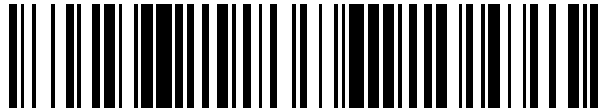


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 418**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2009 E 09756043 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2364289**

54 Título: **Procedimiento de carbonilación para la producción de acetato de metilo**

30 Prioridad:

**27.11.2008 EP 08253827**

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

**01.07.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAZEL, NICHOLAS, JOHN;  
KEY, LESLEY, ANN;  
ROBERTS, MARK, STEPHEN y  
SUNLEY, JOHN, GLENN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 472 418 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

Procedimiento de carbonilación para la producción de acetato de metilo

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de carbonilación para la producción de acetato de metilo haciendo reaccionar dimetil éter con monóxido de carbono en presencia de ácido acético y/o acetato de metilo añadido y un catalizador de mordenita.

Se operan comercialmente procedimientos de carbonilación en fase líquida tales como la carbonilación de metanol y/o derivados reactivos del mismo en presencia de catalizadores homogéneos para producir ácido acético. También se conocen procedimientos de carbonilación en fase gaseosa que emplean metanol y dimetil éter usando catalizadores heterogéneos.

10 El documento EP-A-0 596 632 describe un procedimiento en fase de vapor para la carbonilación de metanol para producir ácido acético a altas temperaturas y presiones en presencia de un catalizador de mordenita que se ha cargado con cobre, níquel, iridio, rodio o cobalto.

15 El documento WO 01/07393 describe un procedimiento para la conversión catalítica de una materia prima que comprende monóxido de carbono e hidrógeno para producir al menos uno de un alcohol, éter y mezclas de los mismos y hacer reaccionar monóxido de carbono con el al menos uno de un alcohol, éter y mezclas de los mismos en presencia de un catalizador seleccionado de superácidos sólidos, heteropoliácidos, arcillas, zeolitas y tamices moleculares, en ausencia de un promotor de haluro, en condiciones de temperatura y presión suficientes para producir al menos uno de un éster, ácido, anhídrido de ácido y mezclas de los mismos.

20 El documento WO 2005/105720 describe un procedimiento para la producción de un ácido carboxílico y/o un éster o anhídrido del mismo mediante la carbonilación de un alcohol alifático o derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en ausencia sustancial de halógenos a una temperatura en el intervalo de 250 - 600°C y una presión en el intervalo de 10 a 200 bar en presencia de un catalizador de mordenita que se ha modificado con cobre, níquel, iridio, rodio o cobalto y tiene como elementos estructurales, silicio, aluminio, y al menos uno de galio, boro y hierro.

25 El documento WO 2006/121778 describe un procedimiento para la producción de un éster de alquilo inferior de un ácido carboxílico alifático inferior mediante la carbonilación en condiciones sustancialmente anhidras de un éter de alquilo inferior, tal como dimetil éter, con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de mordenita o ferrierita.

30 Una desventaja de llevar a cabo reacciones de carbonilación en presencia de un catalizador de zeolita tal como una mordenita es que disminuye la selectividad para el producto de carbonilación acetato de metilo debido a la formación de subproductos, y, en particular a la formación de los subproductos, metano e hidrocarburos C<sub>2+</sub>. Los hidrocarburos C<sub>2+</sub> son normalmente, hidrocarburos alifáticos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, tales como etano y propano, alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, tales como etileno y propileno. También pueden formarse hidrocarburos aromáticos, tales como bencenos metilados, por ejemplo, xilenos.

35 Por tanto, sería ventajoso que pudiera reducirse tal formación de subproductos en procedimientos carbonilación catalizados por mordenita para producir acetato de metilo.

Se ha encontrado ahora que si se lleva a cabo la reacción de carbonilación en presencia de acetato de metilo añadido (es decir, acetato de metilo que está además del producido como producto de la reacción de carbonilación entre dimetil éter y monóxido de carbono) y/o ácido acético, se reduce la formación de subproductos.

40 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de acetato de metilo, procedimiento que comprende la carbonilación de dimetil éter con monóxido de carbono en una o más zonas de reacción de carbonilación en presencia de un catalizador de mordenita para producir producto de acetato de metilo caracterizado porque se añade al menos uno de acetato de metilo y ácido acético a al menos una de dicha(s) zona(s) de reacción.

45 Ventajosamente, se ha encontrado que si se alimenta al menos uno de acetato de metilo y ácido acético al procedimiento de carbonilación, se reduce la formación de subproductos, y, en particular la formación de subproductos de metano e hidrocarburos C<sub>2+</sub>.

Además, si está presente acetato de metilo en la alimentación de dimetil éter introducida en una zona de reacción en la puesta en marcha de la reacción de carbonilación, se ha encontrado que se suprime significativamente la formación de hidrocarburos, permitiendo de ese modo que se logre una puesta en marcha de la reacción mejorada.

50 Por tanto, la presente invención prevé además el uso de al menos al menos uno de acetato de metilo y ácido acético

5 en un procedimiento de carbonilación para reducir la formación de subproductos, en el que dicho procedimiento comprende la carbonilación de dimetil éter con monóxido de carbono en una o más zonas de reacción de carbonilación en presencia de un catalizador de mordenita para producir producto de acetato de metilo, caracterizado porque se añade al menos uno de acetato de metilo y ácido acético a al menos una de dicha(s) zona(s) de reacción.

10 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de carbonilación en el que se carbonila dimetil éter con monóxido de carbono para producir acetato de metilo. El dimetil éter puede ser sustancialmente puro o puede contener pequeñas cantidades de impurezas inertes. En la práctica comercial, se produce dimetil éter mediante la conversión catalítica de gas de síntesis (mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono) sobre catalizadores de la síntesis de metanol y la deshidratación de metanol. Esta conversión catalítica da como resultado un producto que es predominantemente dimetil éter pero también puede contener cierta cantidad de metanol. En el procedimiento de la presente invención, la alimentación de dimetil éter puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de metanol siempre que la cantidad de metanol presente en la alimentación no sea tan grande como para inhibir la reacción de carbonilación para dar el producto de acetato de metilo. Se ha encontrado que puede tolerarse el 5% en peso o menos, tal como el 1% en peso o menos de metanol en la alimentación de dimetil éter.

15 También puede generarse dimetil éter a partir de carbonato de dimetilo, por ejemplo, poniendo en contacto carbonato de dimetilo líquido con gamma-alúmina para descomponer el carbonato de dimetilo en dimetil éter y dióxido de carbono.

20 De manera adecuada, se introduce dimetil éter en una zona de reacción a una concentración en el intervalo de al menos el 1,0% molar al 20% molar, por ejemplo, del 1,5% molar al 10% molar, tal como del 2,5 al 5% molar, basado en las alimentaciones gaseosas totales (incluyendo recirculaciones) a la zona de reacción. Cuando se emplea más de una zona de reacción, la concentración de dimetil éter introducido en cada zona de reacción puede ser igual o diferente. El dimetil éter introducido en una zona de reacción puede ser dimetil éter nuevo y/o de recirculación.

25 Además de dimetil éter y monóxido de carbono, las alimentaciones gaseosas a una zona de reacción pueden incluir acetato de metilo, ácido acético, hidrógeno y gases inertes, tales como nitrógeno, helio y argón.

En el procedimiento de la presente invención, se añade al menos uno de acetato de metilo y ácido acético a al menos una zona de reacción. Cuando se emplea más de una zona de reacción, pueden añadirse acetato de metilo y/o ácido acético a algunas pero no necesariamente todas las zonas de reacción empleadas.

30 Cuando se añade acetato de metilo a una zona de reacción, la razón molar de acetato de metilo con respecto a dimetil éter está de manera adecuada, en el intervalo de 1:100 a 5:1, tal como de 1:10 a 3:1.

De manera adecuada, puede añadirse acetato de metilo a una zona de reacción en una cantidad del 5% molar o menos, basado en las alimentaciones gaseosas totales (incluyendo recirculaciones). Preferiblemente, se añade acetato de metilo en una cantidad en el intervalo del 0,05% molar al 5% molar, tal como del 0,5 al 5% molar basado en las alimentaciones gaseosas totales (incluyendo recirculaciones).

35 De manera adecuada, cuando se introduce dimetil éter en una zona de reacción en una cantidad del 5% molar, acetato de metilo está de manera adecuada presente en una cantidad del 0,5 al 2,5% molar basado en las alimentaciones gaseosas totales (incluyendo recirculaciones).

40 Cuando se añade ácido acético, reacciona con dimetil éter presente en una zona de reacción para generar acetato de metilo y metanol. De manera adecuada, la cantidad de ácido acético añadido está en el intervalo de (mayor de 0) al 1% molar basado en las alimentaciones gaseosas totales (incluyendo recirculaciones), por ejemplo, en el intervalo del 0,1 al 0,8% molar.

Los componentes del procedimiento de carbonilación pueden alimentarse por separado a una zona de reacción o pueden alimentarse como mezclas de 2 o más componentes. Por tanto, el acetato de metilo y/o ácido acético pueden alimentarse por separado a, o, junto con dimetil éter a una zona de reacción.

45 El acetato de metilo puede introducirse en una zona de reacción como acetato de metilo nuevo y/o como acetato de metilo de recirculación.

Alternativa o adicionalmente, puede añadirse producto de acetato de metilo de una zona de reacción a una zona de reacción sucesiva.

50 Pueden alimentarse el acetato de metilo y ácido acético a una zona de reacción como vapor o pueden alimentarse como líquido a una zona de vaporización previa, cuando se vaporizan antes del contacto con el catalizador.

En una realización preferida, se emplean al menos 2 zonas de reacción conectadas en serie, tales como de 2 a 30 zonas de reacción, y se introduce dimetil éter en una o más de estas zonas de reacción como dimetil éter nuevo junto con al menos uno de ácido acético y acetato de metilo nuevo y/o de recirculación.

5 El monóxido de carbono puede ser monóxido de carbono sustancialmente puro, por ejemplo, monóxido de carbono proporcionado normalmente por proveedores de gases industriales, o puede contener impurezas que no interfieren en la conversión del dimetil éter en acetato de metilo, tales como nitrógeno, helio, argón, metano y/o dióxido de carbono.

10 El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno. De manera adecuada, pueden alimentarse monóxido de carbono e hidrógeno a una zona de reacción como mezcla. Se producen comercialmente mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono mediante el reformado con vapor de hidrocarburos y mediante la oxidación parcial de hidrocarburos. Tales mezclas se denominan comúnmente gas de síntesis. El gas de síntesis comprende principalmente monóxido de carbono e hidrógeno pero también puede contener menores cantidades de dióxido de carbono.

15 De manera adecuada, la razón molar de monóxido de carbono:hidrógeno puede estar en el intervalo de 1:3 a 15:1, tal como de 1:1 a 10:1, por ejemplo, de 1:1 a 4:1.

Cuando está presente hidrógeno en el procedimiento, puede estar presente a una presión parcial de al menos 0,1 barg, tal como de 1 a 30 barg.

La razón molar de monóxido de carbono con respecto a dimetil éter está de manera adecuada en el intervalo de 1:1 a 99:1, tal como de 2:1 a 60:1.

20 El catalizador usado en el procedimiento de la presente invención es una zeolita de tipo mordenita. La estructura de la mordenita se conoce bien y se define, por ejemplo, en The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5ª ed. Elsevier, Amsterdam, 2001). La versión en la web (<http://www.iza-structure.org/databases/>) es un compendio de detalles topológicos y estructurales sobre zeolitas incluyendo la mordenita.

25 La mordenita está disponible comercialmente como Na-mordenita, NH<sub>4</sub>-mordenita o H-mordenita. Para su uso como el catalizador en el procedimiento de carbonilación de la presente invención, se usa preferiblemente mordenita en la forma de H o sometida a intercambio iónico o cargada de otro modo con uno o más metales.

30 La forma de amonio de la mordenita puede convertirse en la forma de H mediante técnicas bien conocidas tales como calcinación a alta temperatura. Puede convertirse la forma de sodio de la mordenita en la forma de ácido (forma de H) convirtiendo en primer lugar en la forma de amonio mediante intercambio iónico con sales de amonio tales como nitrato de amonio.

Alternativamente, la mordenita puede cargarse con al menos un metal, preferiblemente seleccionado de cobre, plata, oro, níquel, iridio, rodio, platino, paladio o cobalto, más preferiblemente, seleccionado de al menos uno de cobre y plata.

35 La carga de la mordenita con metales puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido tal como las técnicas bien conocidas de intercambio iónico, impregnación en húmedo y humedad incipiente. Si la mordenita va a someterse a intercambio iónico, pueden intercambiarse hasta el 100% de los sitios intercambiables por cationes en la mordenita con iones metálicos usando técnicas bien conocidas. Se prefiere que cualquier catión restante en la mordenita sometida a intercambio sea protones puesto que es conveniente iniciar el procedimiento de intercambio a partir de la forma de amonio o hidrógeno.

Como alternativa al intercambio iónico, la forma de amonio o hidrógeno de la mordenita puede impregnarse con una disolución de sales metálicas y posteriormente secarse. Si se usa la forma de amonio, se prefiere calcinar la mordenita tras haberse completado la carga o el intercambio iónico con los metales.

45 La carga de metal en la mordenita puede expresarse en cuanto a la carga fraccionada del metal como átomos gramo de metal por átomo gramo de aluminio en la mordenita. La carga de metal también puede expresarse como una carga en porcentaje molar para el aluminio en la mordenita a través de la relación:

$$\% \text{ molar de metal} = (\text{átomos gramo de metal} / \text{átomos gramo de aluminio}) \times 100$$

Por tanto, por ejemplo, una carga de 0,55 átomos gramo de cobre por aluminio en la mordenita es igual a una carga del 55% molar de cobre con relación a aluminio en la mordenita.

Puede cargarse un metal en una cantidad en el intervalo del 1 al 200% molar con relación a aluminio, por ejemplo, del 50 al 120% molar, tal como del 50 al 110% molar con relación a aluminio en la mordenita.

De manera adecuada, el catalizador de mordenita para su uso en la presente invención se selecciona de una H-mordenita, una cobre-mordenita y una plata-mordenita.

- 5 Para su uso en el procedimiento de la presente invención se prefiere que la mordenita tenga una razón de sílice con respecto a alúmina de al menos 5 pero, preferiblemente de menos de o igual a 100, tal como en el intervalo de 6 a 90, por ejemplo de 10 a 40.

10 El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente en condiciones sustancialmente anhidras, es decir en ausencia sustancial de agua. La carbonilación de dimetil éter para dar acetato de metilo no genera agua *in situ*. Se ha encontrado que el agua inhibe la carbonilación de dimetil éter para formar acetato de metilo. Por tanto, en el procedimiento de la presente invención, se mantiene el agua en un contenido tan bajo como sea factible. Para lograr esto, los reactantes de dimetil éter y monóxido de carbono (y el catalizador de mordenita) se secan preferiblemente antes de la introducción en el procedimiento. Sin embargo, pueden tolerarse pequeñas cantidades de agua sin afectar adversamente a la formación de acetato de metilo. De manera adecuada, puede estar presente  
15 agua en la alimentación de dimetil éter en una cantidad del 2,5% en peso o menos, tal como del 0,5% en peso o menos.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo de manera adecuada a una temperatura en el intervalo de 100°C a 350°C.

20 El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo a una presión en el intervalo de 1 a 100 barg, tal como de 10 a 100 barg.

La velocidad espacial horaria de gas (GHSV) está de manera adecuada en el intervalo de 500 a 40.000 h<sup>-1</sup>, tal como de 4000 a 10.000 h<sup>-1</sup>.

25 Dado que el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente en ausencia sustancial de agua, se prefiere que el catalizador de mordenita se seque antes de su uso. El catalizador puede secarse, por ejemplo mediante calentamiento hasta una temperatura de 400 a 500°C.

Se prefiere que el catalizador de mordenita se active inmediatamente antes de su uso mediante el calentamiento del catalizador a temperatura elevada durante al menos una hora bajo flujo de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno o mezclas de los mismos.

30 Preferiblemente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de haluros, tales como yoduro. Por el término "sustancialmente" quiere decirse que el contenido en haluro, por ejemplo, yoduro de los gases reactantes y el catalizador es de menos de 500 ppm, preferiblemente de menos de 100 ppm.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo de manera adecuada usando un lecho fijo, lecho fluidizado o lecho móvil del catalizador de mordenita.

35 El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en una única zona de reacción o en al menos 2 zonas de reacción conectadas en serie, tales como de 2 a 30 zonas de reacción. Pueden alojarse una o más zonas de reacción en un único recipiente de reacción. Si se desea, pueden aplicarse medios de calentamiento adicionales o de enfriamiento entre zonas de reacción.

40 El producto primario del procedimiento de la presente invención es acetato de metilo pero también pueden producirse pequeñas cantidades de ácido acético. El producto de acetato de metilo puede retirarse en forma de un vapor y condensarse después de esto para dar un líquido.

45 El acetato de metilo puede recuperarse y venderse tal cual o puede enviarse a otros procedimientos químicos. Cuando se recupera el acetato de metilo de los productos de la reacción de carbonilación, parte o la totalidad del mismo puede hidrolizarse para formar ácido acético. Alternativamente, todo el producto de la reacción de carbonilación puede hacerse pasar a una fase de hidrólisis y separarse ácido acético después de la misma. La hidrólisis puede llevarse a cabo mediante técnicas conocidas tales como destilación reactiva en presencia de un catalizador de ácido.

El procedimiento puede hacerse funcionar como un procedimiento o bien continuo o bien discontinuo, preferiblemente como un procedimiento continuo.

En las figuras, la figura 1 representa el rendimiento espacio-tiempo (STY) para metano en g/l/h frente al tiempo en la corriente para la carbonilación llevada a cabo con el 0% molar, el 0,05% molar, el 0,625% molar y el 2,5% molar de acetato de metilo.

5 La figura 2 representa el rendimiento espacio-tiempo (STY) para metano en g/l/h frente al tiempo en la corriente para la carbonilación llevada a cabo con el 0% molar y el 1% molar de acetato de metilo y el 2,5% molar de dimetil éter.

La figura 3 representa la selectividad para acetato de metilo frente al tiempo en la corriente para la carbonilación llevada a cabo con el 0% molar y el 1% molar de acetato de metilo y el 2,5% molar de dimetil éter.

10 La figura 4 representa el rendimiento espacio-tiempo (STY) para hidrocarburos  $C_{2+}$  en g/l/h frente al tiempo en la corriente para la carbonilación llevada a cabo con el 0 y el 1% molar de acetato de metilo y el 2,5% molar de dimetil éter.

La figura 5 representa el rendimiento espacio-tiempo (STY) para metano en g/l/h frente al tiempo en la corriente para la carbonilación llevada a cabo con la adición del 0% molar, el 0,3% molar y el 0,625% molar de ácido acético.

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

### Ejemplo 1

#### 15 Carbonilación de dimetil éter

Este ejemplo demuestra el efecto de emplear el 0% molar, el 0,05% molar, el 0,625% molar y el 2,5% molar de acetato de metilo en la alimentación para la carbonilación de dimetil éter con monóxido de carbono en presencia de hidrógeno.

20 Se llevó a cabo cada reacción de carbonilación en una unidad de reactor de flujo a presión que consistía en un único reactor Hastelloy. El reactor contenía 55 ml de perlas de vidrio, 10 ml de gamma-alúmina y 5 ml de catalizador todos separados por lana de vidrio. El catalizador consistía en una mordenita (CBV21A de Zeolyst) cargada con el 55% molar de cobre. Antes del uso, se compactó el catalizador a 12 toneladas en un juego de matriz y troquel de 26 mm usando una prensa neumática, se trituró y se tamizó hasta una fracción de tamaño de gránulo de 500-1000 micrómetros. Se presurizó el catalizador con helio a una velocidad de flujo de 13,2 l/h hasta una presión de reacción

25 de 30 bar y luego se calentó hasta 100°C, donde se mantuvo durante 17 horas. Posteriormente se aumentó la temperatura en rampa hasta 300°C a 3°C/min punto en el que se introdujeron helio, monóxido de carbono e hidrógeno a una razón molar de 1:4:1 (He:CO:H<sub>2</sub>) para mantener una GHSV de 4000/h durante 2 horas. Después de 2 horas, se introdujo una cantidad de carbonato de dimetilo líquido en el reactor para generar el 5% molar de dimetil éter. Cuando se usó, también se introdujo acetato de metilo, disuelto en el carbonato de dimetilo hasta la cantidad

30 requerida, en el reactor con la cantidad de líquido alimentado ajustada para mantener el 5% molar de dimetil éter. Las velocidades de flujo del helio, monóxido de carbono, hidrógeno, dimetil éter y acetato de metilo eran suficientes para mantener una GHSV de 4000/h. Cuando se usó acetato de metilo, se redujo el flujo de helio para mantener la GHSV a 4000/h. Se hizo pasar la corriente de salida del reactor a un recipiente de recogida de líquido mantenido a 20°C que condensó los productos líquidos. Se analizaron estos productos a intervalos regulares mediante

35 cromatografía de gases para determinar la concentración de reactantes líquidos y productos de la reacción de carbonilación líquidos. Se analizó la corriente de vapor restante mediante CG en línea para determinar la concentración de reactantes y productos de la reacción de carbonilación. Se permitió que continuase la reacción durante hasta 160 horas en condiciones de 300°C, 30 bar y una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4000/h.

40 Se muestran los resultados del STY (rendimiento espacio-tiempo) para el subproducto de metano en la figura 1. Tal como muestra claramente la figura 1, la presencia de acetato de metilo en la alimentación para la reacción reduce significativamente la producción de metano.

### Ejemplo 2

#### Carbonilación de dimetil éter con el 1% molar de acetato de metilo

45 Se llevó a cabo la carbonilación de dimetil éter en presencia de un catalizador que consistía en mordenita (CBV21A de Zeolyst) cargada con el 55% molar de cobre en una unidad de reactor de flujo a presión que consistía en 16 reactores idénticos del tipo descrito en el documento WO 2005063372. Se emplearon reactores con un diámetro interno de 9,2 mm. Se equipó el centro de cada reactor con un tubo interno de diámetro de 3,2 mm en el que se colocó un termopar. Antes de la carga del catalizador en cada reactor, se colocó un lecho de corindón de aprox. 10

50 cm de la fracción tamizada de 125-160  $\mu\text{m}$  en el portacatalizador. En una base de masa seca (determinado mediante la pérdida por calcinación del catalizador medido mediante el calentamiento del catalizador desde la

temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de rampa de aprox. 30°C por minuto). Se colocaron 1,948 g de catalizador (tamaño de gránulo de 125 a 160 micrómetros) diluido con 3 ml de corindón (tamaño de gránulo de 125 a 160 micrómetros) encima del lecho de corindón. Se solidificó cada una de las zonas anteriores mediante choques o vibración para obtener un lecho estable y una altura inicial definida de la zona de catalizador. Se cubrió el catalizador diluido mediante un lecho de corindón de aprox. 13 cm de un tamaño de partícula de 125-160  $\mu\text{m}$ . Se presurizó el catalizador hasta una presión de reacción de 70 bar usando una mezcla de  $\text{CO}:\text{H}_2$  2:1 a una velocidad de flujo de 12 l/h. Entonces se calentó el catalizador a 0,5°C/min hasta 220°C, donde se mantuvo durante 3 horas. Posteriormente se aumentó la temperatura en rampa hasta 300°C a 0,5°C/min, seguido por un tiempo de residencia de 3 horas. Entonces se cambió la alimentación de monóxido de carbono e hidrógeno a una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno, dimetil éter, acetato de metilo, argón y nitrógeno con una razón molar de  $\text{CO}:\text{H}_2$ /dimetil éter/Ar/acetato de metilo/ $\text{N}_2$  de 54/29/2,5/5/1/8,5 a una velocidad de flujo de 12 l/h, alimentándose tanto el dimetil éter, a 0,30 l/h, como el acetato de metilo, a 0,12 l/h, como vapor, para obtener una razón de  $\text{CO}:\text{H}_2$ /acetato de metilo/dimetil éter en la alimentación total de 54/29/1/2,5 en una base molar. Además, se introdujo gas nitrógeno a una velocidad variable de 0-150 ml/min para igualar las oscilaciones de presión entre las salidas de los 16 reactores. Se hizo pasar la corriente de salida del reactor de prueba a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactantes y productos de carbonilación. Se permitió que continuase la reacción durante 150 horas en condiciones de 300°C, 70 bar, una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) con relación al catalizador de 4000/h con una razón molar de  $\text{CO}:\text{H}_2$ /dimetil éter/Ar/acetato de metilo/ $\text{N}_2$  de 54/29/2,5/5/1/8,5 en la alimentación total.

#### 20 Experimento A - Carbonilación de dimetil éter en ausencia de alimentación de acetato de metilo

Se repitió el ejemplo 2, excepto en que no estaba presente acetato de metilo en la alimentación para la reacción de carbonilación. La alimentación de carbonilación consistía en una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno, dimetil éter, argón y nitrógeno con una razón molar de  $\text{CO}:\text{H}_2$ /DME/Ar/ $\text{N}_2$  de 54/29/2,5/5/9,5 a una velocidad de flujo de 12 l/h.

25 Se muestran los resultados de las reacciones de carbonilación del ejemplo 2 y el experimento A en las figuras 2 a 4. Se muestra el rendimiento espacio-tiempo (STY) para los subproductos metano e hidrocarburos  $\text{C}_{2+}$  en las figuras 2 y 4 respectivamente. Se muestra la selectividad para el producto de acetato de metilo en la figura 3.

30 Tal como puede observarse claramente a partir de las figuras 2 y 4, la presencia de acetato de metilo en la alimentación para la reacción de carbonilación reduce la cantidad de metano e hidrocarburos  $\text{C}_{2+}$  producida en comparación con la cantidad producida en ausencia de acetato de metilo en la alimentación de la reacción.

Tal como puede observarse a partir de la figura 3, la presencia de acetato de metilo en la alimentación para la reacción de carbonilación proporciona una selectividad mejorada para el producto de acetato de metilo con respecto a la que se logra en ausencia de acetato de metilo en la alimentación de la reacción.

### Ejemplo 3

#### 35 Carbonilación de dimetil éter con el 5% molar de acetato de metilo

Se llevó a cabo la carbonilación de dimetil éter en presencia de un catalizador que consistía en mordenita (CBV21A de Zeolyst) cargada con el 55% molar de cobre en una unidad de reactor de flujo a presión que consistía en 16 reactores idénticos del tipo descrito en el documento WO 2005063372. Cada reactor tenía un diámetro interno de 3,6 mm. Antes de la carga del catalizador en un reactor, se colocó un lecho de esteatita de aprox. 5 cm de la fracción tamizada de 100-350  $\mu\text{m}$  en el portacatalizador respectivo. Se colocó una zona de corindón de aprox. 5 cm de la fracción tamizada de 125-160  $\mu\text{m}$  encima del lecho de esteatita. En una base de masa seca (determinado mediante la pérdida por calcinación del catalizador medido mediante el calentamiento del catalizador desde la temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de rampa de aprox. 30°C por minuto). Se colocaron 0,625 g de catalizador (tamaño de gránulo de 125 a 160 micrómetros) encima del lecho de corindón. Se cubrió el catalizador mediante un lecho de corindón de aprox. 5 cm de un tamaño de partícula de 125-160  $\mu\text{m}$ . Se colocó una zona de esteatita de aprox. 5 cm de la fracción tamizada de 100-350  $\mu\text{m}$  encima del lecho de corindón. Se solidificó cada zona mediante choques o vibración para obtener un lecho estable y una altura inicial definida de la zona de catalizador. Se presurizó el catalizador hasta una presión de reacción de 70 bar usando una mezcla de  $\text{CO}:\text{H}_2$  4:1 a una velocidad de flujo de 4,275 l/h. Entonces se calentó el catalizador a 0,5°C/min hasta una temperatura de mantenimiento de 220°C, donde se mantuvo durante 3 horas. Posteriormente se aumentó la temperatura en rampa hasta 300°C a 0,5°C/min, seguido por un tiempo de residencia de 3 horas. Entonces se cambió la alimentación de monóxido de carbono e hidrógeno a una alimentación de razón molar de  $\text{CO}:\text{H}_2$ /dimetil éter de 72/18/10 a una velocidad de flujo de 4,275 l/h, con una velocidad de alimentación de vapor de dimetil éter de 0,4275 l/h. También se introdujo gas nitrógeno a una velocidad variable de 0-50 ml/min para igualar las oscilaciones de presión entre las salidas de los 16 reactores. Se hizo pasar la corriente de salida de un reactor a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactantes y productos de la reacción de carbonilación. Se permitió que continuase la reacción

5 durante 148 horas en condiciones de 300°C, 70 bar, una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4275/h con una razón molar de CO/H<sub>2</sub>/dimetil éter en la alimentación total de 72/18/10. Después de un tiempo de reacción total de 148 horas, se cambió la alimentación a CO/H<sub>2</sub>/dimetil éter con una razón molar de 76/19/5 y se permitió que continuase la reacción durante unas 49 horas adicionales. Después de un tiempo de reacción total de 197 horas, se introdujo una coalimentación de acetato de metilo en el reactor de carbonilación, alimentándose el reactor con CO/H<sub>2</sub>/dimetil éter/acetato de metilo a una razón molar de 72/18/5/5 a 300°C, 70 bar y una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4275/h. Se permitió que continuase la reacción durante unas 45 horas adicionales. Después de un tiempo de reacción total de 242 horas, se paró la coalimentación de acetato de metilo, y se cambió la alimentación al reactor a CO/H<sub>2</sub>/dimetil éter con una razón molar de 76/19/5 a 300°C, 70 bar y una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4275/h. Se permitió que continuase la reacción durante unas 74 horas adicionales. Se facilitan los resultados de la reacción de carbonilación en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Tiempo / horas	Alimentación de DME / % molar	Alimentación de MEOAc / % molar	STY de metano / g l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
194	5	0	6
223	5	5	<2
288	5	0	6

15 La tabla 1 muestra los resultados del impacto de la presencia y ausencia de una coalimentación de acetato de metilo sobre la producción de subproducto de metano. Tal como puede observarse claramente, la presencia de acetato de metilo en la alimentación de la carbonilación suprime la formación de metano y que en ausencia de acetato de metilo en la alimentación de la carbonilación, aumenta la producción de metano.

**Ejemplo 4**

20 Este ejemplo demuestra el efecto de emplear el 0% molar, el 0,3% molar y el 0,625% molar de ácido acético en la carbonilación de dimetil éter. Se repitió el procedimiento usado en el ejemplo 1 excepto en que se substituyó el acetato de metilo por el 0,3% molar o el 0,625% molar de ácido acético.

Se muestran los resultados del STY (rendimiento espacio-tiempo) para el subproducto de metano en la figura 5. Tal como muestra la figura 5, la adición de ácido acético a la reacción, reduce significativamente la producción de metano.

25



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de acetato de metilo, procedimiento que comprende la carbonilación de dimetil éter con monóxido de carbono en una o más zonas de reacción de carbonilación en presencia de un catalizador de mordenita para producir producto de acetato de metilo, caracterizado porque se añade al menos uno de acetato de metilo y ácido acético a al menos una de dichas zonas de reacción.  
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la razón molar de acetato de metilo con respecto a dimetil éter está en el intervalo de 1:100 a 5:1.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la razón molar de acetato de metilo con respecto a dimetil éter está en el intervalo de 1:10 a 3:1.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se añade acetato de metilo a una zona de reacción en una cantidad en el intervalo del 0,05% molar al 5% molar basado en las alimentaciones gaseosas totales incluyendo recirculaciones.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que se añade acetato de metilo a una zona de reacción en una cantidad en el intervalo del 0,5% molar al 5% molar basado en las alimentaciones gaseosas totales incluyendo recirculaciones.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se añade acetato de metilo a una zona de reacción como acetato de metilo nuevo y/o de recirculación y/o como acetato de metilo producto.  
20
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se introduce acetato de metilo en la zona de reacción en la puesta en marcha del procedimiento de carbonilación.
9. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que se añade ácido acético a una zona de reacción en una cantidad en el intervalo de mayor del 0% molar al 1% molar basado en las alimentaciones gaseosas totales incluyendo recirculaciones.  
25
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que se añade ácido acético a una zona de reacción en una cantidad en el intervalo del 0,1% molar al 0,8% molar basado en las alimentaciones gaseosas totales incluyendo recirculaciones.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador de mordenita se selecciona de una H-mordenita, una cobre-mordenita y una plata-mordenita.  
30
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se lleva a cabo en de 2 a 30 zonas de reacción conectadas en serie.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que se introduce dimetil éter en una zona de reacción como dimetil éter nuevo y/o de recirculación.
- 35 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que se introduce dimetil éter en una zona de reacción como dimetil éter nuevo junto con al menos uno de ácido acético y acetato de metilo nuevo y/o de recirculación.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que producto de acetato de metilo se hidroliza para dar ácido acético.

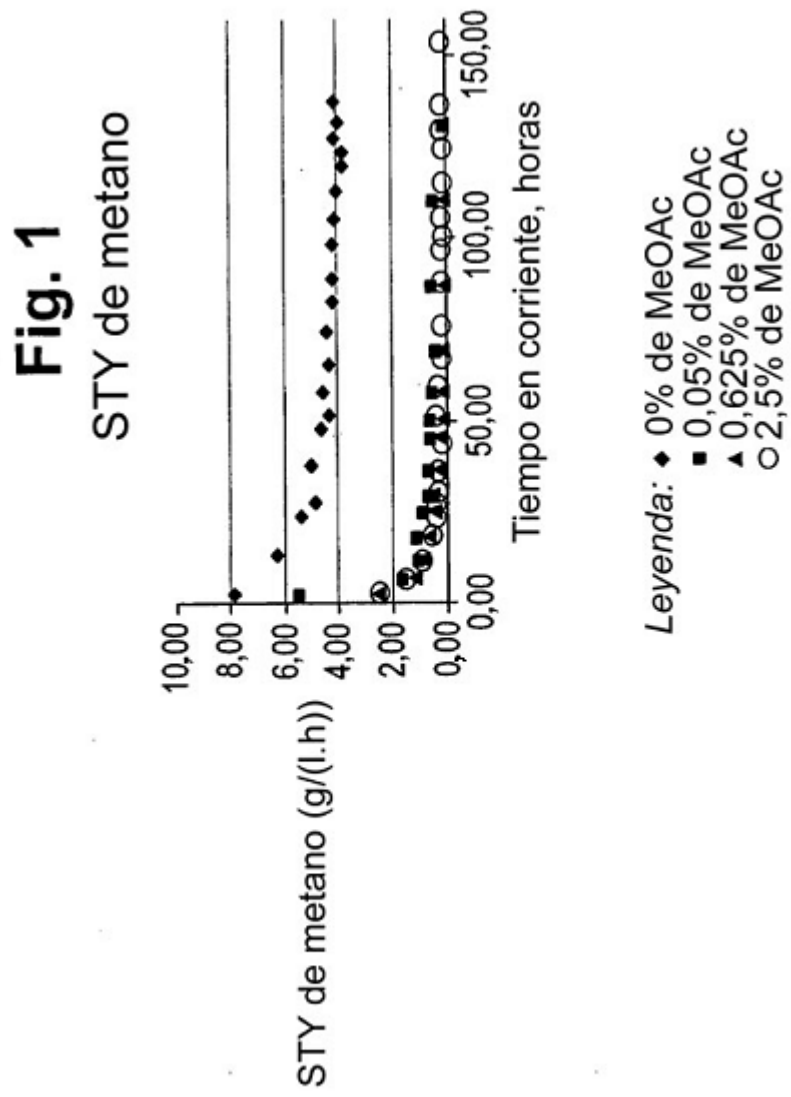
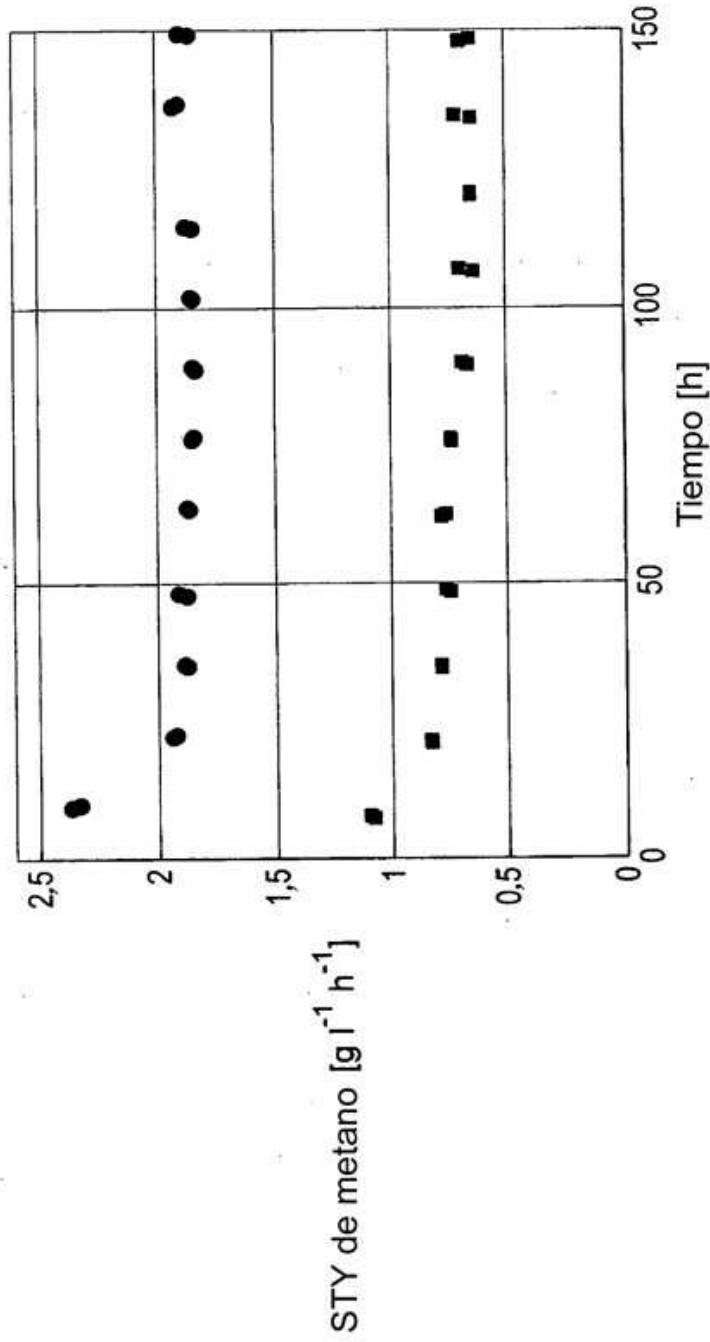


Fig. 2



Leyenda: ● Cobre-mordenita, sin coalimentación de MeOAc  
 ■ Cobre-mordenita, coalimentación del 1% molar de MeOAc

Fig. 3

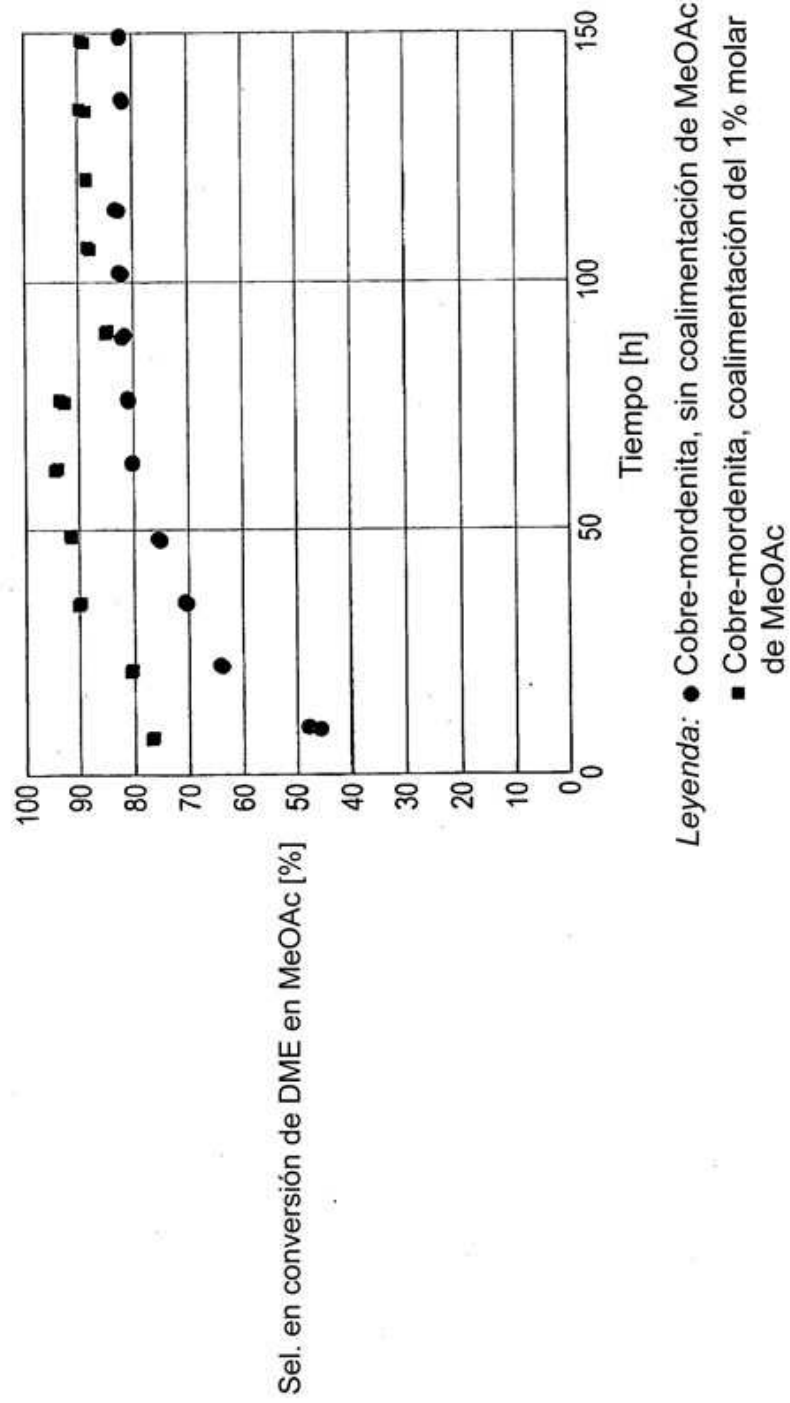
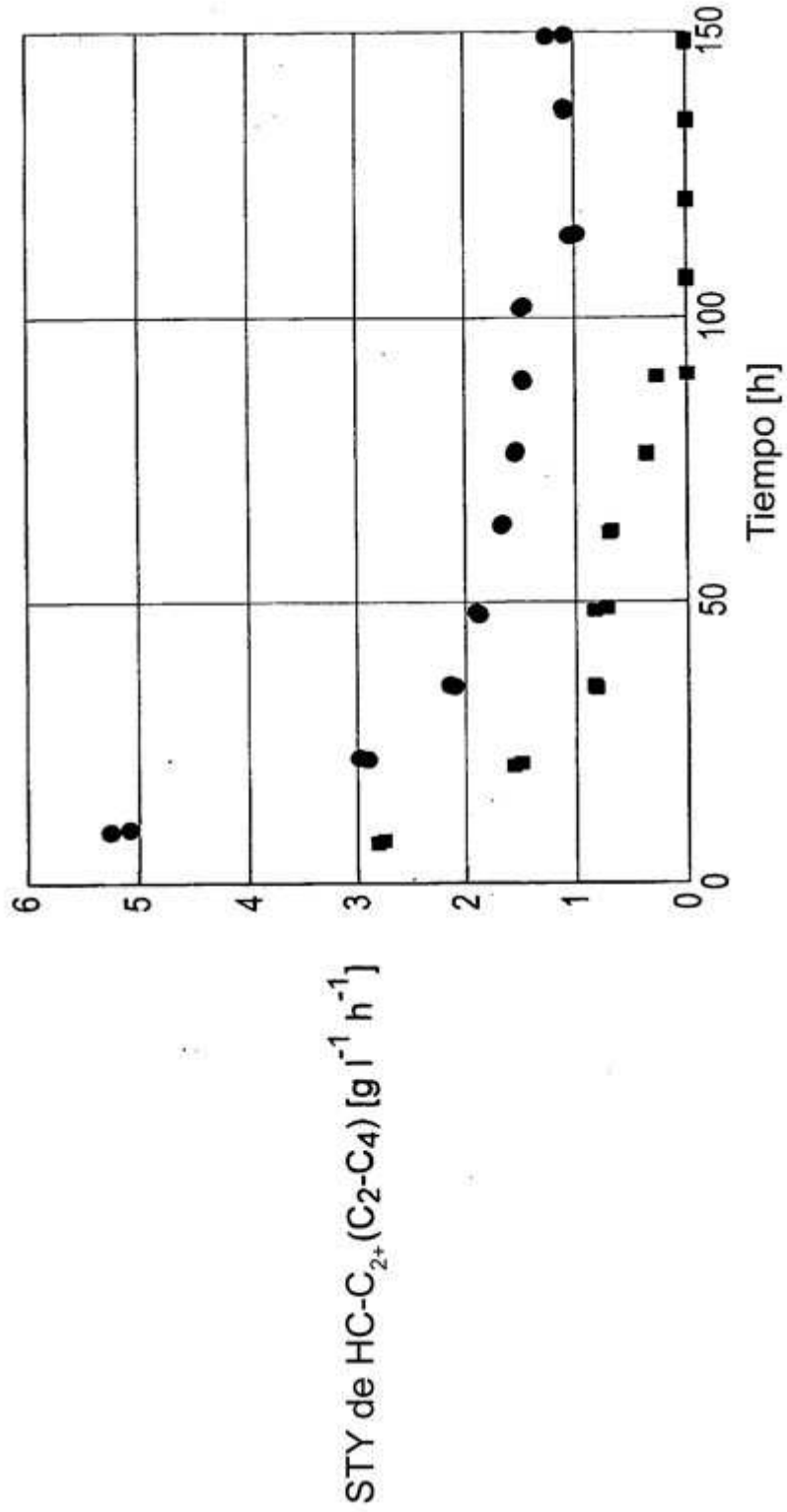


Fig. 4



Leyenda: ● Cobre-mordenita, sin coalimentación de MeOAc  
 ■ Cobre-mordenita, coalimentación del 1% molar de MeOAc

Fig. 5

