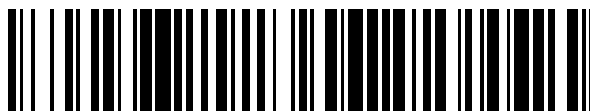


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 495**

51 Int. Cl.:

B01J 37/08 (2006.01)
B01J 29/18 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2009 E 09785202 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2352588**

54 Título: **Proceso de carbonilación catalizado por mordenita soportada sobre óxidos inorgánicos**

30 Prioridad:

19.11.2008 EP 08253763

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

20.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DITZEL, EVERT JAN;
LAW, DAVID JOHN y
SUNLEY, JOHN GLENN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 461 495 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 catalizado por mordenita soportada sobre óxidos inorgánicos

Esta invención se relaciona con zeolitas de mordenita enlazadas y su uso como catalizadores en la carbonilación de un reactivo carbonilatable tal como dimetil éter y metanol.

- 5 La mordenita pertenece a la clase de materiales denominados como zeolitas. Las estructuras de un gran número de zeolitas, incluyendo la mordenita son bien conocidas y están definidas, por ejemplo, en The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5th ed. Elsevier, Ámsterdam, 2001). La versión basada en la red (<http://www.iza-structure.org/databases/>) es un compendio de detalles topológicos y estructurales acerca de las zeolitas incluyendo la mordenita.
- 10 Las zeolitas en general se han utilizado para catalizar una variedad de diferentes procesos químicos incluyendo procesos de conversión de hidrocarburos y la carbonilación de alcoholes y éteres con monóxido de carbono para producir ácidos carboxílicos y/o ésteres.

Las mordenitas enlazadas con un material enlazante han demostrado ser adecuadas para uso como catalizadores en procesos de conversión de hidrocarburos tales como la transalquilación de hidrocarburos aromáticos, tal como se describen en US 6,486,372 y en la hidroruptura de materias primas de hidrocarburos de alto punto de ebullición, como se describe en WO 97/13826.
- 15 La US 4,612,387 divulga un método para hacer ácidos monocarboxílicos y ésteres que comprende poner en contacto monóxido de carbono y un alcohol monohídrico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de una zeolita de aluminosilicato cristalina que tiene una relación sílica : alúmina de al menos aproximadamente 6 y un índice constante dentro del rango aproximado de 1 a 12 bajo una presión de al menos una atmósfera.
- 20 La mordenita también ha sido divulgada como un catalizador en procesos de carbonilación en fase gaseosa empleando dimetil éter como reactivo carbonilatable. Por ejemplo, se describe en WO 2006/121778 un proceso para la producción de un éster de alquilo inferior de un ácido carboxílico alifático inferior carbonilando bajo condiciones sustancialmente anhidras un alquil éter inferior, tal como dimetil éter, con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de mordenita o ferrierita. No hay divulgación en la WO 2006/121778 del uso de una mordenita que esté enlazada con un material enlazante.
- 25 Los materiales enlazantes de óxidos inorgánicos tales como alúminas, sílicas, sílica - alúminas, titanias y zirconias, se consideran generalmente como materiales inertes y por lo tanto debe esperarse que un volumen de catalizador enlazado con un material enlazante demostraría una actividad catalítica reducida en comparación con el mismo volumen de catalizador pero que no tiene material enlazante presente. Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que un catalizador para la carbonilación de dimetil éter o metanol que contiene una mordenita en la forma ácida en composición con óxido inorgánico mesoporoso el cual sirve como enlazante da como resultado un rendimiento catalítico mejorado, principalmente en términos de actividad catalítica y/o selectividad en comparación con el rendimiento catalítico alcanzado utilizando la mordenita sin un material enlazante.
- 30 De acuerdo con lo anterior, la presente invención provee un proceso para la preparación de un producto de acetato de metilo y/o ácido acético proceso que comprende poner en contacto un reactivo carbonilatable seleccionado de dimetil éter y metanol con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador, en donde el catalizador es H-mordenita enlazada con un enlazante mesoporoso seleccionado de sílicas, alúminas, sílica - alúminas, silicatos de magnesio y silicatos de magnesio aluminio.
- 35 El catalizador para uso en la presente invención comprende una zeolita de H-mordenita enlazada con un enlazante mesoporoso seleccionado de sílicas, alúminas, sílica - alúminas, silicatos de magnesio y silicatos de magnesio aluminio.

La H-mordenita (también conocida como la forma ácida o forma hidrogenada de mordenita) está disponible comercialmente. Otras formas de mordenita tales como la forma sódica o la forma amónica también están disponibles comercialmente. Las formas sódica y amónica de mordenita pueden convertirse en H-mordenita por técnicas bien conocidas. Por ejemplo, la forma amónica puede ser convertida en la forma H calcinando la forma amónica a alta temperatura. La forma sódica puede ser convertida en la forma H convirtiéndola primero a la forma amónica por intercambio iónico con sales de amonio tales como nitrato de amonio y luego calcinando la forma amónica a alta temperatura.
- 45 Típicamente, la mordenita tiene una relación sílica: alúmina en el rango de 10 a 100:1 y tales mordenitas son adecuadas para uso en la presente invención. Preferiblemente, sin embargo, la relación sílica: alúmina de una H-mordenita para uso en la presente invención están en el rango de 10 a 40:1, tal como 15 a 30 : 1.
- 50

Preferiblemente, el área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) de la H-mordenita está en el rango de 100 a 500 m²/g según se mide por absorción de nitrógeno. La medición del área superficial BET está descrita por Charles N. Satterfield en Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill Book company, 1980 p. 100 – 106.

- 5 Para uso como catalizador en el proceso de la presente invención, una H-mordenita se enlaza con un enlazante mesoporoso seleccionado de sílicas, alúminas, sílica - alúminas, silicato de magnesio y silicatos de magnesio aluminio. La H-mordenita enlazada puede ser lograda combinando una H-mordenita con un enlazante o, alternativamente, la mordenita en su forma amónica puede ser combinada con un enlazante y se logra una H-mordenita enlazada calcinando la mezcla combinada de mordenita amónica/enlazante.
- 10 El enlazante mesoporoso para uso en la presente invención se selecciona de al menos un grupo de sílicas, alúminas, sílica - alúminas, silicatos de magnesio y silicatos de magnesio aluminio. Las alúminas o las sílica - alúminas son particularmente útiles. Ejemplos de alúminas adecuadas incluyen alúmina tipo bohemita y gama alúmina. Cuando se utiliza una sílica - alúmina, su contenido de sílica está preferiblemente en el rango de 5 a 40% en peso, adecuadamente en el rango de 5 a 10% en peso. Preferiblemente, la sílica - alúmina es amorfa.
- 15 Preferiblemente, el enlazante es un óxido inorgánico refractario de tal forma que el óxido inorgánico sea estable a alta temperatura y, en particular, sea estable a temperaturas que pueden ser empleadas en la calcinación del catalizador, tales como una temperatura de al menos 400°C, por ejemplo una temperatura en el rango de 400 a 550°C.
- 20 El aglomerante para uso en la presente invención es mesoporoso. Para los propósitos de esta invención, un mesoporo es un poro que tiene un diámetro en el rango de 2 a 50 nanómetros y la expresión "mesoporosidad" significa la suma del área superficial total de los mesoporos y el área superficial externa del aglomerante se mide por BET con nitrógeno. De manera adecuada, la mesoporosidad del enlazante está en el rango de 1 a 500 m²/g.
- 25 Preferiblemente, el enlazante tiene una baja microporosidad. Para los propósitos de la presente invención un microporo es un poro que tiene un diámetro de menos de 2 nanómetros y la expresión "microporosidad" significa el área superficial total de los microporos del enlazante medida por BET con nitrógeno. De manera adecuada, la microporosidad del material enlazante está en el rango de 1 a 100 m²/g, preferiblemente, en el rango de 1 a 10 m²/g.
- 30 La cantidad de enlazante que puede ser usada en el catalizador puede variar pero la cantidad es de manera adecuada aquella con la cual se alcanza una rata de carbonilación máxima en la reacción de carbonilación. De manera adecuada, el enlazante está presente en una cantidad en el rango de 10% a 80% en peso del catalizador, preferiblemente, en el rango de 20% a 60% en peso del catalizador o en el rango de 20% a 65% en peso del catalizador. En particular, el enlazante está presente en el catalizador, en una cantidad en el rango de 35 a 65% en peso de catalizador. De manera adecuada, cuando el enlazante es una alúmina, tal como alúmina bohemita, el enlazante está presente en el catalizador, en una cantidad en el rango de 35 a 65% en peso de catalizador.
- 35 Se ha encontrado que los enlazantes que contienen bajos niveles de impurezas metálicas tales como hierro y los metales del Grupo 1 y Grupo 2 de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo, sodio, potasio, calcio y magnesio son particularmente útiles en la presente invención. Así, preferiblemente, la cantidad total de impurezas metálicas presentes en el enlazante está en el rango mayor de 0 a 10% en peso, y más preferiblemente, en el rango mayor de 0 a 7% en peso.
- 40 En una realización preferida de la presente invención, el enlazante es una alúmina o una sílica -alúmina que tiene una mesoporosidad en el rango de 50 a 500 m²/g, una microporosidad de menos de 10 m²/g y tiene metales del Grupo 1, Grupo 2 y hierro presentes en una cantidad total de 0 a 1% en peso, preferiblemente, en una cantidad total de 0 a 0.2% en peso, y en donde el enlazante está presente en el catalizador en una cantidad en el rango de 10 a 80% en peso de catalizador.
- 45 En general, el catalizador para uso en la presente invención puede prepararse formando una mezcla íntima del enlazante y de la forma H o de la forma amónica de la mordenita, mediante, por ejemplo, una mezcla de pasta o una mezcla en seco del enlazante y los componentes de mordenita. Después de la mezcla, la mordenita enlazada puede ser calcinada. En general, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 400 a 500°C pero pueden emplearse temperaturas más altas tales como temperaturas hasta 550°C. Antes del uso, el catalizador calcinado puede ser comprimido, triturado y tamizado para formar agregados.
- 50 Un método para preparar el catalizador de la presente invención consiste de mezcla en pasta de la mordenita con el enlazante. La mezcla en pasta puede llevarse a cabo mezclando una mordenita, el enlazante y agua desionizada, durante un periodo necesario para obtener una pasta o suspensión húmeda homogénea. La pasta se seca entonces, por ejemplo, a una temperatura en el rango de 80 a 120°C durante varias horas para eliminar cualquier exceso de agua y toda o sustancialmente toda el agua fisisorbida. El secado puede llevarse a cabo bien sea a presión atmosférica o bajo presión reducida. Opcionalmente, antes del secado de la pasta o suspensión húmeda,
- 55 puede ser conformada por compresión, extrusión o granulación para producir pellas, extrudidos o gránulos. La pasta

seca o la forma conformada de la pasta pueden entonces ser calcinadas a una temperatura en el rango de 400 a 500°C durante un periodo desde aproximadamente 1 a 10 horas para formar el catalizador.

- 5 Alternativamente, el catalizador puede ser formado por mezcla en seco de la mordenita y los componentes enlazantes. La mezcla en seco puede llevarse a cabo mezclando íntimamente el polvo de mordenita con aglomerante seco para formar una mordenita enlazada. La mezcla en seco puede llevarse a cabo por cualquier mecanismo adecuado, tal como por tamboreación o rotación. La mordenita enlazada puede entonces ser calcinada. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura en el rango de 400 a 550°C durante un periodo desde aproximadamente 1 a 10 horas para formar el catalizador.
- 10 El catalizador se usa en un proceso para la producción de un producto de acetato de metilo y/o ácido acético por carbonilación de un reactivo carbonilatable seleccionado de dimetil éter y metanol con monóxido de carbono.
- 15 Cuando el reactivo carbonilatable es dimetil éter, puede ser sustancialmente puro o puede contener bajos niveles de impurezas inertes. En la práctica comercial, el dimetil éter es producido por la conversión catalítica de gas de síntesis (mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono) sobre síntesis de metanol y catalizadores para deshidratación de metanol. Esta conversión catalítica da como resultado un producto que es predominantemente dimetil éter pero también puede contener algún metanol. Para uso en el proceso de la presente invención el dimetil éter suministrado puede comprender pequeñas cantidades de metanol dado que la cantidad de metanol presente en la materia prima no es tan grande que inhiba la carbonilación del dimetil éter a al producto acetato de metilo. Se ha encontrado que puede tolerarse un 5% en peso o menos, tal como 1% en peso o menos de metanol en la materia prima de dimetil éter.
- 20 Alternativamente, el dimetil éter puede ser generado in situ a partir de cualquier fuente adecuada, tal como carbonato de dimetilo. Por ejemplo, el carbonato de dimetilo líquido puede ser puesto en contacto con gama - alúmina para descomponer el carbonato de dimetilo en dimetil éter y dióxido de carbono.
- De manera adecuada, la concentración de dimetil éter en la materia prima gaseosa está en el rango de 0.1 a 20% molar, con base en la materia prima gaseosa total (incluyendo cualquier reciclado).
- 25 El monóxido de carbono puede ser monóxido de carbono sustancialmente puro, por ejemplo, monóxido de carbono típicamente suministrado por proveedores de gases industriales, o pueden contener impurezas que no interfieren con la conversión del reactivo carbonilatable al producto de carbonilación, tales como nitrógeno, helio, argón, metano y/o dióxido de carbono.
- 30 Opcionalmente, el proceso de carbonilación de la presente invención puede llevarse a cabo en la presencia de hidrógeno. De manera adecuada, por lo tanto, la materia prima de monóxido de carbono puede contener también hidrógeno. Mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono son producidos comercialmente en la reforma en vapor de hidrocarburos y por la oxidación parcial de hidrocarburos. Tales mezclas se denominan comúnmente como gas de síntesis. El gas de síntesis comprende principalmente monóxido de carbono e hidrógeno pero también puede contener cantidades inferiores de dióxido de carbono.
- 35 De manera adecuada, la relación molar de monóxido de carbono: hidrógeno puede estar en el rango de 1:3 a 15:1, tal como 1:1 a 10:1.
- Cuando hay hidrógeno presente en el proceso, puede estar presente a una presión parcial de al menos 0.01 MPa medida (0.1 barg), tal como 0.1 a 3 MPa medidos (1 a 30 barg).
- 40 La relación molar de monóxido de carbono al reactivo carbonilatable está de forma adecuada en el rango de 1:1 a 99:1, tal como 2:1 a 60:1.
- 45 Cuando el reactivo carbonilatable es metanol, se generará agua in situ por la dimerización del metanol a éteres o a través de la esterificación del metanol con el producto de ácido acético. Si se desea, puede agregarse agua a la materia prima de metanol. La cantidad de agua agregada podría ser tal que la relación molar de metanol: agua está en el rango de 50:1 a 2:1. El agua puede ser alimentada separadamente o junto con la materia prima de metanol. El agua también puede ser alimentada como líquido o como vapor.
- 50 La carbonilación del dimetil éter a acetato de metilo no genera agua in situ. Se ha encontrado que el agua inhibe la carbonilación del dimetil éter para formar acetato de metilo. Así, el agua se mantiene tan baja como sea factible. Preferiblemente, por lo tanto, la carbonilación del dimetil éter se lleva a cabo como un proceso anhidro. Para lograr esto, el dimetil éter, el monóxido de carbono y el catalizador se secan preferiblemente antes del uso en el proceso. Sin embargo, pueden tolerarse pequeñas cantidades de agua sin afectar adversamente la formación del acetato de metilo. De manera adecuada, el agua puede estar presente en la materia prima para el proceso en una cantidad de 2.5% en peso o menos, tal como 0.5% en peso o menos con base en la materia prima gaseosa total (incluyendo reciclados).

El proceso de la presente invención puede ser llevado a cabo de manera adecuada a una temperatura en el rango de 100°C hasta 400°C, tal como 150 a 350°C.

El proceso de la presente invención puede llevarse a cabo a una presión en el rango de 0.1 a 10 MPa medidos (1 a 100 barg), tal como 1 a 10 MPa medidos (10 a 100 barg).

- 5 La Velocidad de Espacio de Gas por Hora (GHSV) está adecuadamente en el rango de 500 a 40,000 de h^{-1} , tal como 2000 a 20,000 h^{-1} .

Se prefiere que el catalizador sea activado inmediatamente antes del uso calentando el catalizador a temperatura elevada por al menos una hora bajo flujo de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno o mezclas de los mismos.

- 10 Preferiblemente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de haluros, tales como yoduros. Por el término "sustancialmente" se entiende que el haluro total, por ejemplo el contenido de yoduro de los gases reactivos (reactivo carbonilatable y monóxido de carbono) y catalizador sea menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 100 ppm.

- 15 El proceso de la presente invención se lleva a cabo adecuadamente pasando el vapor de reactivo carbonilatable, gas monóxido de carbono y opcionalmente gas hidrógeno, a través de un lecho fijo, lecho fluidizado o lecho móvil del catalizador mantenido a la temperatura y presión deseadas.

Si se desea, el reactivo carbonilatable puede ser puesto en contacto con un lecho de alúmina, tal como corundum, inmediatamente antes del lecho de catalizador.

- 20 Los productos del proceso de la presente invención son acetato de metilo y/o ácido acético. Cuando el reactivo carbonilatable es metanol, el producto de carbonilación predominante será ácido acético pero pueden ser producidas también pequeñas cantidades de acetato de metilo, dependiendo del grado de conversión del metanol. Cuando el reactivo carbonilatable es dimetil éter, el producto primario del proceso es acetato de metilo pero pueden producirse también pequeñas cantidades de ácido acético. El ácido acético y/o acetato de metilo producidos por el proceso de la presente invención pueden ser retirados en la forma de vapor y posteriormente condensados para formar un líquido.

- 25 Además del ácido acético y el acetato de metilo, la corriente del producto del proceso de la presente invención puede comprender también, dimetil éter no convertido y/o metanol no convertido.

El acetato de metilo y/o el ácido acético pueden ser recuperados de la corriente de producto por técnicas convencionales tales como destilación.

- 30 El acetato de metilo puede ser vendido como tal o puede ser llevado a otros procesos químicos. Por ejemplo, al menos una parte de producto de acetato de metilo puede ser hidrolizado para formar ácido acético.

Alternativamente, al menos una parte de la corriente de producto completa del presente proceso, y que comprende acetato de metilo, puede pasarse a una etapa de hidrólisis a partir de la cual se separa subsecuentemente de la misma el ácido acético.

- 35 La hidrólisis del acetato de metilo puede llevarse a cabo por técnicas conocidas tales como destilación reactiva en la presencia de un catalizador ácido.

El ácido acético que es recuperado de la corriente de producto de la presente invención o que es producido subsecuentemente por hidrólisis de acetato de metilo puede ser purificado utilizando técnicas de purificación convencionales, tales como destilación.

- 40 El proceso de la presente invención puede ser operado bien sea como un proceso continuo o por lotes, preferiblemente como un proceso continuo.

La invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación del catalizador

- 45 Se preparó una serie de catalizadores que comprendían 80% en peso de H-mordenita y 20% en peso de enlazante con base en el peso total del catalizador por el Método de Preparación de Catalizador 1 o el Método de Preparación de Catalizador 2, como se describe a continuación.

Los detalles de los enlazante usados, el tipo y fuente de los enlazantes se dan en la Tabla 1 más adelante. Las propiedades físicas y químicas de los enlazantes se dan en la Tabla 2.

Método de Preparación de Catalizador 1

- 5 8 g de una mordenita amónica con una relación sílica a alúmina de 20 (CBV21A ex Zeolyst) fueron mezclados con 2 g de un enlazante. Se agregó suficiente agua desionizada para obtener una pasta espesa y la mezcla se agitó exhaustivamente. La pasta fue secada en un horno a 110 °C durante al menos 20 horas antes de ser calcinada en un horno bajo una atmósfera estática de aire. La calcinación fue llevada a cabo incrementando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 90°C a una rata de rampa de 3 °C/minuto, y se mantuvo está temperatura durante 2 horas. La temperatura fue incrementada entonces a 110°C a una rata de rampa de aproximadamente 0.6 °C/minuto
- 10 y se mantuvo está temperatura durante 2 horas. Finalmente, la temperatura fue incrementada a 500°C a una rata de rampa de aproximadamente 3.3 °C/minuto y se mantuvo esta temperatura durante 3 horas antes de dejarse enfriar hasta temperatura ambiente. Antes del uso el catalizador calcinado fue compactado a 12 toneladas en un cubo de 33 mm utilizando una Specac Press, y luego triturado y tamizado hasta una fracción de tamaño de partícula de 250 a 500 micrones.

15 Método de Preparación de Catalizador 2

- Se mezclaron 4 g de una mordenita amónica con una relación sílica alúmina de 20 (CBV21A ex Zeolyst) en forma de polvo con 2 g de un enlazante en un matraz de secado de polvo Büchi de 500 ml y se hizo rotar a 100 rpm a temperatura y presión ambiente durante 1 hora. La mezcla fue calcinada entonces de acuerdo con el procedimiento descrito en el Método de Preparación de Catalizador 1 anterior. Antes del uso el catalizador calcinado fue compactado a 12 toneladas en un cubo de 33 mm utilizando una Specac Press y luego triturado y tamizado hasta una fracción de tamaño de partícula de 250 a 500 micrones.
- 20

Tabla 1

Enlazante	Origen / Fuente	Tipo
Acti-Gel 208	Actividad Internacional Mineral	Silicato de magnesio alúmina
Pural SB	Sasol	Alúmina bohemita
M907015	BASF	Silicato de magnesio alúmina
Chinacill 100	Amberge Kaolinwerke	Arcilla de aluminosilicato
Chinacill 200	Amberge Kaolinwerke	Arcilla de aluminosilicato
Bentonita	Aldrich	Arcilla de silicato
Caolín-Aldrich	Aldrich	Arcilla de aluminosilicato
Ludox	Aldrich	Sílica
Montmorillonita K10	Aldrich	Arcilla de silicato
HTFa-101	Sasol	Alúmina bohemita
CATALOX HTa-101	Sasol	Alúmina bohemita
Puralox TH100/150	Sasol	Alúmina bohemita
Puralox SCFa-140	Sasol	Alúmina bohemita
Siral40	Sasol	Sílica-alúmina
Siral20	Sasol	Sílica-alúmina
Siral10	Sasol	Sílica-alúmina

(continuación)

Enlazante	Origen / Fuente	Tipo
Spiral 5	Sasol	Sílica-alúmina
Enlazante	Origen / Fuente	Tipo
Caolín-Zeochem	Zeochem	Arcilla de aluminosilicato
Pansil 400	Tolsa	Silicato de magnesio

Tabla 2

Enlazante	Mesoporosidad (m ² /g)	Microporosidad (m ² /g)	Impurezas metálicas totales* (% en peso)
Actigel	120	55	5.01
M 97015	111	33	6.67
Pural SB	274	<10	0.19
Chinafill 200	<10	<10	2.94
Puralox TH100/150	134	<10	0.05
Puralox SCFa-140	126	<10	0.14
Siral 5	332	<10	0.14
Siral 10	347	<10	0.14
Siral 20	376	<10	0.05
Siral 40	457	<10	0.05
HTFa-101	80	<10	0.08
Montmorillonita K-10	250	<10	4.35
Pansil 400	237	<10	4.70
Caolín (Zeochem)	10	<10	2.01
Chinafill 100	<10	<10	4.42
Caolín (Aldrich)	17	<10	0.86
Bentonita	42	24	7.09
Ludox	163	<10	0.96
* Las impurezas metálicas son Na, K, Ca, Mg y Fe. NB para aquellos enlazantes que son silicatos de magnesio o silicatos de magnesio alúmina, el magnesio no se considera como una impureza metálica.			

5 Reacción de carbonilación

Cada uno de los catalizadores de H-mordenita preparados a partir de cada uno de los enlazantes identificados en la Tabla 1 anterior fueron utilizados para catalizar la carbonilación del dimetil éter como sigue. También fue probada la H-mordenita (CBV21A calcinada, ex Zeolyst) en la ausencia de un enlazante. Las reacciones de carbonilación

5 fueron llevadas a cabo en una unidad reactiva de flujo a presión que comprende 16 reactores. Un tubo reactor Hastelloy acoplado con una camisa de calentamiento eléctrico integral fue empacada con 0.6 ml de un catalizador y 0.2 g de un prelecho de gama alúmina. El reactor y la camisa de calentamiento fueron instalados sobre la unidad en una cabina calentada. La temperatura del lecho catalizador fue controlada mediante la camisa de calentamiento integral y la temperatura del prelecho fue controlada mediante la cabina calentada. El reactor fue calentado a presión atmosférica bajo un flujo de nitrógeno hasta 130°C en la cabina calentada y mantenido a esta temperatura. El gas de alimentación fue cambiado entonces a 80% molar de monóxido de carbono y 20% molar de hidrógeno y el sistema fue presurizado a 2 MPa medidos (20 barg). La rata de flujo de gas (GHSV) para esta y todas las etapas subsecuentes fue de 5000 hr⁻¹. El reactor fue calentado a 300°C a una rata de rampa de 3°C por minuto y el reactor fue mantenido en estas condiciones durante dos horas tiempo después del cual la reacción de carbonilación fue iniciada introduciendo una alimentación gaseosa de monóxido de carbono al 76% molar, hidrógeno al 19% molar y carbonato de dimetilo al 5% molar en el reactor. Un flujo constante de gases producidos a partir de la reacción fue tomado a partir del lado de alta presión del reactor, se dejó bajar a presión atmosférica a una temperatura de al menos 130°C y pasó a un cromatógrafo de gases para análisis de productos de acetilo (acetato de metilo y ácido acético).

Los resultados de las reacciones de carbonilación se dan en la Tabla 3 a continuación. El rendimiento en tiempo espacio (STY) para los productos de acetilo se calcula como sigue:

$$\text{STY de acetilos} = \text{AcOH STY} + 60/74 * \text{MeOAc STY}$$

STY de acetilos (g kg_{cat}⁻¹ h⁻¹) es el STY basado en el peso total de H-mordenita y componentes enlazantes.

20 STY de acetilos (g kg_{MOR}⁻¹ h⁻¹) es el STY basado en el peso de H-mordenita en la mezcla combinada de H-mordenita y enlazante.

Tabla 3

Enlazante	Método de preparación catalizador	STY de acetilos (g kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) a 20 h	STY de acetilos (g kg _{MOR} ⁻¹ h ⁻¹) a 20 h
Ninguno (H-mordenita solamente)		181	181
Actigel	1	206	258
Pural SB	1	346 (a)	433 (a)
M 97015	1	206	257
Chinafill 200	1	253 (b)	317 (b)
Chinafill 100	1	186	232
Pural SB	2	357	446
Chinafill 100	2	186	233
Caolín (Aldrich)	2	210	262
Caolín (Zeochem)	2	258	322
Siral 5	2	412	515
Siral 10	2	375	469
Siral 20	2	292	365

(continuación)

Enlazante	Método de preparación de catalizador	STY de acetilos (g kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) a 20 h	STY de acetilos (g kg _{MOR} ⁻¹ h ⁻¹) a 20 h
Siral 40	2	318	397
Puralox TR 100/150	2	338	422
Puralox SCFa-140	2	342	427
Catalox HTFa-101	2	367	459
Montmorillonita K-10	2	317	396
Pansil 400	2	370	463
Bentonita	2	277	346
Ludox	2	310	387
(a) Este resultado es un promedio de dos procedimientos de carbonilación			
(b) Este resultado es un promedio de tres procedimientos de carbonilación			

Adicionalmente, se llevó a cabo una serie de reacciones de carbonilación como se describió anteriormente, en las cuales la reacción de carbonilación fue llevada a cabo en presencia de un enlazante sin H-mordenita presente. No se observó actividad de carbonilación para ninguno de los enlazantes probados. Los enlazantes probados fueron Pural SB, Siral 5, Siral 10, Siral 40, Chinafill 200, Puralox SCFa-140, Caolín, Montmorillonita K-10 y Pansil 400.

Como puede verse a partir de los resultados de la Tabla 3 anterior, los catalizadores de H-mordenita que contienen enlazante tienen actividad catalítica superior a un catalizador de H-mordenita que no tiene enlazante.

Ejemplo 2

10 Preparación del Catalizador

Catalizador A – H-mordenita

10 gramos de mordenita amónica de una relación sílica:alúmina de 20 (CBV21A, Zeolyst International) fue calcinado a 500°C durante 3 horas en aire estático para obtener H-mordenita.

Catalizador B – H-mordenita: Pural SCF (80:20)

15 Se colocaron 8 g de mordenita amónica de una relación sílica: alúmina de 20 (CBV21A, Zeolyst International) y 2 g de enlazante Pural SCF (Sasol) en un matraz de secado de polvo Büchi. Los dos polvos fueron mezclados entonces sobre un evaporador por rotación a 100 r.p.m. durante 1 hora a temperatura ambiente y presión. La mordenita amónica/enlazante mezclados fueron entonces calcinados durante 3 horas a 500°C bajo una atmósfera de aire estático para obtener el catalizador. El Pural SCF es una alúmina bohemita de mesoporosidad de 237 m²/g, microporosidad de <10 m²/g y un nivel de impurezas metálicas totales de 0.02% en peso.

Catalizador C – H mordenita: Pural SCF (50:50)

La preparación del catalizador fue repetida excepto que se usaron 10 g de mordenita amónica de relación sílica: alúmina de 20 (CBV21A Zeolyst International) y 10 g de Pural SCF (Sasol).

Catalizador D – H-mordenita: Siral 5 (50:50)

25 La preparación del Catalizador B fue repetida excepto que se usaron 10 g de mordenita amónica de relación sílica:alúmina de 20 (CBV21A Zeolyst International) y 10 g de enlazante Siral 5 (Sasol).

Catalizador E – H-mordenita: Siral 5 (20:80)

La preparación del Catalizador B fue repetida excepto que se usaron 2 g de mordenita amónica de relación sílica:alúmina de 20 (CBV21A, Zeolyst International) y 8 g de Siral 5 (Sasol).

Carbonilación del dimetil éter

5 Cada uno de los Catalizadores A hasta E fue utilizado para catalizar la carbonilación de dimetil éter con monóxido de carbono en la presencia de hidrógeno utilizando el aparato y método descrito a continuación. Antes del uso se compactaron 0.75 g de catalizador a 10 toneladas en un cubo de 13 mm utilizando una prensa neumática, y se trituraron y tamizaron hasta una fracción de tamaño de partícula de 125 a 160 micrones.

10 Las reacciones de carbonilación fueron llevadas a cabo en una unidad de reactor de flujo a presión consistente de 16 reactores idénticos del tipo descrito en WO 2005063372. Antes de la carga de un catalizador en el reactor, se colocó un lecho de 5 cm de esteatita de fracción de tamiz de 100 - 350 μm en el respectivo soporte de catalizador. Se colocó una zona de 5 cm de corundum de fracción de tamiz de 125 - 160 μm sobre la parte superior del lecho de esteatita. Sobre una base de masa seca (determinada por pérdida sobre ignición de la muestra relevante medida por calentamiento) entonces una muestra de 0.625 g de catalizador sobre la parte superior del lecho de corundum. El catalizador fue recubierto mediante un lecho de corundum de 5 cm de un tamaño de partícula de 125 - 160 μm . Se colocó una zona de 5 cm de esteatita de fracción de tamiz de 100-350 μm sobre la parte superior del lecho de corundum. Cada zona fue compactada mediante golpeo o vibración para dar un lecho estable y luego una altura de partida definida de la zona de catalizador. El catalizador fue entonces presurizado hasta una presión de reacción de 7 MPa (70 bar) con CO/H_2 a una relación molar de 4:1 y una rata de flujo de 4 l/h. El catalizador fue calentado entonces a 0.5°C/minuto hasta una temperatura de sostenimiento de 220°C, en donde fue mantenida durante 3 horas y luego elevado a 300°C a 0.5°C/minuto, seguido por un tiempo de hinchamiento de 3 horas. La alimentación de gas fue cargada entonces a una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y dimetil éter de relación molar 72:18:10 a una rata de flujo de 4.275 l/h. Se introdujo gas nitrógeno a una rata variable de 0 - 50 ml/minuto para equalizar las oscilaciones de presión entre las 16 salidas de reactores. La corriente de salida de un reactor fue pasada a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de los reactivos y los productos de la carbonilación. Se permitió continuar con la reacción durante 169 horas bajo condiciones de 360°C, 7 MPa (70 bar) y una velocidad de espacio horario de gas (GHSV) de 4275 h^{-1} . A partir del análisis por cromatografía de gases del efluente del reactor para acetato de metilo (MeOAc) el rendimiento en tiempo de espacio (STY) del producto de acetato de metilo se determinó como gramos de acetato de metilo por kilogramo de catalizador por hora. El producto de la carbonilación fue predominantemente acetato de metilo, con solamente pequeñas cantidades de ácido acético producidas. Los resultados de las reacciones de carbonilación se muestran en la Tabla 4 a continuación.

La Tabla 4 muestra los resultados para los catalizadores A hasta E después de 140 horas.

Tabla 4

Catalizador	Enlazante	Enlazante / % en peso	STY de MeOAc / g kg^{-1} de catalizador h^{-1} (a)	STY de MeOAc / g kg^{-1} de mordenita h^{-1} (b)
A	Ninguno	0	199	199
B	Pural SCF	20	753	941
C	Pural SCF	50	780	1560
D	Siral 5	50	640	1280
E	Siral 5	80	284	1420
a) STY expresado por kg de catalizador , incluyendo tanto los componentes H-mordenita y enlazante				
b) STY expresado por kg de H-mordenita por hora, excluyendo el componente enlazante				

35 La Tabla 4 muestra que la combinación de la H-mordenita bien sea con Pural SCF o Siral 5 como enlazantes mejora marcadamente la actividad de la H-mordenita comparada con la H-mordenita que no tiene enlazante.

Ejemplo 3

Catalizador F – Mordenita de cobre (No de acuerdo con la invención)

20 g de mordenita amónica de relación sílica:alúmina de 20 (CBV21A, Zeolyst International) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (3.56 g) fueron agregados a agua desionizada (50 ml) y agitados durante 12 horas a temperatura ambiente. La solución fue concentrada *in vacuo* a 80°C y luego se secó a 110°C durante 20 horas, antes de ser calcinado a 500°C durante 3 horas en una atmósfera de aire estático. La mordenita tenía una carga de cobre de aproximadamente 55% molar con respecto al A1 contenido en la mordenita.

Catalizador G – Mordenita de cobre: Pural SCF (80:20) (No de acuerdo con la invención)

15 g de mordenita amónica de relación sílica:alúmina de 20 (CBV21A, Zeolyst International) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (2.67 g) fueron agregados a agua desionizada (40 ml) y agitados durante 12 horas a temperatura ambiente. La solución fue concentrada *in vacuo* a 80°C y luego secada a 110°C durante 20 horas. La mordenita tenía una carga de cobre de aproximadamente 55% molar con respecto a A1 contenido en la mordenita. Se molieron suavemente 8 g de la mordenita de cobre secada para obtener un polvo de flujo libre y luego se agregaron a un matraz de secado de polvo Büchi con 2 g de Pural SCF (Sasol) y se sometió a rotación en un evaporador rotatorio con una velocidad de 100 r.p.m. durante 1 hora a temperatura y presión ambiente. La mordenita /enlazante mezclada cargada con cobre fue calcinada entonces a 500°C durante 3 horas bajo una atmósfera de aire estático.

Carbonilación de dimetil éter

Cada uno de los catalizadores F y G fueron utilizados para catalizar la carbonilación de dimetil éter utilizando el método de carbonilación descrito en el ejemplo 2 anterior. Los resultados para los catalizadores F y G comparados con los catalizadores A y B después de 140 horas de tiempo de reacción se dan en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Catalizador	Enlazante	Enlazante / % en peso	Componente de catalizador de Mordenita	STY de Acetilos / g kg^{-1} de catalizador h^{-1} (a)	STY de Acetilos / g kg^{-1} de mordenita h^{-1} (b)	Selectividad a MeOAc / % (c)
A	Ninguno	0	H-mordenita	164	164	93
B	Pural SCF	20	H-mordenita	610	763	95
F	Ninguno	0	Cu-mordenita	805	805	92
G	Pural SCF	20	Cu-mordenita	644	805	88
(a) STY expresado por kg de catalizador, incluyendo tanto los componentes de mordenita y enlazante						
(b) STY expresado por kg de componente de mordenita por hora, excluyendo el componente enlazante						
(c) Selectividad a acetato de metilo con base en dimetil éter convertido						

De una inspección de la Tabla 5, puede verse que la combinación de H-mordenita con enlazante (Catalizador B) mejora marcadamente la actividad de H-mordenita (Catalizador A) mientras que la inclusión de enlazante en la mordenita de cobre (Catalizador G) reduce la actividad de la mordenita de cobre.

La alta selectividad al acetato de metilo se retiene cuando la H-mordenita (Catalizador A) se combina con enlazante (Catalizador B), mientras que cuando se combina mordenita de cobre (Catalizador F) con enlazante (Catalizador G), la selectividad al acetato de metilo disminuye.

Adicionalmente comparando el Catalizador B (H-mordenita enlazada) con el Catalizador G (mordenita de cobre enlazada) se muestra que los dos catalizadores tienen actividades similares pero el Catalizador B significativamente más selectivo al acetato de metilo.

Ejemplo 4

Se llevó a cabo un cierto número de experimentos para determinar el impacto de la cantidad de enlazante sobre el rendimiento catalítico de la H-mordenita en la carbonilación. Se preparó una serie de catalizadores que contenían de 10 a 80% en peso de Pural SCF (ex Sasol) como enlazante de acuerdo con el método para la preparación del catalizador B (en el ejemplo 2 anterior) y se tamizaron hasta un tamaño en el rango de 125 – 160 micrones. El

rendimiento de estos catalizadores y del Catalizador A (H-mordenita como se preparó en el ejemplo 2 anterior) fue probado para la carbonilación del dimetil éter. Las reacciones de carbonilación fueron llevadas a cabo como se describe en el ejemplo 1 anterior utilizando 1.95 g de catalizador y una alimentación gaseosa que contenía 6% molar de dimetil éter, 0.5% molar de acetato de metilo y monóxido de carbono e hidrógeno a una relación molar de 4:1. Las condiciones de la reacción de carbonilación fueron 300°C, 7 MPa (70 bar) y un GHSV de 4000 h⁻¹. Los resultados después de 140 horas de tiempo de reacción se dan en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Catalizador	Enlazante	Enlazante / % en peso	STY de MeOAc / g kg ⁻¹ de catalizador (a)	STY de MeOAc / g kg ⁻¹ de mordenita (b)	Selectividad a MeOAc / % (c)
A	Ninguno	0	140	140	96.0
H	Pural SCF	10	279	310	97.2
I	Pural SCF	20	322	403	98.1
J	Pural SCP	35	446	686	98.6
K	Pural SCF	50	445	890	98.6
L	Pural SCF	65	437	1249	98.3
M	Pural SCF	80	232	1160	97.9
(a) STY expresado por kg de catalizador, incluyendo tanto los componentes de H-mordenita y enlazante					
(b) STY expresado por kg de H-mordenita por hora, excluyendo el componente enlazante					
(c) Selectividad a MeOAc basada en el DME convertido					

Como puede verse en la Tabla 6, a medida que la cantidad de enlazante en el catalizador se incrementa, la actividad del componente de catalizador de mordenita también se incrementa, hasta un máximo a aproximadamente 65% en peso de enlazante.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de productos de acetato de metilo y/o ácido acético proceso que comprende poner en contacto un reactivo carbonilatable seleccionado de dimetil éter y metanol con monóxido de carbono en la presencia de un catalizador, en donde el catalizador es una H-mordenita enlazada con un enlazante mesoporoso seleccionado de sílicas, alúminas, sílica - alúminas, silicatos de magnesio y silicatos de magnesio aluminio.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el enlazante es seleccionado de alúminas y sílica - alúminas
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 en donde la alúmina es una alúmina tipo bohemita.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 en donde la sílica - alúmina tiene un contenido de sílica en el rango de 5 a 40%.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el enlazante tiene una mesoporosidad en el rango de 1 a 500 m²/g medido por nitrógeno BET.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el enlazante tiene una microporosidad en el rango de 1 a 100 m²/g medido por nitrógeno BET.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el enlazante contiene los metales del Grupo 1 y Grupo 2 de la Tabla Periódica de los Elementos y hierro en una cantidad total en el rango superior a 0 a 10% en peso.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el enlazante está presente en el catalizador en una cantidad en el rango de 10 a 80% en peso del catalizador.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la H-mordenita está enlazada con una alúmina en una cantidad de 35 a 65% en peso con base en el peso total de H-mordenita y enlazante.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la H-mordenita está enlazada con un enlazante de alúmina o sílica - alúmina que tiene una mesoporosidad en el rango de 50 a 500 m²/g, una microporosidad de menos de 10 m²/g y de 0 a 1% en peso en total de metales de Grupo 1, Grupo 2 y hierro y en donde el enlazante está presente en el catalizador en una cantidad de 10 a 80% en peso de catalizador.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en donde el enlazante tiene de 0 a 0.2% en peso en total de hierro y los metales del Grupo 1 y Grupo 2 de la Tabla Periódica de los Elementos.
12. Un proceso de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el reactivo carbonilatable es dimetil éter.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en donde el proceso es llevado a cabo como un proceso anhidro.
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, proceso en el cual hay también presente hidrógeno.
15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el producto del proceso comprende acetato de metilo y al menos parte del producto de acetato de metilo es hidrolizado hasta ácido acético.