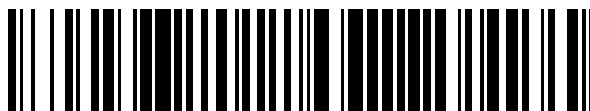


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 927**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

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 10718264 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2429980**

54 Título: **Procedimiento de carbonilación**

30 Prioridad:

14.05.2009 EP 09251311

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

01.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARMITAGE, GARETH GERALD;
GAGEA, BOGDAN COSTIN;
LAW, DAVID JOHN y
SUNLEY, JOHN GLENN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 500 927 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

Esta invención se refiere a un procedimiento para la carbonilación de metanol y/o derivados reactivos del mismo en presencia de un catalizador de mordenita desilicatada.

5 La mordenita se conoce por su utilidad como catalizador en numerosos procedimientos de conversión de hidrocarburos, tales como cracking, (hidro)isomerización y la alquilación de compuestos aromáticos. La mejora del comportamiento catalítico de la mordenita en dichas reacciones de conversión de hidrocarburos ha sido el objeto de varias investigaciones. El uso de hidróxido sódico para desilicar una mordenita no-desaluminizada se describe en WO 2008/147190. Se mostró que la mordenita tratada exhibe un comportamiento catalítico mejorado en la alquilación de benceno.

10 El comportamiento catalítico de mordenitas mesoporosas en la isomerización de 2-metil-2-penteno y la alquilación de benceno fue estudiado por Xianfeng et al, Synthesis and characterisation of mesoporous mordenite, Journal of Catalysis 262 (2009) 257-265. Las mordenitas mesoporosas fueron preparadas por tratamiento de mordenita con hidróxido sódico y/o ácido nítrico. Se comprobó que en la reacción de isomerización, la conversión de 2-metil-2-penteno con respecto a la mordenita sin tratar fue superior a aquella con respecto a la mordenita tratada con ácido. La conversión de alcohol bencílico en la bencilación de benceno sobre las mordenitas sin tratar y tratadas con ácido fue en ambos casos menor del 3%. Se informó que los resultados de la reacción de alquilación son diferentes a los resultados de la reacción de isomerización debido a las diferencias en la naturaleza de las reacciones.

15 En general, los resultados de los tratamientos de zeolitas con ácido y/o bases no pueden ser extrapolados directamente de un tipo de zeolita a otro tipo de zeolita o de un tipo de reacción a un tipo de reacción diferente.

20 La mordenita ha sido descrita como de utilidad como catalizador en la carbonilación en fase gaseosa de metanol y/o derivados reactivos del mismo. Por ejemplo, en WO 2006/121778 se describe un procedimiento para la producción de un éster de alquilo inferior de un ácido carboxílico alifático inferior y por carbonilación bajo condiciones sustancialmente anhidras de un éter de alquilo inferior, tal como dimetiléter, con monóxido de carbono en presencia de una mordenita o catalizador de ferrierita.

25 Sería deseable mejorar la actividad catalítica de carbonilación de mordenita y/o su selectividad a productos de carbonilación en procedimientos de carbonilación y, en particular, en la carbonilación de metanol y/o de los derivados éster y éter del mismo para producir ácido acético y/o acetato de metilo.

30 Se ha comprobado ahora que en reacciones de carbonilación que utilizan mordenita como catalizador, se puede lograr un comportamiento catalítico mejorado mediante el uso de una mordenita que ha sido sometida a un tratamiento de desilicatación.

35 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de al menos uno de ácido acético y acetato de metilo mediante la carbonilación de un reactante susceptible de ser carbonilado seleccionado entre metanol, acetato de metilo y dimetiléter con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, cuyo catalizador es una mordenita desilicatada.

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

40 La mordenita puede ser obtenida comercialmente o puede ser sintetizada. Las formas comercialmente disponibles de mordenita incluyen la forma sódica, la forma ácida y la forma amonio.

La mordenita que ha sido sometida al tratamiento de desilicatación será referida de aquí en adelante como el precursor de mordenita.

45 El precursor de mordenita puede tener una relación sílice:alúmina de al menos 12, tal como en el intervalo de 12 a 250:1. Adecuadamente, la relación sílice:alúmina del precursor de mordenita es del orden de 20 a 100:1, por ejemplo, del orden de 25 a 60:1.

Los métodos para la desilicatación de zeolitas son conocidos en la técnica y se traducen en la separación preferencial de silicio de una estructura de zeolita. El método por el cual el precursor de mordenita es desilicatado para producir la mordenita desilicatada de utilidad como catalizador en el procedimiento de la presente invención

5 puede ser cualquier método de desilicatación conocido en la técnica. Adecuadamente, el precursor de mordenita es desilicatado por tratamiento con una solución acuosa de una base. Bases adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos. Los hidróxidos de metales alcalinos preferidos son hidróxido sódico e hidróxido potásico. Normalmente, el pH de la solución básica acuosa es de 8 o mayor. Las concentraciones adecuadas de hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo son de 0,01 M a 1,0 M.

El grado de desilicatación depende de la concentración de la base temperatura de tratamiento y periodo de tiempo durante el cual se continúa el tratamiento. Con soluciones de 0,01 M a 1,0 M se puede obtener una desilicatación efectiva a temperaturas del orden de 0 a 100° C, durante un tiempo de 5 minutos a 10 horas. Se prefieren temperaturas moderadas del orden de 50 a 75° C.

10 Después del tratamiento con la base, la mordenita desilicatada se separa por filtración y se lava con agua para eliminar el exceso de base y luego se seca. La mordenita desilicatada puede ser utilizada como tal en el procedimiento de la presente invención. Alternativamente, se puede preparar la forma H de la mordenita desilicatada por ejemplo, mediante conversión de la misma a la forma amonio seguido por calcinación de la forma amonio.

15 En un tratamiento de desilicatación habitual, se añade solución de hidróxido sódico (0,2 M) a una muestra de mordenita H de una relación sílice:alúmina de 15 a 60:1 en un recipiente de reacción y se calienta a una temperatura del orden de 60 a 70° C durante un tiempo de 10 a 45 minutos. A continuación, la reacción se apaga rápidamente y se enfría, por ejemplo, mediante la inmersión del recipiente en una mezcla de hielo-agua, seguido por filtración y lavado con agua desionizada. Después de la filtración y lavado, la mordenita se seca y se calcina. El secado se efectúa habitualmente a 110° C aproximadamente. El tratamiento de mordenita H con hidróxido sódico proporciona la forma sódica de la mordenita desilicatada. La forma amonio de la mordenita desilicatada se puede preparar intercambiando la forma sodio con una solución acuosa de una sal amonio, filtración y secado. La calcinación de la mordenita amonio desilicatada a temperaturas de, por ejemplo, 450 a 550° C se traduce en una mordenita H desilicatada.

Las mordenitas desilicatadas se utilizan como catalizador en el procedimiento de la presente invención.

25 La relación sílice:alúmina del catalizador de mordenita desilicatada puede ser de al menos 10:1, por ejemplo, del orden de 10 a 250:1, adecuadamente del orden de 15 a 100:1, tal como del orden de 25 a 60:1 y más adecuadamente del orden de 15 a 40:1.

30 Adecuadamente, los catalizadores de mordenita desilicatada para utilizarse en el procedimiento de la presente invención tienen relaciones sílice:alúmina del orden de 15 a 40:1 y se preparan a partir de precursores de mordenita que tienen relaciones sílice:alúmina del orden de 20 a 50:1.

En una modalidad preferida, el catalizador de mordenita desilicatada se prepara a partir de un precursor de mordenita que es una mordenita desaluminizada.

35 El término "desaluminización" tal como aquí se emplea se refiere en todo momento a la separación de aluminio de la mordenita e incluye la separación del aluminio tanto de la estructura como de la superficie. En la técnica se conocen métodos de desaluminización que incluyen el tratamiento de zeolitas con vapor de agua y/o lixiviación ácida. Por ejemplo, la US 3.551.353 describe un procedimiento para la desaluminización de mordenita poniendo en contacto vapor de agua y ácido mineral en etapas alternas y la US 5.238.677 describe un procedimiento para la desaluminización de una zeolita que tiene la estructura de mordenita poniendo en contacto la zeolita con un ácido dicarboxílico y tratamiento con vapor de agua.

40 Adecuadamente, una mordenita desaluminizada a utilizar como el precursor de mordenita se puede preparar poniendo en contacto una mordenita con vapor de agua o una mezcla de un gas inerte y vapor de agua a una temperatura de al menos 400° C, tal como de 400 a 600° C. El grado en el cual se presenta la desaluminización dependerá de la temperatura a la cual se efectúa el tratamiento con vapor de agua, de la duración del tratamiento con vapor de agua y de la concentración de vapor de agua tal cual se expone la mordenita. Normalmente, el tiempo de tratamiento con vapor de agua es de al menos 1 hora aproximadamente, con preferencia de al menos 3 horas.

45 Aunque la mordenita puede ser desaluminizada por tratamiento bien con un ácido mineral o bien con vapor de agua, es preferible utilizar una combinación de los dos tratamientos, de este modo, el tratamiento con vapor de agua puede ser, y preferentemente lo es, seguido por tratamiento con un ácido mineral. El tratamiento con el ácido mineral separará aluminio extra de la estructura generado durante el tratamiento con vapor de agua. Ácidos minerales adecuados incluyen ácido clorhídrico y ácido nítrico. Normalmente, la concentración del ácido será de 0,5 M a 2,0 M. El tratamiento con ácido se continúa durante un periodo de tiempo para separar esencialmente todo el aluminio extra de la estructura existente dentro de los canales de mordenita. En general, para concentraciones de ácido de 0,5 M a 2,0 M y a una temperatura del orden de 25 a 100° C, una duración de 1 a 5 horas es normalmente suficiente. La mordenita tratada con ácido puede ser entonces filtrada y lavada con agua desionizada hasta pH

neutro.

5 Antes del tratamiento con vapor de agua, es preferible cargar parcialmente la mordenita con un metal univalente. El metal univalente puede ser, por ejemplo, un metal perteneciente al Grupo 1 o Grupo 11 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los metales del Grupo 1 son litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio. Entre estos, se prefiere litio, sodio y potasio, y en especial se prefiere el sodio. Los metales del Grupo 11 son plata, cobre y oro. La plata es un metal preferido del Grupo 11.

10 Las técnicas para cargar metales sobre las mordenitas son bien conocidas e incluyen, por ejemplo, los métodos de impregnación e intercambio iónico. El metal univalente puede ser cargado sobre la mordenita bien por impregnación o bien por intercambio iónico. Para conseguir una carga parcial del metal univalente, la cantidad molar de metal univalente cargado sobre la mordenita deberá ser menor que la cantidad molar de aluminio presente en la mordenita.

15 Opcionalmente, antes del tratamiento con vapor de agua, la mordenita cargada con metal puede ser calcinada. La calcinación es preferible cuando la mordenita (antes de la carga parcial con metal) se encontraba en la forma amonio. La calcinación puede ser efectuada a elevada temperatura, tal como al menos 400° C, durante varias horas en aire o un gas inerte para separar amoniaco y convertir los iones amonio a iones hidrógeno.

Alternativamente, se puede utilizar cualquier otro método conocido de desaluminización. Métodos adecuados incluyen el tratamiento con una sal de hexafluorsilicato tales como hexafluorsilicatos de metales alcalinos y hexafluorsilicato amónico. Procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, en Garralon et al. Zeolites 8 (1988) 268.

20 La desaluminización incrementa la relación sílice:alúmina de una mordenita. En general, el incremento en la relación sílice:alúmina será del orden de 5 a 100%.

Con preferencia, la relación sílice:alúmina de un precursor de mordenita desaluminizada es del orden de 25 a 50:1, por ejemplo, del orden de 25 a 40:1.

Un precursor de mordenita que ha sido desaluminizado puede estar en la forma H o en la forma amonio.

25 Para utilizarse como catalizador en el procedimiento de la presente invención, un precursor de mordenita desaluminizada es sometido a un tratamiento de desilicatación para producir una mordenita desilicada.

30 Adecuadamente, el catalizador para utilizarse en el procedimiento de la presente invención es una mordenita desilicada en la forma H. con preferencia el catalizador para utilizarse en el procedimiento de la presente invención es una mordenita desilicada que está desaluminizada. Más preferentemente, el catalizador se encuentra en la forma H de una mordenita desilicada y desaluminizada.

El catalizador se puede emplear en el procedimiento de la presente invención en cualquier forma adecuada tal como polvos, pellets u otras formas de extruidos.

35 El catalizador puede ser combinado con un material ligante. Con preferencia, el catalizador a combinar con un ligante está desaluminizado. Se pueden emplear cualesquiera ligantes adecuados. Los ligantes particularmente útiles son materiales de óxidos inorgánicos tales como uno o más del grupo seleccionado entre sílice, alúmina, sílice-alúmina, silicato de magnesio y silicato de magnesio aluminio, preferentemente, alúmina o sílice-alúmina. Ejemplos de alúminas adecuadas incluyen alúmina de tipo boehmita y gamma-alúmina.

40 Con preferencia, un ligante es un óxido inorgánico refractario de manera que el óxido inorgánico sea estable a elevada temperatura y, en particular, estable a temperaturas que pueden ser utilizadas en la calcinación del catalizador, tal como una temperatura de al menos 400° C, por ejemplo, una temperatura del orden de 400 a 500° C.

Los ligantes adecuados pueden ser mesoporosos, por ejemplo óxidos inorgánicos que tienen una mesoporosidad del orden de 1 a 500 m²/g. Por "mesoporosidad" se quiere dar a entender la suma del área superficial total de los mesoporos y del área superficial externa del ligante tal como se mide mediante BET con nitrógeno. Un mesoporo es un poro que tiene un diámetro del orden de 2 a 50 nanómetros.

45 Con preferencia, los ligantes mesoporosos también tendrán una baja microporosidad, tal como una microporosidad del orden de 1 a 100 m²/g, con preferencia del orden de 1 a 10 m²/g. Por "microporosidad" se quiere dar a entender la suma del área superficial total de los microporos y del área superficial externa del ligante, tal como se mide mediante BET con nitrógeno. Un microporo es un poro que tiene un diámetro menor de 2 nanómetros.

ES 2 500 927 T3

Adecuadamente, el ligante puede estar presente en una cantidad del orden de 10% a 80% en peso del catalizador, con preferencia del orden de 20% a 65% en peso del catalizador y, más preferentemente, en una cantidad del orden de 35 a 65% en peso del catalizador.

5 Adecuadamente, los catalizadores para utilizarse en el procedimiento de la presente invención y, en particular, los catalizadores desaluminizados, se pueden combinar con un ligante que es un óxido inorgánico refractario seleccionado entre uno o más de sílice, alúmina y sílice-alúmina, cuyo óxido inorgánico es mesoporoso y, preferentemente, un óxido inorgánico que tiene una mesoporosidad del orden de 50 a 500 m²/g.

10 En el procedimiento de la presente invención, el metanol y/o un derivado reactivo del mismo es carbonilado con monóxido de carbono. Derivados reactivos de metanol que pueden ser utilizados como una alternativa a, o en adición al metanol, incluyen acetato de metilo y dimetiléter. Se puede emplear una mezcla de metanol y un derivado reactivo del mismo, por ejemplo una mezcla de metanol y acetato de metilo. Cuando el dimetiléter es el reactivo susceptible de ser carbonilado, este se puede generar in situ a partir de cualquier fuente adecuada tal como carbonato de dimetilo. Por ejemplo, se puede poner en contacto carbonato de dimetilo líquido con gamma-alúmina para descomponer el carbonato de dimetilo a dimetiléter y dióxido de carbono.

15 Dependiendo de la naturaleza del reactante susceptible de ser carbonilado utilizado, el procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo bajo condiciones hidratadas o sustancialmente anhidras.

Con preferencia, cuando se emplea acetato de metilo como el reactante susceptible de ser carbonilado, el procedimiento se efectúa en presencia de agua. El agua puede estar presente en la alimentación en una relación molar de acetato de metilo:agua del orden de 50:1 a 2:1.

20 Cuando el reactante susceptible de ser carbonilado es dimetiléter, se ha comprobado que el agua inhibe el procedimiento de carbonilación, por lo que se prefiere que, cuando el dimetiléter se emplea como un reactante, el procedimiento debe efectuarse bajo condiciones sustancialmente anhidras. Por "condiciones sustancialmente anhidras" se quiere dar a entender que, en el procedimiento, el agua se mantiene en una cantidad tan pequeña como sea factible. Para efectuar esto, el dimetiléter y el monóxido de carbono usados como reactantes (y el catalizador) se secan preferentemente antes de introducirse en el procedimiento. Sin embargo, se pueden tolerar pequeñas cantidades de agua sin afectar de manera adversa a la formación del acetato de metilo producto. Adecuadamente, el agua puede estar presente en una cantidad menor de 2,5% en peso, por ejemplo, menor de 0,5% en peso con respecto a la cantidad de dimetiléter.

30 La pureza del monóxido de carbono utilizado no se considera especialmente crítica aunque es deseable emplear mezclas gaseosas en donde el monóxido de carbono sea el principal componente. Se puede tolerar la presencia de pequeñas cantidades de impurezas tales como nitrógeno y los gases nobles. El monóxido de carbono se puede emplear en mezcla con hidrógeno. Adecuadamente, la relación de CO:H₂ es del orden de 1:3 a 15:1 en una base molar, tal como de 1:1 a 10:1. Por ejemplo, en el procedimiento de la presente invención también se pueden emplear mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno tal como se producen mediante el reformado u oxidación parcial de hidrocarburos (gas de síntesis).

35 El procedimiento de la presente invención se efectúa preferentemente pasando vapor de metanol y/o vapor de dimetiléter y gas de monóxido de carbono, opcionalmente en presencia de hidrógeno, a través de un lecho fijo o fluidificado del catalizador mantenido a la temperatura y presión deseadas.

40 El procedimiento puede ser efectuado adecuadamente a una temperatura del orden de 100° C a 400° C, tal como de 150 a 350° C.

El procedimiento puede ser efectuado a una presión del orden de 1 a 100 barg, tal como de 10 a 100 barg.

La relación molar de monóxido de carbono a reactante susceptible de ser carbonilado es adecuadamente del orden de 1:1 a 99:1, tal como de 1:1 a 60:1.

45 Puede estar presente hidrógeno en el procedimiento 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 (GHSV) es adecuadamente del orden de 500 a 40.000 h⁻¹, tal como de 2.000 a 10.000 h⁻¹.

Antes de utilizarse en el procedimiento, el catalizador se activa, por ejemplo, sometándolo a temperatura elevada durante al menos 1 hora bajo un flujo de nitrógeno, monóxido de carbono o hidrógeno.

Si se desea, el reactante susceptible de ser carbonilado puede ponerse en contacto con un lecho de alúmina o corundum inmediatamente antes del lecho de catalizador.

5 Con preferencia, el procedimiento de la presente invención se efectúa sustancialmente en ausencia de haluros, tal como yoduro. Por "sustancialmente" se quiere dar a entender que el contenido en haluro, tal como el contenido en yoduro de los gases de alimentación y catalizador es menor de 500 ppm y con preferencia menor de 100 ppm.

El procedimiento se puede efectuar como un procedimiento en lecho fijo, lecho fluido o lecho móvil.

El procedimiento se puede llevar a cabo como un procedimiento continuo o discontinuo, preferentemente como un procedimiento continuo.

10 El producto del procedimiento es ácido acético y/o acetato de metilo. Cuando el reactante susceptible de ser carbonilado es metanol, el producto de carbonilación es ácido acético pero también se puede producir acetato de metilo, dependiendo del grado de carbonilación.

Cuando el reactante susceptible de ser carbonilado es dimetiléter, el producto principal del procedimiento es acetato de metilo pero también se pueden producir pequeñas cantidades de ácido acético.

15 El ácido acético producido por el procedimiento de la presente invención puede ser separado en forma de un vapor y a continuación condensado a un líquido. El ácido acético puede ser posteriormente purificado empleando técnicas convencionales, tal como destilación.

20 Cuando el acetato de metilo es un producto del procedimiento, al menos parte puede ser recuperado de los productos de reacción de carbonilación y comercializado como tal y/o reciclado al reactor de carbonilación y/o se puede recuperar al menos una porción y utilizarse como tal como material de alimentación para otros procesos químicos, y/o al menos una porción del mismo se puede hidrolizar a ácido acético empleando técnicas conocidas tal como destilación reactiva en presencia de un catalizador ácido.

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

EJEMPLO 1

Preparación del catalizador

25 Catalizador A: mordenita H desaluminizada y desilicatada

El precursor de mordenita usado para preparar el Catalizador A fue una mordenita H desaluminizada.

La mordenita H desaluminizada fue preparada a partir de mordenita de amonio mediante la carga con metal univalente, calcinación, tratamiento con vapor de agua y tratamiento con un ácido mineral.

30 Se mezclaron 50 g de mordenita de amonio (CBV21A de Zeolyst International; relación sílice:alúmina de 20:1) con 3,02 g de NaNO_3 (35,5 mmol) en 120 ml de agua desionizada y se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. El agua se separó entonces en vacío y el sólido resultante se secó en un horno a una temperatura de 110° C durante 20 h y luego se calcinó a 500° C durante 3 h en aire estático para producir una mordenita H parcialmente cargada con sodio.

35 Se aseguraron 20 g de la mordenita H cargada con sodio en un tubo de cuarzo relleno con 15-20 cm de anillos de vidrio Raschig. Se alimentó nitrógeno ($80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) al interior del tubo calentado a 500° C empleando el programa de temperatura: temperatura ambiente a 90° C durante 10 min, mantenimiento a 90° C durante 30 min, calentamiento a 110° C durante 10 min, mantenimiento a 110° C durante 30 min, calentamiento a 500° C durante 60 min y mantenimiento a esa temperatura durante 4 horas. A 500° C se generó vapor de agua alimentando agua desionizada (1 ml min^{-1}) al interior del tubo durante un periodo de 4 horas tras lo cual se cesó el flujo de agua. El tubo de cuarzo fue entonces enfriado a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno fluyente.

45 Se trataron entonces 20 g de la mordenita tratada con vapor de agua con una solución acuosa de HCl (200 ml 1 M) a 80° C durante 1 hora. La solución se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada en exceso para separar toda traza de iones fluoruro del sólido y luego se secó en un horno a una temperatura de 110° C durante 20 horas. El sólido seco, mordenita H desaluminizada, fue analizado mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) y tenía una relación sílice:alúmina de 35:1.

La mordenita H desaluminizada fue entonces desilicatada por tratamiento con solución de hidróxido sódico como

sigue:

Se trataron 10 g de mordenita desaluminizada con una solución acuosa de NaOH (300 ml, 0,2 M) a 65° C durante 0,5 horas. La solución se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada en exceso y se secó en un horno a una temperatura de 110° C.

- 5 Se intercambiaron tres veces 8,2 g del sólido seco con una solución acuosa de NH₄NO₃ (82 ml, 1 M) a 80° C durante 1 hora. Después del tercer intercambio el sólido se lavó con agua desionizada en exceso, se secó en un horno a una temperatura de 110° C durante 20 horas y luego se calcinó a 500° C durante 3 horas en aire estático. El sólido calcinado, mordenita H desaluminizada y desilicada, fue analizado por ICP-OES y tenía una relación sílice:alúmina de 29:1.

10 Catalizador B: mordenita H

Se calcinaron 10 g de mordenita de amonio con una relación sílice:alúmina de 20 (CBV21A de Zeolyst International) a 500° C durante 3 horas en aire estático para obtener mordenita H.

Catalizador C: mordenita H desaluminizada

- 15 Se preparó mordenita H desaluminizada de acuerdo con el método usado en la preparación del Catalizador A excepto que se variaron las cantidades como sigue: (i) se sometieron 8 g de mordenita a tratamiento con vapor de agua y (ii) se trataron 8 g de la mordenita tratada con vapor de agua con 80 ml de HCl. El análisis ICP-OES del Catalizador C demostró que su relación sílice:alúmina era de 37:1.

Catalizador D: mordenita H desilicada

La mordenita fue desilicada por tratamiento con solución de hidróxido sódico como sigue.

- 20 Se trataron 40 g de mordenita de amonio (CBV21 de Zeolyst International; relación sílice:alúmina de 20:1) con una solución acuosa de NaOH (1200 ml, 0,2 M) a 65° C durante 0,5 horas. La solución se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada en exceso y luego se secó en un horno a una temperatura de 110° C. El sólido seco (mordenita desilicada) se convirtió entonces a la forma H como sigue.

- 25 Se intercambiaron tres veces 10 g de la mordenita desilicada con una solución acuosa de NH₄NO₃ (100 ml, 1 M) a 80° C durante 1 hora. Después del tercer intercambio el sólido se lavó con agua desionizada en exceso, se secó en un horno a una temperatura de 110° C durante 20 horas y luego se calcinó a 500° C durante 3 horas en aire estático. El sólido calcinado, mordenita H desilicada, fue analizado por ICP-OES y tenía una relación sílice:alúmina de 19:1.

Reacciones de carbonilación empleando los catalizadores A a D

- 30 Un tubo reactor de Hastelloy se cargó con 0,6 ml de catalizador (tamaño de partícula 250 a 500 micrometros) y 0,2 g de un pre-lecho de gamma-alúmina. El catalizador se calentó por medio de una camisa de calentamiento eléctrico. El reactor y la camisa de calentamiento se alojaron en un armario mantenido a 130° C. El reactor se calentó a presión atmosférica a 130° C bajo un flujo de nitrógeno en cuyo momento se introdujo en el reactor una mezcla gaseosa de 80 moles% de monóxido de carbono y 20 moles% de hidrógeno a una velocidad de flujo (GHSV) de 5000 por hora. El reactor fue presurizado a 20 barg, calentado a una temperatura de 300° C y mantenido bajo estas
- 35 condiciones durante 2 horas. La reacción de carbonilación se inició entonces alimentando carbonato de dimetilo líquido al interior del reactor para proporcionar una alimentación de gas que comprende 76 moles% de monóxido de carbono, 19 moles% de hidrógeno y 5 moles% de dimetiléter. La reacción se dejó continuar durante 100 horas bajo condiciones de 300° C, 20 barg, y una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 5000 h⁻¹. Se tomó un flujo constante de gases de reacción desprendidos, se puso a presión atmosférica a una temperatura de 130° C y se
- 40 pasó a un cromatógrafo de gases para el análisis de productos acetílicos (ácido acético y acetato de metilo). A partir del análisis por cromatografía de gases del efluente del reactor respecto a acetato de metilo y ácido acético, se calculó el rendimiento en espacio-tiempo (STY) de productos acetílicos como el peso equivalente molar de ácido acético correspondiente a la suma del acetato de metilo y ácido acético producidos expresada como gramos de ácido acético por hora por litros de catalizador. Los resultados se ofrecen en la tabla 1.

45

Tabla 1

Catalizador	Productos acetilicos STY (g/l/h)		
	TOS = 10 h	TOS = 20 h	TOS = 30 h
Catalizador A	403	186	116
Catalizador C	130	110	103
Catalizador D	144	100	78
Catalizador B	111	73	54

TOS = tiempo en operación

- 5 Los resultados de la tabla 1 demuestran claramente que, con respecto a los catalizadores desaluminizados, Catalizadores A y C, el Catalizador A desilicado es un catalizador de carbonilación más efectivo que el Catalizador C no desilicado. Similarmente, para los catalizadores no desaluminizados, Catalizadores D y B, el Catalizador D desilicado exhibe una actividad catalítica de carbonilación mayor que el Catalizador B no desilicado.

EJEMPLO 2

Preparación del catalizador

10 Catalizador E

- Se trataron 50 g de mordenita H (de BASF; relación sílice:alúmina de 40,5:1) con una solución acuosa de NaOH (1500 ml, 0,2 M) a 65° C durante 0,5 horas. La solución se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada en exceso y se secó en un horno a una temperatura de 110° C. Se intercambiaron tres veces 35 g del sólido seco (mordenita desilicada) con una solución acuosa de NH₄NO₃ (350 ml, 1 M) a 80° C durante 1 hora. Después del tercer intercambio, el sólido se lavó con agua desionizada en exceso y se secó durante la noche en un horno a una temperatura de 110° C.

- 20 Se combinaron 30 g del material desilicado preparado anteriormente y 15 g de alúmina ligante (de Sasol, Pural SCF) mediante una suave molienda conjuntamente en un matraz de secado en polvo Büchi hasta producirse un polvo que fluye libremente. El polvo fue mezclado entonces en un evaporador rotor a una velocidad de 100 r.p.m. durante 1 hora a temperatura y presión ambiente y luego se calcinó durante 3 horas a 500° C bajo una atmósfera de aire estático.

Catalizador F

Por el método descrito anteriormente para el Catalizador E se combinaron 30 g de mordenita H (de BASF, relación sílice:alúmina de 40,5:1) y 15 g de alúmina ligante (de Sasol, Pural SCF).

25 Reacciones de carbonilación empleando los Catalizadores E y F

Antes de su uso como catalizadores en la carbonilación de dimetiléter (DME) con monóxido de carbono, los Catalizadores E y F fueron compactados a 10 toneladas en un troquel de 300 mm empleando una prensa neumática y se trituró tamizó a una fracción con un tamaño de partícula de 125 a 160 micrómetros.

- 30 Las reacciones de carbonilación fueron realizadas en una unidad reactor de flujo a presión consistente en 16 reactores idénticos del tipo descrito en WO 2005063372. Cada reactor tenía un diámetro interno de 9,2 mm y el centro de cada reactor estaba acoplado con un tubo de 3,2 mm de diámetro dentro del cual estaba colocado un termopar.

- 35 En cada reactor se colocó un lecho de corundum de 10 cm de una fracción de tamiz de 125-160 mm. Sobre una base de masa en seco (determinada por la pérdida tras la ignición del catalizador medida por calentamiento del catalizador desde temperatura ambiente a 600° C a una velocidad de rampa de 30° C por minuto), se colocaron en la parte superior del lecho de corundum 1,948 g (aproximadamente 3 ml) de un catalizador diluido con 3 ml de corundum. El catalizador diluido se cubrió con 11 cm de lecho de corundum de un tamaño de partícula de 125-160 micrómetros. Sobre la parte superior del corundum se colocó 1 g de gamma-alúmina (de BASF SAS 250) de un tamaño de pellet de 125-160 micrómetros, a una profundidad de 2 cm.

- 40 Los reactores fueron presurizados a una presión de reacción de 70 bar con una alimentación gaseosa de una relación molar 4:1 del monóxido de carbono:hidrógeno a una velocidad de flujo de 12 l/h por reactor. Los reactores fueron calentados entonces a 1° C/min a una temperatura de mantenimiento de 220° C, en donde se mantuvieron

5 durante un tiempo de residencia de 3 horas. La temperatura se elevó entonces a 300° C en 1° C/min durante 3 horas. A continuación, la alimentación de gas se cambió a una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno, dimetiléter, argón y acetato de metilo en una relación molar de 70,8:17,7:6:5:0,5 respectivamente a una velocidad de flujo total de 0,06 l/h por reactor. Se introdujo nitrógeno a una velocidad variable de 0-150 ml/min para ecualizar las oscilaciones de presión entre las salidas de los 16 reactores. La corriente de salida de cada reactor fue pasada periódicamente a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactantes y productos de carbonilación. La reacción se dejó continuar durante 263 horas bajo condiciones de 300° C, 70 bar y una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4.000/h.

10 A partir del análisis de cromatografía de gases, se calculó el rendimiento del espacio-tiempo (STY) de productos acetílicos como el peso equivalente molar de ácido acético correspondiente a la suma del acetato de metilo y ácido acético producidos expresada como gramos de ácido acético por hora por litro de catalizador. Los productos acetílicos consistieron predominantemente en acetato de metilo. Los resultados se ofrecen en la tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Productos acetílicos STY (g/l/h)		
	TOS = 50 h	TOS = 100 h	TOS = 140 h
Catalizador E	238	277	294
Catalizador F	195	153	133
TOS = tiempo en operación			

15 Los resultados de la tabla 2 muestran claramente que el catalizador que ha sido desilicado, Catalizador E, es significativamente más efectivo que el catalizador no desilicado, Catalizador F.

EJEMPLO 3

Preparación del catalizador

Catalizador G: mordenita H desaluminizada

20 Se desaluminaron 10 g de mordenita sódica (CBV10A de Zeolyst International, relación sílice:alúmina de 13) por tratamiento con HCl (200 ml, 1 M) a 100° C durante 1 h. La solución se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada en exceso y se secó durante la noche en un horno a una temperatura de 110° C. El sólido seco (mordenita desaluminizada) fue analizado por ICP-OES y tenía una relación sílice:alúmina de 29,5:1.

25 Se intercambiaron tres veces 5 g de la mordenita desaluminizada con una solución acuosa de NH₄NO₃ (50 ml, 1 M) a 80° C durante 1 hora. Después del tercer intercambio el sólido se lavó con agua desionizada en exceso, se secó durante la noche en un horno a una temperatura de 110° C y luego se calentó a 500° C durante 3 horas en aire estático.

Catalizador H: mordenita H desaluminizada

30 Se preparó el catalizador H de una relación sílice:alúmina de 34:1 repitiendo el método usado en la preparación del Catalizador G, excepto que se trataron 20 g de mordenita sódica con 400 ml de HCl acuoso 1,0 M bajo reflujo durante 1 hora.

Catalizador I: mordenita H desaluminizada y desilicada

35 Se desilicataron 10 g de mordenita desaluminizada (Catalizador H) por tratamiento con una solución acuosa de NaOH (300 ml, 0,2 M) a 65° C durante 0,5 horas. La solución se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada en exceso y se secó en un horno a una temperatura de 110° C. La mordenita desaluminizada y desilicada seca se intercambió tres veces con una solución acuosa de NH₄NO₃ (100 ml, 1 M) a 80° C durante 1 hora. Después del tercer intercambio, el sólido se lavó con agua desionizada en exceso, se secó en un horno a una temperatura de 110° C durante 20 horas y luego se calcinó a 500° C durante 3 horas en aire estático. El sólido calcinado (mordenita H desaluminizada y desilicada) se analizó por ICP-OES y tenía una relación sílice:alúmina de 29,5:1.

40 Reacciones de carbonilación usando los Catalizadores G a I

Las reacciones de carbonilación fueron realizadas en una unidad reactor de flujo a presión consistente en 16 reactores tubulares isotérmicos de corrientes simultáneas paralelos idénticos del tipo descrito, por ejemplo, en WO2006107187. Los reactores fueron dispuestos en cuatro bloques de cuatro reactores, teniendo cada bloque un

- control de temperatura independiente. Cada reactor tenía un sinterizado de metal de un tamaño de poros de 20 micrómetros que fue colocado sobre 0,072 g de un catalizador prensado y tamizado a 100-160 mm (aproximadamente 100 ml) para proporcionar una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4.000 h^{-1} . Sobre la parte superior del lecho catalítico se colocaron 100 ml de gamma-alúmina (SAS200 de BASF) triturada y tamizada a 100-160 mm. Se colocó carborundum sobre la parte superior del lecho de gamma-alúmina. Cada catalizador se calentó a presión atmosférica a 300°C a una velocidad de rampa de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ bajo nitrógeno a una velocidad de flujo de 1,3 ml/min por reactor y se mantuvo a 300°C durante 1 hora. El nitrógeno fue sustituido entonces por una alimentación gaseosa de 77,6 moles% de monóxido de carbono, 19,3 moles% de hidrógeno y 3,1 moles% de He a una velocidad de flujo de 6,1 ml/min por reactor. La presión se subió entonces a 60 barg y se dejó equilibrar durante 2 horas. Se introdujo en cada reactor una alimentación gaseosa que comprende 69,7 moles% de monóxido de carbono, 17,5 moles% de hidrógeno, 2,8 moles% de He, 5 moles% de dióxido de carbono y 5 moles% de dimetiléter a una velocidad de flujo de 6,7 ml/min por reactor. La reacción se continuó durante 160 horas. La corriente de salida de cada reactor fue periódicamente pasada a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactantes y productos de carbonilación.
- 15 A partir del análisis por cromatografía de gases, se calculó el rendimiento en espacio-tiempo (STY) de productos acetílicos como el peso equivalente molar de ácido acético correspondiente a la suma del acetato de metilo y ácido acético producidos, expresada como gramos de ácido acético por hora por litro de catalizador. El producto acetílico más predominante fue acetato de metilo. Los resultados se ofrecen en la tabla 3.

Tabla 3

Catalizador	Productos acetílicos STY (g/l/h)		
	TOS = 50 h	TOS = 100 h	TOS = 140 h
Catalizador I	308	217	189
Catalizador G	54	46	41
Catalizador H	58	47	42
TOS = tiempo en operación			

- 20 Aunque los Catalizadores I y G tienen la misma relación sílice:alúmina, los resultados de la tabla 3 demuestran claramente que el catalizador E (el catalizador desilicatado) tiene una actividad catalítica de carbonilación significativamente mejorada en comparación con el Catalizador G (el catalizador no desilicatado).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de al menos uno de ácido acético y acetato de metilo por carbonilación de un reactante susceptible de ser carbonilado seleccionado entre metanol, acetato de metilo y dimetiléter con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, cuyo catalizador es una mordenita desilicatada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la mordenita desilicatada está desaluminizada.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la mordenita desilicatada se encuentra en la forma hidrógeno.
- 10 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la mordenita desilicatada tiene una relación sílice:alúmina del orden de 15 a 40:1.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la mordenita desilicatada se prepara por tratamiento de un precursor de mordenita con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalinotérreo.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde el precursor de mordenita es una mordenita desaluminizada que ha sido preparada cargando parcialmente una mordenita con un metal univalente, tratando la mordenita cargada parcialmente con metal con vapor de agua y tratando posteriormente la mordenita tratada con vapor de agua con un ácido mineral.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el catalizador se combina con un ligante.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 7 en donde el ligante es un óxido inorgánico.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 o reivindicación 8, en donde el catalizador está desaluminizado.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el reactante susceptible de ser carbonilado es dimetiléter.
- 25 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en donde el reactante susceptible de ser carbonilado es dimetiléter y está presente agua en una cantidad menor de 2,5% en peso con respecto a la cantidad de dimetiléter.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa en presencia de hidrógeno.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento produce acetato de metilo.
- 30 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde al menos una porción del acetato de metilo se hidroliza a ácido acético.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se realiza como un procedimiento continuo.