

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 611**

51 Int. Cl.:

B01J 29/22 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2007 E 07732170 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2004326**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de productos de carbonilación**

30 Prioridad:

12.04.2006 GB 0607394

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

10.12.2014

73 Titular/es:

**BP CHEMICALS LIMITED (100.0%)
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP,
GB**

72 Inventor/es:

**KAISER, HARRY;
LAW, DAVID JOHN;
SCHUNK, STEPHAN ANDREAS y
SUNLEY, JOHN GLENN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 524 611 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 para la preparación de productos de carbonilación

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de productos de carbonilación tales como ácidos carboxílicos alifáticos y/o derivados de los mismos por reacción del correspondiente alcohol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de mordenita cargada con metal.

La preparación de ácido acético a partir de metanol y monóxido de carbono es un procedimiento de carbonilación bien conocido y se lleva a cabo a escala comercial. A escala comercial la preparación de ácido acético puede ser efectuada como un procedimiento en fase líquida homogénea en donde la reacción de carbonilación es catalizada por un complejo de rodio/yoduro soluble y un yoduro de alquilo tal como yoduro de metilo. Los principales inconvenientes de este procedimiento residen en el uso de yoduro el cual puede conducir a problemas de corrosión y en las dificultades asociadas con la separación de los productos y componentes catalíticos a partir de una sola fase. Ambos inconvenientes pueden ser solucionados si puede desarrollarse un procedimiento en fase gaseosa heterogénea empleando un catalizador sólido libre de yoduro.

La GB 1185453 describe ciertos catalizadores multifásicos que comprenden un metal catalíticamente activo incluyendo inter alia cobre, rodio e iridio soportados en una amplia variedad de materiales de soporte que incluyen sílices, alúminas, carbones, zeolitas, arcillas y polímeros. Estos catalizadores multifásicos son considerados como de utilidad en la carbonilación en fase gaseosa o heterogénea en metanol a ácido acético en presencia de un haluro promotor. Un procedimiento similar se describe en GB 1277242, aunque ninguna de estas patentes ofrece ejemplos del uso de zeolitas en dicho procedimiento.

La US 4612387 describe un procedimiento para preparar ácidos y ésteres monocarboxílicos que comprende poner en contacto monóxido de carbono con un alcohol monohídrico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de una zeolita de aluminosilicato cristalino que tiene una relación de sílice a alúmina de al menos 6 aproximadamente y un índice de constricción del orden de 1 a 12 bajo una presión de por lo menos 1 atmósfera. Las zeolitas más preferidas de acuerdo con esta definición son ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38 y ZSM-35 prefiriéndose en particular ZSM-5.

En J Catalysis, 71, 233-43 (1981) se describe el uso de espectroscopía fotoelectrónica (ESCA) para determinar la actividad de un catalizador de mordenita de rodio y de otros catalizadores de rodio soportados hacia la carbonilación de metanol a ácido acético.

La DE 3606169 describe un procedimiento para la preparación de ácido acético, acetato de metilo y/o dimetiléter por carbonilación de metanol, acetato de metilo y/o dimetiléter anhidros en presencia de zeolitas que contienen cobalto o zeolitas mezcladas con sales de cobalto. La carbonilación se efectúa opcionalmente en presencia de un haluro. Las zeolitas preferidas se describen como siendo del tipo pentasil cuyos tamaños de poro son intermedios entre aquel de la zeolita A por un lado y el de las zeolitas X e Y por otro lado.

La EP-A-0 596 632 describe un procedimiento para la preparación de un ácido carboxílico alifático poniendo en contacto un alcohol o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono, sustancialmente en ausencia de halógenos o derivados de los mismos, en presencia de un catalizador que consiste esencialmente en una zeolita de mordenita que ha sido intercambiada iónicamente o cargada con cobre, níquel, iridio, rodio o cobalto, caracterizándose el procedimiento porque se lleva a cabo a una temperatura del orden de 300° a 600° C y a una presión del orden de 15 a 200 bares. A partir del trabajo realizado en EP-A-0 596 632 se comprobó que la mordenita cargada con cobre proporcionaba los mejores resultados de selectividad.

La WO 01/07393 describe un procedimiento para la conversión catalítica de un material de alimentación que comprende monóxido de carbono e hidrógeno para producir al menos de uno de un alcohol, un éter y mezclas de los mismos y reacción de monóxido de carbono con al menos uno de un alcohol, éter y mezclas de los mismos en presencia de un catalizador seleccionado entre superácidos sólidos, heteropoliácidos, arcillas, zeolitas y tamices moleculares, en presencia de un haluro promotor, bajo condiciones de temperatura y presión suficientes para producir al menos uno de un éter, ácido, anhídrido de ácido y mezclas de los mismos. Sin embargo, no se ofrecen ejemplos sobre el uso de zeolitas para catalizar la reacción de carbonilación.

La WO 2005/105720 describe un procedimiento para preparar ácidos carboxílicos y derivados de los mismos por carbonilación de un alcohol o derivado del mismo con un catalizador de mordenita que ha sido intercambiado iónicamente o cargado de otra manera con cobre, níquel, iridio, rodio o cobalto y que tiene uno o más de galio, boro y hierro como elementos modificadores de la estructura.

A la vista del estado de la técnica antes mencionado, el problema a solucionar consiste en desarrollar un procedimiento en fase gaseosa heterogénea para la preparación de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos

a partir de alcoholes/derivados de los mismos y monóxido de carbono empleando un catalizador de zeolita cargada con metal, que resulte superior a los mejores procedimientos que utilizan zeolitas de mordenita anteriormente descritos.

5 Se ha comprobado ahora que una zeolita de mordenita (referida de aquí en adelante como mordenita) que ha sido cargada con plata proporciona una selectividad mejorada hacia el producto de carbonilación (hacia el ácido carboxílico y/o derivados del mismo).

10 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un ácido carboxílico alifático que tiene $(n+1)$ átomos de carbono, en donde n es un entero de hasta 6, y/o el derivado éster del mismo seleccionado entre un dialquileter, un éster del alcohol y un haluro de alquilo que comprende poner en contacto un alcohol alifático que tiene n átomos de carbono y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, en donde dicho catalizador consiste en mordenita que ha sido intercambiada iónicamente o cargada de otro modo con plata.

15 El procedimiento de la presente invención utiliza un catalizador de mordenita modificada con plata para producir buenos rendimientos en ácidos carboxílicos y derivados de los mismos. De manera sorprendente se ha comprobado que se puede conseguir una actividad y/o selectividad a producto mejoradas mediante el uso de una mordenita que ha sido modificada con plata.

En el procedimiento de la presente invención un alcohol alifático o un derivado reactivo del mismo es carbonilado con monóxido de carbono. El procedimiento es aplicable particularmente a alcoholes alifáticos que tienen hasta 6, tal como hasta 3, átomos de carbono. Un alcohol preferido es metanol.

20 Derivados reactivos del alcohol que pueden ser utilizados como una alternativa a, o en adición al alcohol, incluyen dialquileteres, éster del alcohol y haluros de alquilo. Derivados reactivos adecuados de metanol, por ejemplo, incluyen acetato de metilo, dimetiléter y yoduro de metilo. También se puede emplear una mezcla de un alcohol y el derivado reactivo del mismo, por ejemplo una mezcla de metanol y acetato de metilo.

25 El producto del procedimiento puede ser un ácido carboxílico alifático y/o el éster del ácido carboxílico alifático. Por ejemplo, cuando el alcohol es metanol, el producto comprende predominantemente ácido acético pero también puede comprender algo de acetato de metilo. Cuando se emplea un éter como el reactante, el producto será predominantemente un éster. Por ejemplo, cuando el dimetiléter es un reactante, el producto será predominantemente acetato de metilo.

30 El procedimiento se efectúa preferentemente en presencia de agua. La alimentación comprende un alcohol, éster o éter o cualquier combinación de los mismos y también puede comprender agua. Adecuadamente, la relación molar de alcohol:agua, tal como metanol:agua, es del orden de 50:1 a 2:1, tal como de 10:1 a 3:1. Cuando un éster o un éter, tal como acetato de metilo o dimetiléter, se emplea como alimentación la relación molar de agua a éster o éter es adecuadamente del orden de 1:1 a 1,5:1.

35 El agua se puede alimentar por separado o de manera conjunta con el alcohol y/o derivado reactivo. El agua puede estar presente en forma de líquido o vapor.

Dependiendo de la naturaleza de la alimentación, el agua se puede generar in situ, por ejemplo, mediante la dimerización de la alimentación de alcohol a éteres o por vía de la esterificación de un alcohol con el producto de ácido carboxílico. Adecuadamente, la cantidad de agua generada puede ser tal que la relación de grupos alquilo derivados de la alimentación de alcohol a agua es menor de o igual a 1.

40 La pureza del monóxido de carbono utilizado no parece ser especialmente crítica aunque es deseable emplear mezclas gaseosas en donde el monóxido de carbono es el principal componente. Se puede tolerar la presencia de pequeñas cantidades de impurezas tales como nitrógeno y gases nobles. El monóxido de carbono se puede emplear en mezcla con hidrógeno. Adecuadamente, la relación de CO:H_2 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 tales como las producidas mediante el reformado u oxidación parcial de hidrocarburos (gas de síntesis).

50 El catalizador usado en el procedimiento de la presente invención es una zeolita de mordenita que ha sido intercambiada iónicamente o cargada de otra manera con plata. La estructura de la mordenita es bien conocida y se define, por ejemplo, en "Atlas of Zeolite Structure Types" de W M Meier y D H Olson publicado por la Structure Commission of the International Zeolite Association en 1978. Se caracteriza además por tener un índice de constricción de 0,4 y una relación de sílice a alúmina del orden de 8:1 a 20:1. Es bien conocido para los expertos en la materia que la relación de sílice a alúmina puede ser incrementada usando técnicas de des-aluminación, por ejemplo, mediante tratamiento hidro-térmico o lixiviación ácida de la mordenita. La mordenita también posee un

ES 2 524 611 T3

patrón de difracción en polvo de rayos X característico que es bien conocido para aquellos expertos en la materia.

Para el procedimiento de la presente invención es preferible que la mordenita tenga una relación de sílice a alúmina del orden de 10:1 a 30:1, con suma preferencia del orden de 15:1 a 25:1 y especialmente del orden de 18:1 a 22:1.

5 Antes de utilizar un catalizador, la mordenita es intercambiada iónicamente o cargada de cualquier otra manera con plata. La carga de la mordenita con plata se puede efectuar por cualquier método tales como las técnicas bien conocidas de intercambio iónico, impregnación en húmedo y humectación incipiente. Si la mordenita ha de ser intercambiada iónicamente, hasta el 100% de los puntos intercambiables catiónicamente presentes en la zeolita pueden ser intercambiados con iones Ag^+ empleando técnicas bien conocidas. Es preferible que los restantes cationes en la mordenita intercambiada sean protones puesto que es conveniente iniciar el procedimiento de intercambio desde la forma amonio o la forma hidrógeno.

10 Como alternativa al intercambio iónico, la forma amonio o hidrógeno de la mordenita puede ser impregnada con una solución de una sal de plata y posteriormente secada. Con preferencia, la mordenita es calcinada, por ejemplo, en aire, a temperatura elevada, por ejemplo 500-600° C, después de la carga o intercambio con plata.

15 La carga de plata puede ser expresada en términos del grado de sustitución en términos molares de los átomos de aluminio (los sitios de intercambio) de la mordenita por plata. Las cantidades empleadas son preferentemente tales que se produzca un catalizador que tiene un contenido en plata de 1 a 200 moles% por unidad de volumen de aluminio tal como 50 a 150 moles%, por ejemplo 50 a 120 moles% y 50 a 80 moles%. Una cantidad de 100 moles% de plata es igual a una carga de plata de 14,18% en peso.

20 La mordenita, además de átomos de silicio y aluminio, puede contener otros elementos en la estructura de la zeolita. Dichos elementos modificadores de la estructura pueden ser, por ejemplo, galio y/o hierro.

25 Los elementos modificadores de la estructura se pueden introducir en la estructura por cualquier medio conveniente. Por ejemplo, la mordenita puede ser sintetizada empleando precursores adecuados para el silicio, aluminio y elementos modificadores de la estructura. Por ejemplo, una mordenita modificada con galio puede ser preparada haciendo reaccionar de forma conjunta una mezcla que comprende sílice ahumada, nitrato de galio y aluminato sódico. Métodos de preparación adecuados se describen, por ejemplo, en WO 05/105720.

Cuando se emplea un elemento modificador de la estructura, la mordenita puede tener adecuadamente una relación de sílice al óxido del elemento modificador de la estructura del orden de 10:1 a 50:1.

30 El procedimiento de la presente invención se efectúa preferentemente haciendo pasar vapor de metanol y gas de monóxido de carbono a través de un lecho fijo o fluidificado del catalizador mantenido a la temperatura y presión deseadas.

El procedimiento se efectúa preferentemente a una temperatura del orden de 200 a 600° C, con preferencia de 250 a 400° C.

El procedimiento se efectúa adecuadamente a una presión del orden de 10 a 200 bares, con preferencia de 10 a 150 bares, tal como de 25 a 100 bares.

35 La relación molar de monóxido de carbono a alcohol, tal como metanol o derivado reactivo del mismo, es adecuadamente del orden de 1:1 a 99:1, tal como de 1:1 a 30:1.

La Velocidad Espacial Horaria de Gas (GHSV) es adecuadamente del orden de 500 a 15.000 h^{-1} , tal como de 2.000 a 10.000 h^{-1} .

40 El catalizador de mordenita se activa antes de su uso, por ejemplo, sometiendo el catalizador de mordenita durante al menos 1 hora a temperatura elevada bajo un flujo de nitrógeno, monóxido de carbono o hidrógeno.

Si se desea, la alimentación de alcohol y/o derivado reactivo del mismo puede ponerse en contacto con un lecho de alúmina o corundum inmediatamente antes del lecho de catalizador de mordenita.

45 Con preferencia, el procedimiento de la presente invención se efectúa sustancialmente en ausencia de haluros, tal como yoduro. Por el término "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 puede efectuarse como un procedimiento en lecho fijo, lecho fluido o lecho en movimiento.

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

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

Cuando un éster tal como acetato de metilo es un producto del procedimiento, el mismo puede ser recuperado y utilizado como tal como un material de alimentación para otros procedimientos químicos, o bien puede ser hidrolizado al correspondiente ácido carboxílico empleando técnicas conocidas tal como destilación reactiva.

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

10 Ejemplos 1 a 3

Preparación A – Preparación de H-mordenita

15 Se compactó mordenita con una relación de sílice a alúmina de 20 (de Süd-chemie) a una presión de 12 toneladas en un mortero y almirez y luego se tamizó a una fracción de tamaño de partícula de 125 a 160 micrómetros. Se calcinaron entonces 2,5 g de la mordenita a una temperatura de 600° C bajo aire a una velocidad de rampa de 1° C/min a una temperatura de 500° C, se mantuvo a 500° C durante 30 min, se incrementó la temperatura en 1° C/min a 550° C, se mantuvo a 550° C durante 30 min, se incrementó entonces en 1° C/min a 600° C y se mantuvo a 600° C durante 180 min.

Preparación B – Preparación de Cu (55) Mordenita

20 Se trató mordenita con una relación de sílice a alúmina de 20 (de Süd-chemie) con una solución de acetato de cobre, a un nivel molar correspondiente a la sustitución de 55% de los protones unidos a sitios ácidos mediante cobre, proporcionando una carga de cobre de 4,88% en peso. Se mezclaron 1.810 ml de una solución de 1,0 mol/l de acetato de cobre con 465 ml de agua. Se midió la LOI (pérdida tras la ignición, 600° C) de la mordenita (normalmente 10-20%, en este caso 13%) para tener en cuenta la cantidad de agua adsorbida en la mordenita con el fin de determinar la cantidad de solución de metal requerida para conseguir la carga de cobre deseada. La solución se mezcló bien con ayuda de un sistema dispensador automático. La mordenita se impregnó entonces con la solución de acetato de cobre. Después de la impregnación la mordenita se dejó en condiciones ambientales en un sacudidor durante 2 horas. Después de la operación de sacudida la mordenita cargada con cobre se transfirió a un horno de convección forzada (aire como atmósfera) a 80° C durante 20 horas. Después de la etapa de secado, la mordenita cargada con cobre se calcinó en aire y se calentó a 1° C/min a una temperatura de 500° C, se mantuvo a 500° C durante 30 min, se incrementó entonces la temperatura en 1° C/min a 550° C, se mantuvo a 550° C durante 30 min, se incrementó entonces en 1° C/min a 600° C, se mantuvo a 600° C durante 180 min seguido por enfriamiento a condiciones ambientales bajo una corriente de aire. La mordenita cargada con cobre se tamizó entonces para obtener partículas que tienen un tamaño del orden de 125-160 µm.

Preparación C – Preparación de Ag (55) Mordenita

35 Se repitió el método de preparación B excepto que se utilizó nitrato de Ag para el proceso de impregnación en lugar de acetato de cobre en cantidades tales que se obtuvieron cargas de Ag de 55 moles% reemplazando a los protones presentes en la mordenita.

Reacciones de carbonilación

40 Cada una de las muestras de catalizador de H-, Cu y Ag mordenita preparadas como se ha descrito anteriormente se emplearon para preparar productos de carbonilación mediante la carbonilación de metanol con monóxido de carbono. Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo a presión consistente en 16 reactores idénticos del tipo descrito por ejemplo en WO 2005063372. Antes de la carga de una muestra de catalizador en el reactor, se colocó un lecho de corundum de una fracción de tamiz de 125-160 µm en el respectivo porta-muestras de catalizador. Una muestra de 1 ml de un catalizador se colocó en la parte superior del lecho de corundum. La muestra de catalizador se cubrió por un lecho de corundum de un tamaño de partícula de 250-500 µm. La muestra de catalizador se presurizó entonces a la presión de reacción deseada de 30 bares con CO a una velocidad de flujo de 66,66 ml/min. El catalizador se calentó entonces a una velocidad de 0,5° C/min a una temperatura de mantenimiento de 220° C, en donde se mantuvo durante un tiempo de residencia de 3 horas. Posteriormente la temperatura se hizo subir a 300° C a una velocidad de 0,5° C/min, seguido de nuevo por un tiempo de residencia de 3 horas. En este tiempo se considera terminada la activación del catalizador y la alimentación de gas se cambió a una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno con una relación CO/H₂ de 4 a una velocidad de flujo de 66,66 ml/min, mientras

se alimentó metanol a 40 ml/min como un vapor, para obtener una relación CO:H₂:MeOH en la alimentación total de aproximadamente 80:20:1 en una base molar. Se introdujo también nitrógeno a una velocidad variable de 0-50 ml/min para compensar las oscilaciones de presión entre las salidas de los 16 reactores. La corriente de salida del reactor se pasó a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de reactantes y productos de carbonilación.

En el ejemplo 1 la reacción se dejó continuar durante 84,2 horas bajo condiciones de 300° C, 30 bares, una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4.000/h con una relación de materiales de alimentación de CO:H₂:MeOH de 79,2:19,8:1. A las 84,2 horas la alimentación de MeOH se incrementó desde 1 mol% a 2 moles%, proporcionando una relación de materiales de alimentación de CO:H₂:MeOH de 78,4:19,6:2 y la reacción se continuó durante un tiempo total de 155,2 horas.

En el ejemplo 2 la reacción se dejó continuar durante 164,4 horas bajo condiciones de 300° C, 30 bares, una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4.000/h con una relación de materiales de alimentación de CO:H₂:MeOH de 79,2:19,8:1. A las 164,4 horas la alimentación de MeOH se incremento desde 1 mol% a 2 moles%, proporcionando una relación de materiales de alimentación de CO:H₂:MeOH de 78,4:19,6:2 y la reacción se continuó durante un tiempo total de 233,3 horas.

En el ejemplo 3 la reacción se dejó continuar durante 168,9 horas bajo condiciones de 300° C, 30 bares, una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 4.000/h con una relación de materiales de alimentación de CO:H₂:MeOH de 79,2:19,8:1. A las 168,9 horas la alimentación de MeOH se incremento desde 1 mol% a 2 moles%, proporcionando una relación de materiales de alimentación de CO:H₂:MeOH de 78,4:19,6:2 y la reacción se continuó durante un tiempo total de 239,3 horas.

Los resultados para los ejemplos 1 a 3 (H-mordenita, mordenita cargada con 55 moles% de Cu y mordenita cargada con 55 moles% de Ag respectivamente) se ofrecen en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Promotor de metal	Carga de metal (moles%)	Tiempo en operación (hr)	STY AcOH (g/kg/h)	STY MeOAc (g/kg/h)
1	Ninguno	0	16,8	24,8	13,8
			155,2	3,2	32,7
2	Cu	55	16,2	55,6	22,4
			154,4	24,4	59,4
			233,3	12,2	83,8
3	Ag	55	16,1	101,4	5,9
			156,3	54,6	60,8
			239,3	22,8	129,9

Ejemplos 4 a 16

Preparación de Cu mordenita a cargas de 5 moles% y 110 moles%

Se repitió el método de preparación B anterior excepto que se utilizó nitrato de cobre, Cu(NO₃)₂·3H₂O, en lugar de acetato de cobre en cantidades en el proceso de impregnación tales que se obtuvieron cargas de Cu equivalentes a 5 moles% y 110 moles% en sustitución de los protones presentes en la mordenita.

Preparación de Ag mordenita a cargas de 5 moles% y 110 moles%

Se repitió el método de preparación B anterior excepto que se utilizó nitrato de plata en lugar de acetato de cobre en cantidades en el proceso de impregnación tales que se obtuvieron cargas de Ag equivalentes a 5 moles% y 110 moles% en sustitución de los protones presentes en la mordenita.

Preparación de Ir mordenita

Se repitió el método de preparación B anterior excepto que se utilizó trifluoruro de iridio hidratado, IrCl₃·hidrato, disuelto en agua (tratada bajo reflujo durante aproximadamente 20 horas) para el proceso de impregnación en lugar de acetato de cobre en cantidades tales que se obtuvieron cargas de Ir equivalentes a 5 moles%, 55 moles% y 110 moles% en sustitución de los protones presentes en la mordenita.

Preparación de Ni mordenita

Se repitió el método de preparación B anterior excepto que se utilizó nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para el proceso de impregnación en lugar de acetato de cobre en cantidades tales que se obtuvieron cargas de Ni equivalentes a 5 moles%, 55 moles% y 110 moles% en sustitución de los protones presentes en la mordenita.

Preparación de productos de carbonilación

- 5 Cada una de las muestras de catalizadores de Cu, Ag, Ni e Ir mordenita preparados como anteriormente se ha descrito y también de la H-mordenita y catalizadores de Cu(55) y Ag(55) mordenita preparados como anteriormente en las Preparaciones A, B y C respectivamente se emplearon como el catalizador en la carbonilación de metanol con monóxido de carbono. Las reacciones de carbonilación se efectuaron empleando el método descrito anteriormente en los ejemplos 1-3 usando un material de alimentación de $\text{CO}:\text{H}_2:\text{MeOH}$ en una relación molar de 79,2:19,8:1. Los resultados para los ejemplos 4 a 16 después de aproximadamente en operación se ofrecen en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Promotor de metal	Carga de metal (%)	Tiempo en operación (hr)	STY AcOH (g $\text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	STY MeOAc (g $\text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	STY Acetyls (g $\text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
4	ninguno	0	39,2	13,0	28,0	35,7
5	Ag	5	41,0	43,1	31,6	68,8
6	Cu	5	42,0	7,5	39,8	39,8
7	Ir	5	41,8	47,2	5,4	51,6
8	Ni	5	40,1	12,8	31,2	38,1
9	Ag	55	40,6	91,5	24,2	111,1
10	Cu	55	40,9	38,1	45,5	75,0
11	Ir	55	40,0	23,1	4,0	26,4
12	Ni	55	40,6	60,9	38,3	91,9
13	Ag	110	40,7	86,1	25,0	106,4
14	Cu	110	41,7	75,0	16,3	88,2
15	Ir	110	36,3	21,5	14,7	33,4
16	Ni	110	39,8	54,6	46,4	92,2

El STY a Acetilos es la suma de MeOAc y AcOH STY's en equivalentes de AcOH, es decir $\text{STY Acetilos} = \text{STY AcOH} + \{\text{STY MeOAc} \times (60,05/74,08)\}$.

- 15 Como muestran los resultados de la tabla 2, el uso de Ag mordenita proporciona resultados superiores a aquellos de las mordenitas cargadas con Cu, Ir y Ni y H-mordenita.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de un ácido carboxílico alifático que tiene (n+1) átomos de carbono, en donde n es un entero de hasta 6, y/o el derivado éster del mismo que comprende poner en contacto un alcohol alifático que tiene n átomos de carbono y/o un derivado reactivo del mismo seleccionado entre un dialquiléter, un éster de alcohol y un haluro de alquilo con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, en donde dicho catalizador consiste en mordenita que ha sido intercambiada iónicamente o cargada de alguna otra manera con plata.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la mordenita, expresado como el grado de sustitución en términos molares de los sitios de intercambio de la mordenita, tiene un contenido en plata de 1 a 200 moles%.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde la mordenita, expresado como el grado de sustitución en términos molares de los sitios de intercambio de la mordenita, tiene un contenido en plata de 50 a 150 moles%.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mordenita tiene una relación molar de sílice:alúmina del orden de 10:1 a 30:1.
- 15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mordenita tiene un elemento modificador de la estructura seleccionado entre al menos uno de galio y hierro.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde la mordenita tiene una relación molar de sílice:óxido de elemento modificador de la estructura del orden de 10:1 a 50:1.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el alcohol es metanol.
- 20 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el alcohol y/o derivado reactivo del mismo se pone en contacto con un lecho de alúmina o corundum inmediatamente antes de un lecho de catalizador de mordenita.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monóxido de carbono se emplea como una mezcla con hidrógeno.
- 25 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde también se alimenta agua al procedimiento.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de haluros.
- 30 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa a una temperatura del orden de 200 a 600° C.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en donde el procedimiento se efectúa a una temperatura del orden de 250 a 400° C.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se efectúa a una presión del orden de 10 a 200 bares.
- 35 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en donde el procedimiento se efectúa a una presión del orden de 25 a 100 bares.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la velocidad espacial horaria de gas es del orden de 2.000 a 10.000 h⁻¹.
- 40 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se lleva a cabo como un procedimiento continuo.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se lleva a cabo como un procedimiento en lecho fijo, lecho fluido o lecho en movimiento.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido carboxílico es ácido acético.

20. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento es un procedimiento para la preparación de un ácido acético poniendo en contacto metanol con monóxido de carbono en presencia de hidrógeno a una temperatura del orden de 250 a 400° C y una presión del orden de 25 a 100 bares y en donde la mordenita, expresado como el grado de sustitución en términos molares de sitios de intercambio de la mordenita, contiene de 50 a 150 moles% de plata.
- 5