la solución de hidróxido de amonio en el intervalo de 11 a 14, y durante un período de 5 a 24 horas, preferentemente de 5 a 10 horas.

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 y se calcina. El secado normalmente se lleva a cabo a 110 °C aproximadamente. La calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura suficiente para producir la descomposición de los iones de amonio y la formación de la forma H de la mordenita. La calcinación se lleva a cabo de forma conveniente 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, y también se puede llevar a cabo en aire estático.

Se ha comprobado que al tratar una mordenita con una solución acuosa de hidróxido de amonio, la relación de sílice:alúmina de la mordenita antes del tratamiento permanece esencialmente invariable. Así, se puede conseguir una mejora en la actividad catalítica en procesos de carbonilación sin necesidad de reducir la relación molar de sílice:alúmina de una mordenita.

La relación de sílice:alúmina de una mordenita tratada para su uso como catalizador en el proceso de la presente invención es de al menos 10:1, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 250:1, de forma conveniente en el intervalo de 15 a 100:1, tal como en el intervalo de 25 a 60:1, por ejemplo, de 30 a 50:1.

Así, la presente invención prevé además la utilización de un catalizador que es una mordenita con una relación de sílice:alúmina de al menos 10:1, mordenita que se ha tratado con una solución acuosa de hidróxido de amonio 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 para su utilización en el proceso de la presente invención puede ser una mordenita tratada que esté en forma amónica o preferentemente, en forma H. Normalmente, los iones de hidrógeno se intercambian por iones de amonio durante el tratamiento de la forma H de la mordenita con una solución de hidróxido de amonio. Una mordenita en forma amónica se puede convertir a la forma H mediante tratamiento térmico, tal como calcinación, para producir la descomposición térmica de los iones de amonio y la formación de la forma H de la mordenita. La calcinación se puede llevar a cabo 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.

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

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.

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.

Los aglutinantes adecuados pueden ser mesoporosos, por ejemplo, óxidos inorgánicos que tienen una mesoporosidad en el intervalo de 1 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . 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.

Preferentemente, los aglutinantes mesoporosos también tendrán una baja microporosidad, tal como una microporosidad en el intervalo de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g, preferentemente en el intervalo de 1 a 10 m<sup>2</sup>/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.

- 5 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.

De forma conveniente, los catalizadores para su utilización en el proceso 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<sup>2</sup>/g.

En el proceso 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.

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.

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).

El proceso 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.

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

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, 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>.

Antes de su utilización en el proceso, el catalizador se activa, por ejemplo, al someterlo 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.

5 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.

10 El producto del proceso 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.

15 El ácido acético producido mediante el proceso 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.

20 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.

25 En las Figuras, la Figura 1 representa el rendimiento de tiempo espacial (RTE) para los productos de carbonilación (g/l/h) acetilos (ácido acético y acetato de metilo) frente al tiempo en funcionamiento (horas) utilizando mordenita H y mordenitas H tratadas con hidróxido sódico o hidróxido de amonio como catalizadores en la carbonilación de dimetiléter.

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

### Ejemplo 1

#### Preparación del catalizador

##### Catalizador A

30 El Catalizador A era una mordenita H con una relación de sílice:alúmina de 40,5 obtenida de BASF.

##### Catalizador B: Catalizador A tratado con hidróxido sódico

35 Una solución alcalina (1,5 l de NaOH acuoso 0,2 M) se calentó a 65 °C con agitación vigorosa. Después de que el sistema hubo alcanzado el equilibrio, se añadieron 50 g de Catalizador A y se agitó de forma continua durante 30 minutos. Después de 30 minutos, la suspensión se enfrió en agua en hielo con agitación. A continuación la mezcla se filtró al vacío, se lavó con 3 l de agua desionizada y se secó durante toda la noche a 110 °C en un horno al aire. La mordenita tratada con base se intercambió 3 veces con una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (10 ml/g de mordenita, 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 utilizando el método de calcinación I siguiente.

##### Catalizador C: Catalizador A tratado con hidróxido de amonio

45 Se añadió una solución de amoniaco (90 ml de  $\text{NH}_3$  acuoso, 25% en peso, pH 13,5) a 5 g del Catalizador A cargado en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. A continuación el autoclave se cerró herméticamente y se mantuvo a una temperatura de 85 °C en un horno rotatorio durante 8 horas. El autoclave se enfrió con agua en hielo y la suspensión se filtró al vacío, se lavó con 0,5 l de agua desionizada y se secó a 110 °C. La mordenita  $\text{NH}_4$  resultante se calcinó utilizando el método de calcinación I para obtener la forma H de la mordenita.

**Método de calcinación I**

La calcinación se llevó a cabo en aire estático calentando una mordenita a 90 °C a 3 °C/min y manteniéndolo durante 2 horas, calentando a 110 °C a 1 °C/min y manteniéndolo durante 2 horas, calentando a 500 °C a 3 °C/min y manteniéndolo durante 3 horas antes de enfriar a temperatura ambiente.

**5 Caracterización**

En la Tabla 1 se proporcionan ciertas propiedades físico-químicas de los Catalizadores A a C.

Tabla 1

	V <sub>mesoporos</sub> (ml/g)	V <sub>microporos</sub> (ml/g)	S <sub>externa</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	NH <sub>3</sub> -TPD <sub>HT</sub> <sup>a</sup> (mmol/g)	Al <sub>EF</sub> <sup>b</sup> (%)	Relación molar de sílice:alúmina
<b>H-MOR (Catalizador A)</b>	0,1	0,18	50	531	0,72	13,7	40,5
<b>H-MOR NaOH (Catalizador B)</b>	0,44	0,15	121	497	0,70	16,6	27,5
<b>H-MOR NH<sub>4</sub>OH (Catalizador C)</b>	0,16	0,18	63	521	0,74	18,7	39,8

<sup>a</sup> NH<sub>3</sub> desorbido en la región de alta temperatura >300 °C  
<sup>b</sup> Aluminio extra-reticular determinado mediante RMN <sup>27</sup>Al en estado sólido

Las propiedades de los tres catalizadores de mordenita se determinaron utilizando las siguientes técnicas analíticas. La adsorción de N<sub>2</sub> 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. El área superficial BET se obtuvo a partir de los puntos de los datos en el intervalo de presiones relativas de p/p<sub>0</sub> = 0,01-0,05 en base al modelo publicado [S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309]. Se utilizó el método de la representación en T para determinar el volumen de microporos y 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<sub>0</sub>>0,98).

La desorción de amoníaco a temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD) se llevó a cabo en un aparato hecho a medida que consistía en un tubo en U de cuarzo cargado en un horno Severn Science Limited. El análisis cuantitativo de amoníaco se llevó a cabo usando un método de valoración. La muestra (50 mg) se trató previamente a 100 °C durante 30 minutos en una corriente de 30 ml/min de nitrógeno. A continuación, se hizo pasar el 1% de amoníaco en nitrógeno sobre la muestra durante 1 hora. Posteriormente, se hizo pasar una corriente de nitrógeno de 30 ml/min sobre la muestra durante 1,5 horas para purgar cualquier amoníaco fisisorbido. Posteriormente, la muestra se calentó a 800 °C con una velocidad de incremento de 5 °C/min. El amoníaco desorbido se capturó usando una solución de ácido bórico al 0,25% que se mantuvo continuamente a pH = 5 utilizando un valorador automático Mettler Toledo T50 cargado con ácido clorhídrico 0,02 M.

El % de aluminio extra-reticular en una mordenita se determinó por RMN <sup>27</sup>Al en estado sólido. El aluminio extra-reticular se refiere a aluminio que no se encuentra en la red de la estructura cristalina de la mordenita, sino que se encuentra en otras partes de la mordenita, tales como en los poros y canales.

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

**Reacciones de carbonilación**

Se llevó a cabo una serie de reacciones de carbonilación utilizando cada uno de los Catalizadores A a C.

Antes de su utilización, cada catalizador se calcinó de acuerdo con el método descrito en el método de carbonilación I. Antes de su carga en el reactor, 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 gamma-alúmina. La parte del tubo 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. A una temperatura de 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  $\text{h}^{-1}$ . 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 la Figura 1.

La Figura 1 muestra claramente que la mordenita tratada con NaOH o  $\text{NH}_4\text{OH}$  presenta una actividad catalítica mucho mayor que la mordenita sin tratar. La mordenita tratada con NaOH era 4 veces más activa que la mordenita sin tratar y la mordenita tratada con  $\text{NH}_4\text{OH}$  era 8 veces el más activa que la mordenita sin tratar. Se comprobó que la mordenita tratada con  $\text{NH}_4\text{OH}$  era dos veces más activa que la mordenita tratada con NaOH.

## Ejemplo 2

### (i) Catalizador D: Catalizador A combinado con un aglutinante

El Catalizador D se preparó combinando un Catalizador A con un aglutinante de alúmina de la forma siguiente. 30 g de Catalizador A y 15 g de alúmina (obtenida de Sasol, Pural SCF) se molieron juntos suavemente en un matraz Büchi para secar polvo para producir un polvo suelto. El polvo se mezcló en un evaporador rotatorio a 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.

### (ii) Catalizador E: Catalizador C combinado con un aglutinante

El Catalizador E se preparó combinando 20 g de Catalizador C con 10 g de un aglutinante de alúmina (obtenido de Sasol, Pural SCF) según el método descrito anteriormente para el Catalizador D.

### 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.

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  $\mu\text{m}$ .

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.

En cada reactor se colocó un lecho de corindón de 10 cm de la fracción del tamiz de 125-160  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{m}$ . Se puso 1 g de gamma-alúmina (obtenida de BASF SAS 250) de un tamaño de gránulo de 125-160  $\mu\text{m}$  sobre la parte superior del corindón, a una profundidad de 2 cm.

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



5 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.

10 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 2.

**Tabla 2**

Catalizador	RTE de acetilos (g/l/hr)		
	TEF = 50h	TEF = 105h	TEF = 160h
Catalizador D	198	150	125
Catalizador E	272	278	252

TEF = Tiempo en funcionamiento

Los resultados de la Tabla 2 muestran claramente que el hidróxido de amonio tratado con el Catalizador E es catalíticamente más activo y estable que el Catalizador D 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 acuosa de hidróxido de amonio y tiene una relación molar de sílice:alúmina de al menos 10:1.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene una relación molar de sílice : alúmina en el intervalo de 25 a 60:1.
- 10 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador es una mordenita que se ha desaluminizado antes del tratamiento con la solución acuosa de hidróxido de amonio.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es una mordenita que se ha tratado con una solución acuosa de hidróxido de amonio en la que la concentración de amoniaco está en el intervalo del 15 al 25% en peso.
- 15 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es una mordenita que se ha tratado con una solución acuosa de hidróxido de amonio a una temperatura en el intervalo de 70 a 100 °C.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es mordenita H.
- 20 7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador se combina con un aglutinante
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el aglutinante es un óxido inorgánico refractario.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el óxido inorgánico refractario se selecciona del grupo que consiste en al menos uno de sílice, alúmina, sílice-alúmina, silicato de magnesio y aluminosilicato de magnesio.
- 25 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el aglutinante tiene una mesoporosidad en el intervalo de 1 a 500 m<sup>2</sup>/g.
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.
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.
- 35 15. Uso de un catalizador que es una mordenita de una relación de sílice:alúmina de al menos 10:1, que se ha tratado con una solución acuosa de hidróxido de amonio 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.

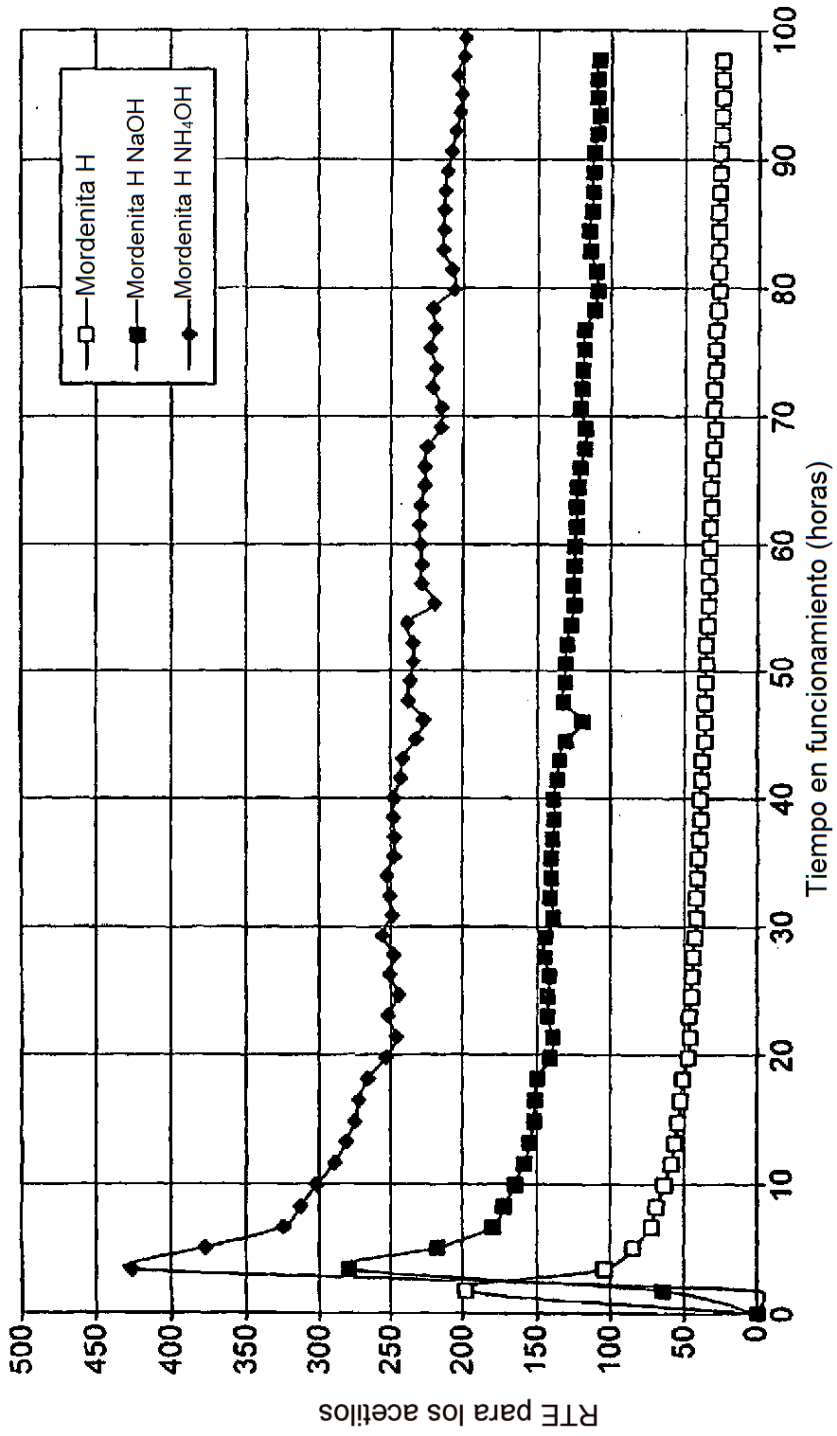


FIG. 1