

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0622186-6 A2**



* B R P I O 6 2 2 1 8 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 15/12/2006
(43) Data da Publicação: 27/12/2011
(RPI 2138)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 51/12

(54) Título: PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE ALCOÓIS ALIFÁTICOS E/OU DE DERIVADOS REATIVOS DOS MESMOS

(73) Titular(es): BP Chemicals Limited, The Regents Of The University Of California

(72) Inventor(es): Aditya Bhan, David John Law, Enrique Iglesia, John Glenn Sunley

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2006047718 de 15/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2008/073096de 19/06/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE ALCOÓIS ALIFÁTICOS E/OU DE DERIVADOS REATIVOS DOS MESMOS. Um produto que compreende um ácido carboxílico alifático C₁-C₃ ou o éster correspondente é produzido por um processo que compreende a reação do álcool alifático C₁-C₃ ou um derivado reativo do mesmo com o monóxido de carbono na presença de um catalisador zeólito que tem um canal de anel de 8 membros que está interconectado com um canal definido por um anel com o número de membros superior ou igual a 8, o anel de 8 membros tendo um tamanho de janela de pelo menos 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Bronsted e o zeólito tendo uma Relação sílica: X₂O₃ de pelo menos 5, onde X é selecionado dentre alumínio, boro, ferro, gálio e 15 misturas dos mesmos com a condição de que o zeólito não é nem mordenita nem ferrierita.

**PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE ALCÓÓIS ALIFÁTICOS E/OU DE
DERIVADOS REATIVOS DOS MESMOS.**

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

Esta invenção relaciona-se a um processo para a
5 produção seletiva de ácidos carboxílicos alifáticos
inferiores e/ou de seus ésteres correspondentes pela
carbonilação dos álcool alifático inferiores
correspondentes e/ou derivados de éster ou de éter dos
mesmos, e, em especial, à produção seletiva de ácido
10 acético e/ou de acetato de metila pela carbonilação de
derivados de metanol e/ou éster ou éter dos mesmos. Esta
invenção relaciona-se igualmente a um processo melhorado
para a produção de acetato de metila a partir de dimetil
éter, e mais geralmente à produção de alquil ésteres de
15 ácidos carboxílicos alifáticos, pela carbonilação de alquil
éteres. Em um outro aspecto esta invenção relaciona-se à
produção de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores,
primeiramente produzindo um alquil éster a partir de um
alquil éter inferior, seguida pela hidrólise do éster ao
20 ácido. Um exemplo deste é a produção de ácido acético pela
carbonilação do dimetil éter, para formar o acetato de
metila, seguido pela hidrólise do éster para produzir o
ácido acético.

O processo industrial mais amplamente utilizado para a
25 produção de ácido acético é a carbonilação do metanol, que
é descrito geralmente nas patentes Britânicas 1.185.453 e
1.277.242 e na patente US 3.689.533, por exemplo. Nesse
tipo de processo, o metanol é reagido com o monóxido de
carbono ou um monóxido de carbono que contem gás na
30 presença de um catalisador que contem ródio ou irídio, na

presença adicional de um promotor contendo halogênio (geralmente iodo). Embora amplamente utilizados, não obstante, estes processos exigem o uso de ligas resistentes à corrosão extensa devido à presença de iodeto e resultam na produção de baixos níveis de subprodutos contendo iodo que são difíceis de remover do ácido acético pela destilação convencional. Alguns sistemas de catalisador não baseado em haleto foram investigados para esta reação, mas nenhum foi comercializado, principalmente devido aos problemas com seletividade e o tempo de vida do catalisador.

Várias patentes descrevem os processos em que o metanol ou uma mistura de metanol e dimetil éter é carbonilado na presença de um catalisador. Tipicamente os produtos são uma mistura de ácido acético e acetato de metila, às vezes incluindo também anidrido acético. Naquelas patentes é mostrado que uma das reações que podem ocorrer é a carbonilação do dimetil éter para formar o acetato de metila.

EP-A-0 596 632 divulga a preparação de um ácido carboxílico alifático contatando um álcool alifático ou um derivado reativo do mesmo com monóxido de carbono na presença de um catalisador de zeólita mordenita carregado de cobre, níquel, irídio, ródio ou cobalto a altas temperaturas e pressões.

O WO 2005/105720 divulga um processo para a preparação de um ácido carboxílico alifático, de um éster ou anidrido do mesmo contatando um álcool alifático e/ou um derivado reativo do mesmo com monóxido de carbono na presença de catalisador de mordenita carregada de cobre, níquel,

irídio, ródio ou cobalto que tenha como elementos de estrutura, silício, alumínio e igualmente um ou mais entre gálio, boro e ferro.

US 6.387.842 divulga processos e catalisadores para a
5 conversão de uma matéria prima de álcool, éter e/ou álcool de éter aos produtos oxigenados pela reação com monóxido de carbono na presença de um catalisador que compreende um super ácido sólido, uma argila, um zeólito ou uma peneira molecular sob condições de temperatura e de pressão.

10 Cheung e outros (Angew. Chem. Int. Ed 2006, 45, (10), 1617) realizaram carbonilação de dimetil éter com as mordenitas, ferrierita zeólitas e igualmente com ZSM-5, BEA e USY zeólitos. Estes últimos três tipos de zeólito não contem canais de anel de 8 membros.

15 BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção compreende um processo para a produção seletiva de ácido carboxílico alifático C_1-C_3 tal como o ácido acético e/ou o éster C_1-C_3 correspondente, tal como o acetato de metila pela carbonilação do álcool alifático C_1-C_3 correspondente, tal como metanol e/ou um derivado de
20 éster ou éter do mesmo, tal como o dimetil éter com monóxido de carbono na presença de um catalisador que compreende um zeólito, tendo pelo menos um canal de anel de 8 membros, o dito canal de anel de 8 membros sendo
25 interconectado com um canal definido por um anel com número de mebrros superior ou igual a 8, o dito anel de 8 membros tendo um tamanho de janela pelo menos de 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Brønsted e onde o zeólito tem uma Relação sílica: X_2O_3 de
30 pelo menos 5, onde X é selecionado de alumínio, boro,

ferro, gálio e misturas dos mesmos, com a condição de que o zeólito não é mordenita ou ferrierita.

Esta invenção igualmente compreende um processo para produzir um produto que compreende um alquil éster C_1-C_3 de um ácido carboxílico alifático C_1-C_3 , tal como acetato de metila compreendendo a carbonilação de um alquil éter C_1-C_3 , tal como o dimetil éter com monóxido de carbono sob condições substancialmente anídricas na presença de um catalisador que compreende um zeólito que tem pelo menos um canal de anel de 8 membros, o dito canal de anel de 8 membros sendo interconectado com um canal definido por um anel com número de membros superior ou igual a 8, dito anel de 8 membros tendo um tamanho de janela de pelo menos 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Brønsted e onde o zeólito tem uma Relação sílica: X_2O_3 de pelo menos 5, onde X é selecionado dentre alumínio, boro, ferro, gálio e misturas dos mesmos, com a condição de que o zeólito não é mordenita ou ferrierita.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Esta invenção compreende um processo para a produção seletiva de um ácido carboxílico alifático C_1-C_3 tal como ácido acético e/ou o éster correspondente, tal como acetato de metila pela carbonilação do álcool C_1-C_3 alifático correspondente, tal como metanol e/ou um derivado de éster ou éter do mesmo, tal como dimetil éter com monóxido de carbono na presença de um catalisador que compreende um zeólito tendo pelo menos um canal de anel de 8 membros, o dito canal de anel de 8 membros sendo interconectado com um canal definido por um anel com número de membros superior ou igual a 8, o dito anel de 8 membros tendo um tamanho de

janela pelo menos de 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Brønsted e onde o zeólito tem uma relação sílica: X_2O_3 pelo menos de 5, onde X é selecionado de alumínio, boro, ferro, gálio e misturas dos mesmos, com a condição de que o zeólito não é mordenita ou ferrierita.

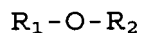
Esta invenção igualmente compreende um processo para produzir um produto que compreende um alquil éster C_1-C_3 de um ácido carboxílico alifático C_1-C_3 , tal como acetato de metila compreendendo a carbonilação de um alquil éter C_1-C_3 , tal como dimetil éter com monóxido de carbono sob condições substancialmente anídricas na presença de um catalisador que compreende um zeólito que tem pelo menos um canal de anel de 8 membros, o dito canal de anel de 8 membros sendo interconectado com um canal definido por um anel com número de membros superior ou igual a 8, o dito anel de 8 membros tendo um tamanho de janela pelo menos de 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Brønsted e onde o zeólito tem uma relação de sílica: X_2O_3 pelo menos de 5, onde X é selecionado de alumínio, boro, ferro, gálio e misturas dos mesmos, com a condição de que o zeólito não é mordenita ou ferrierita.

Em um aspecto da invenção, um componente de alimentação ao processo pode ser um álcool alifático C_1-C_3 . O processo é particularmente aplicável a alcoóis tais como metanol, álcool etílico e n-propanol. Um álcool preferido é o metanol. Os derivados reativos do álcool que podem ser usados como uma alternativa a, ou em adição ao álcool, incluem ésteres dos derivados de álcool e éter de um álcool C_1-C_3 . Os derivados reativos apropriados de

metanol incluem o acetato de metila e o dimetil éter. Uma mistura do álcool e de um derivado reativo do mesmo pode igualmente ser empregada, tal como uma mistura de metanol e acetato de metila.

5 Onde um álcool é usado como a alimentação ao processo, o produto será dependente do grau de conversão do álcool. Se a conversão é de 100% então o produto será o ácido carboxílico correspondente. Assim onde o metanol é o álcool de alimentação, o produto compreenderá o ácido acético. Se
10 a conversão é menor que 100%, o álcool será convertido a uma mistura do éster de ácido carboxílico e do ácido carboxílico correspondentes. Se o éster empregado como a alimentação, é um éster simétrico, por exemplo, acetato de metila, o produto principal do processo de carbonilação
15 será o ácido carboxílico correspondente (neste caso, ácido acético). Se o éster é assimétrico, então o produto compreenderá uma mistura dos ácidos carboxílicos formados a partir de cada um dos grupos de alquil do éster.

Em um aspecto mais adicional da invenção, um
20 componente da alimentação ao processo compreende o alquil éter C_1-C_3 , isto é, um composto que tem a fórmula



em que R_1 e R_2 são independentemente grupos alquil C_1-C_3 . O número total de átomos de carbono nos grupos R_1 e R_2 ,
25 se R_1 e R_2 forem grupos alquil, é de 2 a 6. Preferivelmente, R_1 e R_2 são grupos alquil de cadeia linear, mais preferivelmente grupos alquil de cadeia linear que tem de 1 a 3 átomos de carbono cada, tal como metil, etil e n-propil.

30 Se o éter for um éter simétrico, por exemplo, dimetil

éter, o produto principal será o alquil éster correspondente de um ácido alifático (neste caso, acetato de metila). Se o éter for assimétrico, o produto compreenderá um ou ambos dos dois ésteres possíveis de ácido carboxílico, dependendo de qual das duas ligações do C-O é quebrada na reação. Por exemplo, se a alimentação é etil éter de metila (R1 = metil; R2 = etil), então o produto compreenderá acetato de etila e/ou propionato de metila.

Um segundo componente do processo é uma alimentação que compreende monóxido de carbono. A alimentação pode compreender o monóxido de carbono substancialmente puro (CO), por exemplo, monóxido de carbono fornecido tipicamente por fornecedores de gases industriais, ou a alimentação pode conter impurezas que não interferem na conversão do alquil éter ao éster desejado, tal como dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio, hélio, argônio, e/ou metano. Por exemplo, a alimentação pode compreender CO que é feito tipicamente, comercialmente, pela remoção do hidrogênio do gás de síntese através de uma separação criogênica e/ou de um uso de uma membrana.

A alimentação do monóxido de carbono pode conter quantidades substanciais de hidrogênio. Por exemplo, a alimentação pode ser o que é conhecido geralmente como o gás de síntese, isto é qualquer de um número de misturas gasosas que são usadas para sintetizar uma variedade de compostos orgânicos ou inorgânicos, e particularmente para a síntese de amônia. O gás de síntese resulta tipicamente da reação de substâncias ricas em carbono com vapor (em um processo conhecido como a reforma a vapor) ou com vapor e

oxigênio (um processo de oxidação parcial). Estes gases contem principalmente monóxido de carbono e hidrogênio, e podem igualmente conter quantidades menores de dióxido de carbono e nitrogênio. Apropriadamente, a relação de monóxido de carbono:hidrogênio pode estar na faixa de 1:3 a 15:1 em uma base molar, tal como de 1:1 a 10:1. A habilidade de usar o gás de síntese fornece uma outra vantagem sobre processos para a produção do ácido acético a partir do metanol, a saber a opção de usar uma alimentação menos espendiosa de monóxido de carbono. Em processos de metanol-a-ácido acético, a inclusão de hidrogênio na alimentação pode resultar na produção de hidrogenação não desejada.

O catalisador para uso no processo da invenção é um zeólito, excluindo mordenita e ferrierita. Zeólitos, tanto naturais e quanto sintéticos são materiais cristalinos microporosos de aluminossilicato que têm uma estrutura cristalina definida como determinado por difração por raio X. A composição química dos zeólitos pode variar extensamente mas consistem tipicamente em SiO_2 em que alguns dos átomos de Si podem ser substituídos por átomos tetravalentes tais como Ti ou Ge, por átomos trivalentes tais como Al, B, Ga, Fe ou por átomos bivalentes tal como Be, ou por uma combinação dos mesmos. Um zeólito é compreendido de um sistema de canais que podem ser interconectados com outros sistemas ou cavidades de canal tais como gaiolas ou bolsos laterais. Os sistemas de canal são uniformes no tamanho dentro de um zeólito específico e podem ser tridimensionais mas não são necessariamente assim e podem ser bidimensionais ou de uma dimensão. Os sistemas

de canal de um zeólito são alcançados tipicamente através de anéis de 12, 10 ou 8 membros. Os zeólitos para o uso na presente invenção contem pelo menos um canal que é definido por um anel de 8 membros. Os zeólitos preferidos são aqueles que não têm bolsos laterais ou gaiolas dentro da estrutura do zeólito. O *Atlas of Zeolite Framework Types* (C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5^a ed. Elsevier, Amsterdã, 2001) conjuntamente com a versão com suporte na internet de (<http://www.iza-structure.org/databases/>) é um compêndio de detalhes topológicos e estruturais sobre as estruturas do zeólito, incluindo os tipos de estruturas do anel presentes no zeólito e as dimensões dos canais definidos por cada tipo de anel. Para as finalidades da invenção atual, o termo "zeólito" igualmente inclui os materiais que têm uma estrutura tipo zeólito tal como materiais óxidos cristalinos porosos delaminados e materiais superimpostos polarizados de óxido tais como ITQ-36.

O processo da presente invenção emprega um zeólito que tem pelo menos um canal definido por um anel de 8 membros de átomos co-ordenados tetraedricamente (tetrahedra) com um tamanho de janela que tem uma dimensão mínima de 2.5 Angstroms x 3.6 Angstroms. O canal do anel de 8 membros é interconectado com pelo menos um canal definido por um anel com número de membros semelhante a ou maior que 8, tais como 10 e/ou 12 membros. Os canais de anel de 8, 10, e 12 membro interconectados fornecem o acesso aos sítios ácidos de Brønsted contidos nos canais de anel de 8 membros para permitir a carbonilação do álcool C₁-C₃ ou do derivado do mesmo, tal como metanol e dimetil éter de proceder em taxas

aceitáveis.

O zeólito para o uso na presente invenção pode consistir de canais interconectados definidos unicamente por anéis de 8 membros, tais como zeólitos do tipo de estrutura CHA, por exemplo, chabazita e estrutura tipo ITE, 5 por exemplo ITQ-3. Preferivelmente, entretanto, o zeólito tem pelo menos um canal formado por um anel de 8 membros e pelo menos um canal de interconexão definido por um anel com mais de 8 membros, tais como um anel de 10, e/ou 12 10 membros. Exemplos não limitantes dos zeólitos tendo canais de anel de 8 membros e interconectando sistemas de canal de anel maiores incluem zeólitos de estrutura do tipo OFF, por exemplo, ofretita, GME, por exemplo Gmelinita, MFS, tal como ZSM-57, EON tal como ECR-I e ETR tal como ECR-34. 15 Preferivelmente, os zeólitos para o uso no processo da presente invenção têm pelo menos um canal de anel de 8 membros interconectado com pelo menos um canal de anel de 12 membros, tal como aqueles da estrutura do tipo OFF e GME, por exemplo, ofretita e gmelinita.

20 Entretanto, a mera presença de um canal de anel de 8 membros interconectado a um zeólito não é suficiente para desenvolver um processo de carbonilação eficaz. O tamanho da janela dos sistemas de canal igualmente tem que ser controlado tais que as moléculas do reagente podem difundir 25 livremente dentro e fora da estrutura do zeólito. Tem-se encontrado agora que a carbonilação eficaz pode ser conseguida se a abertura (largura do poro) de um canal de anel de 8 membros do zeólito tem a dimensão mínima de 2.5 x 3.6 Angstroms. As dimensões do canal de tipos de estrutura 30 do zeólito podem ser encontradas, por exemplo, no Atlas of

Zeolite Framework Types. Adicionalmente, M.D. Foster, I. Rivin, M.M.J. Treacy e O. Delgado Friedrichs em "A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks" *Materiais Microporosos e Mesoporoso* 90 (2006) 32-38, usaram os métodos do triangulação de Delaunay aplicados a estruturas conhecidas de zeólito e tabularam os maiores diâmetros de esfera livre para a difusão ao longo dos três sentidos cristalográficos principais para as 165 estruturas de zeólito que são alistadas atualmente no *Atlas of Zeolite Framework Types*. Os tamanhos da janela do anel podem ser modificados pelas substituições atômicas apropriadas que mudam comprimentos de ligação e ângulos de ligação dos átomos tetraedricamente coordenados e dos oxigênios de formação de ponte.

Uma lista parcial dos tipos de estrutura de zeólito que têm pelo menos um canal de anel de 8 membros interconectado de uma dimensão mínima de 2.5 x 3.6 Angstroms tomados do *Atlas of Zeolite Framework Types* é dada abaixo:

MOR	Mordenita	12 (6.5 x 7.0Å)	8 (3.4 x 4.8Å)	8 (2.6 x 5.7Å)
OFF	Ofretita	12 (6.7 x 6.8Å)	8 (3.6 x 4.9Å)	
FER	Ferrierita	10 (4.2 x 5.4Å)	8 (3.5 x 4.8Å)	
CHA	Chabazita	8 (3.8 x 3.8Å)		
ITE	ITQ3	8 (3.8 x 4.3Å)	8 (2.7 x 5.8Å)	
GME	Gmelinita	12 (7.0 x 7.0Å)	8 (3.6 x 3.9Å)	
ETR	ECR-34	18 (10.1Å)	8 (2.5 x 6.0Å)	
MFS	ZSM-57	10 (5.1 x 5.4Å)	8 (3.3 x 4.8Å)	
EON	ECR-1	12 (6.7 x 6.8Å)	8 (3.4 x 4.9Å)	8 (2.9 x 2.9Å)

Os Zeólitos estão disponíveis a partir de fontes comerciais. Alternativamente podem ser sintetizados usando-se técnicas conhecidas. Geralmente, os zeólitos sintéticos

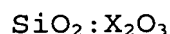
são preparados a partir de misturas de reação aquosas que compreendem fontes de óxidos apropriados. Os agentes de direcionamento orgânicos podem igualmente ser incluídos na mistura de reação com a finalidade de influenciar a produção de um zeólito que tem a estrutura desejada. Depois que os componentes da mistura de reação são misturados corretamente um com o outro, a mistura de reação é sujeitada às condições apropriadas da cristalização. Depois que a cristalização da mistura de reação é completa, o produto cristalino pode ser recuperado a partir do resíduo da mistura de reação. Tal recuperação pode envolver filtragem dos cristais, lavagem com água seguida por um tratamento de calcinação em alta temperatura. A síntese dos zeólitos é descrita em diversas referências. Por exemplo, o zeólito Y e sua síntese são descritos na US 3.130.007, o zeólito ZSM-23 é descrito na US 4.076.842 e em J.Phys. Chem. B, 109, 652-661 (2005), Zones, S.I. Darton, R.J., Morris, R e Hwany, S-J; O ECR- 18 é descrito em Microporous Mesoporous Mat., 28, 233-239 (1999), Vaughan D.E.W. & Strohmaier, K.G.; Teta-1 é descrito em Nature, 312, 533-534 (1984). Barri, S.A.I., Smith W.G., White, D and Young, D.; Mazzite é descrito em Microporous Mesoporous Mat., 63, 33-42 (2003), Martucci, A, Alberti, A, Guzman-Castillo, M.D., Di Renzo, F e Fajula, F.; O Zeólito L é descrito em Microporous Mesoporous Mat., 76, 81-99 (2004), Bhat, S.D., Niphadkair, P.S., Gaydharker, T.R., Awate, S.V., Belhekar, A.A. e Joshi, P.N e igualmente em J. Ind. Eng. Chem. Vol. 10, no. 4 (2004), 636-644, Ko Y.S, Ahn W.S e ofretita é descrita em Zeolites 255-264, Vol. 7, 1987 Howden M.G.

O catalisador de zeólito para o uso no processo da

presente invenção é usado na forma ácida, referida geralmente como a forma "H" do zeólito, por exemplo, H-ofretita. Outras formas do zeólito, tais como a forma NH_4 podem ser convertidas à forma H, por exemplo, pela calcinação da forma NH_4 em temperatura elevada. A forma ácida de um zeólito possuirá sítios ácidos de Brønsted (H^+) que estão distribuídos entre os diversos sistemas de canal no zeólito. Por exemplo, H-ofretita tem sítios de H^+ situados em canais de anel de 12 membros e em canais de anel de 8 membros. O número ou a concentração da espécie H^+ que reside em todo o sistema de canal particular podem ser determinados por técnicas conhecidas tais como técnicas espectroscópicas de RMN infravermelha. A quantificação da acidez de Brønsted por FTIR e pela espectroscopia de RMN é descrita, por exemplo, em Makarova; M.A., Wilson, A.E., van Liemt, B.J., Mesters, C. de Winter, A.W., Williams, C. *Journal of Catalysis* 1997, 172, (1), 170. Os dois tipos de canais em H-ofretita (definido por anéis de 12 membro e por anéis de 8 membro) fazem surgir pelo menos duas faixas associadas com a região da hidróxila da H-ofretita, uma correspondente à vibração nos poros maiores e a outra, em uma frequência mais baixa, vibrando nos poros menores. O trabalho dos presentes inventores mostrou que há uma correlação entre o número de sítios de H^+ situados em um canal de anel de 8 membros e a taxa da carbonilação visto que nenhuma correlação com tal foi observada para canais de anel de 12 membros. Descobriu-se que as taxas de carbonilação aumentam paralelamente com número de sítios de H^+ nos de canais de anel de 8 membros. Em contraste, nenhuma correlação é evidente com o número de sítios de H^+

nos canais de anel de 12 membros. O número de sítios de H⁺ dentro de canais de anel de 8 membros pode ser controlado pela recolocação do H⁺ com os cátions de metal tais como Na⁺ ou Co²⁺ usando técnicas conhecidas de troca iônica.

5 A composição química de um zeólito pode ser expressada como envolvendo a relação molar:



onde X é um elemento trivalente, tal como alumínio, boro, ferro e/ou gálio, preferivelmente alumínio. A relação
10 $\text{SiO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ de um zeólito dado é frequentemente variável. Por exemplo, sabe-se que a ofretita pode ser sintetizada com relações de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6 a 90 ou maior, o zeólito Y, de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, a chabazita de aproximadamente 2 a 2000 e a gmelinita pode ser sintetizada
15 com Relações $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ maior do que 4. Em geral, o limite superior da relação $\text{SiO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ é ilimitada, por exemplo, o zeólito ZSM-5. Os zeólitos para o uso na presente invenção têm uma Relação molar de $\text{SiO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ de pelo menos de 5, preferivelmente na faixa de 7 a 40, tais como de 10 a 30.
20 Appropriadamente, a relação molar de $\text{SiO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ é inferior ou igual a 100. Relações particulares de $\text{SiO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ podem ser obtidas para muitos zeólitos pela desaluminação (onde X é Al), por técnicas padrão usando-se o tratamento de vapor em alta temperatura ou a lavagem ácida.

25 Dependendo da natureza da alimentação, a água pode ser gerada in situ. Por exemplo, onde um álcool é usado como a alimentação, a água é gerada pelo dimerização do álcool a um éter. Água pode ser igualmente gerada pela esterificação do álcool com o produto do ácido carboxílico. A água pode
30 ser alimentada separadamente ou em conjunto com o

componente de alimentação do álcool ou do éster ou uma mistura dos mesmos. A água pode estar presente na forma líquida ou de vapor. Onde, o processo da presente invenção é realizado sob condições aquosas e a alimentação é um

5 álcool alifático ou um éster alifático, os produtos da reação de carbonilação serão o ácido carboxílico e/ou o éster correspondentes. Por exemplo, onde a alimentação é metanol ou acetato de metila, os produtos da reação serão ácido acético e/ou acetato de metila. Onde a alimentação é

10 um alquil éter C_1-C_3 , tal como dimetil éter a reação da carbonilação é realizada preferivelmente sob condições substancialmente anídricas. Na ausência substancial de água, a carbonilação do dimetil éter é seletivo ao produto de acetato de metila.

15 Onde a reação deve ser conduzida substancialmente na ausência de água, o catalisador e preferivelmente, os componentes da alimentação devem ser secos antes de começar a operação, por exemplo, pré-aquecendo-se a $400 - 500^\circ\text{C}$.

Geralmente, onde a alimentação é um éter, tal como

20 dimetil éter, o processo é realizado em temperaturas a ou abaixo de aproximadamente de 250°C , isto é, em temperaturas a partir de aproximadamente 100 a aproximadamente 250°C , preferivelmente a partir de aproximadamente 150 a aproximadamente 180°C . Onde a alimentação é um álcool ou

25 um éster, tal como metanol ou acetato de metila, o processo é realizado em temperaturas acima de 250°C , isto é, em temperaturas a partir de aproximadamente 250 a aproximadamente 400°C , preferivelmente a partir de aproximadamente 275 a aproximadamente 350°C .

30 As pressões de operação totais típicas são de

aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 10 MPa, preferivelmente com pressões de monóxido de carbono maiores do que 1 MPa e pressões do reagente abaixo de 500 KPa.

O processo pode ser realizado tanto como um Processo
5 contínuo ou em batelada, com os processos contínuos sendo tipicamente preferidos. Essencialmente, o processo é uma operação em fase gasosa, com os reagentes sendo introduzidos na fase líquida ou gasosa e os produtos retirados como gases. Como desejado, os produtos da reação
10 podem subseqüentemente ser refrigerados e condensados. O catalisador pode ser usado como conveniente, tanto em um leito fixo quanto em um leito fluidizado. Na operação do processo, os materiais de partida não reagidos podem ser recuperados e reciclados ao reator. Quando o produto for
15 acetato de metila ele pode ser recuperado e vendido como tal, ou pode ser enviado a outras unidades do processo químico como desejado. Se desejado, o produto inteiro da reação pode ser enviado a uma unidade do processo químico para a conversão do acetato de metila ou do ácido acético e
20 opcionalmente outros componentes a outros produtos úteis.

Em uma modalidade preferida da invenção, onde o acetato de metila é um produto, ele pode ser recuperado a partir dos produtos da reação e ser contatado com água para formar o ácido acético através de reações de hidrólise.
25 Alternativamente, o produto inteiro pode ser passado a uma etapa de hidrólise, e o ácido acético separado depois do mesmo. A etapa de hidrólise pode ser realizada na presença de um catalisador ácido, e pode tomar a forma de um processo de destilação reativo, conhecido na técnica.

30 Após a separação, todos os alcoóis produzidos na

reação podem ser enviados a um reator de desidratação para produzir um éter, que possa ser separado da água e reciclado para a unidade da carbonilação como a alimentação fresca para o reator de carbonilação.

5 Em uma outra modalidade, a hidrólise de um produto de éster a álcool e ácido carboxílico é realizada injetando-se água em um ou mais pontos no leito do catalisador, uma vez que uma quantidade significativa de éster foi produzida por carbonilação. Injeção de água nesta maneira essencialmente
10 para a conversão de, por exemplo, dimetil éter a acetato de metila, e remove a necessidade de um reator de hidrólise separado.

Os seguintes exemplos são apresentados como ilustrativos da invenção. Entretanto, não são significados
15 como limitantes do escopo desta invenção

Procedimentos gerais

1) Preparação do catalisador

Uma amostra do catalisador na forma de amônio ou ácido foi comprimida em 12×10^3 Kg em um conjunto de matiz de 33
20 milímetros usando-se uma imprensa Specac, então comprimido e peneirado a uma fração de partícula do tamanho de 212 a 335 microns. O catalisador (tipicamente 1g) foi calcinado então para converter a forma NH_4^+ à forma H^+ em um forno mufla (volume do forno = 30L) sob uma atmosfera estática de
25 ar. A temperatura foi aumentada a partir da temperatura ambiente a 450 °C em uma taxa de rampa de 5°C/min e prendida então nesta temperatura por 12 horas. Os detalhes dos zeólitos são dados na tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Precursor de Zeólito	Razão Molar Silica/Alumina	Estrutura de canal
NH ₄ -Ofretita-10	10	8 (3.6 x 4.9Å) 12 (6.7 x 6.8Å)
NH ₄ -Chabazita	7.3	8 (3.8 x 3.8Å)
NH ₄ -ZSM-23	85	10 (4.5 x 5.2Å)
NH ₄ - ECR-18	7.8	8 (3.6 x 3.6Å) 8 (3.6 x 3.6Å)
NH ₄ -Teta-1	70	10 (4.6 x 5.7Å)
NH ₄ - Zeólito A (Grace Davison)	1.2	8 (4.1 x 4.1Å)
NH ₄ - Zeólito L	14	12 (7.1 x 7.1Å)
H-Mazzite	7.7	8 (3.1 x 3.1Å) 12 (7.4 x 7.4Å)
NH ₄ -BETA-18 (Zeolyst International)	18	12 (6.6 x 6.7Å) 12 (5.6 x 5.6Å)

5 A forma de sódio do zeólito A foi convertida à forma
 10 NH₄⁺ agitando 1 grama do material em uma solução de 10
 molar de nitrato de amônio por três horas e então filtrando
 a solução. Isto foi repetido três vezes e o sólido seco a
 100 °C no ar antes de comprimir e peneirar. O NH₄⁺ trocado
 NH₄⁺ não foi calcinado antes do uso.

15 Reação de Carbonilação de Dimetil éter

As reações Dimetil da carbonilação do éter foram
 realizadas em uma unidade de reator do fluxo da pressão que
 consiste em 60 reatores tubulares co- corrente isotérmicos
 paralelos idênticos. Em cada microtubo 50 os litros do
 20 catalisador foram carregados em um sedimento do metal que
 tem um tamanho de poro de 20 micrômetros. Todas as amostras
 do catalisador eram aquecidas em uma taxa de rampa de 5
 °C/Min. a 100 °C sob o N₂ na pressão atmosférica em uma
 taxa de fluxo de 3.33 mL/hora, e prendido nesta temperatura
 25 para 1 hora. O reator foi pressurizado então ao 7,7 MPa
 (70barg) com N₂ e que o sistema prendeu nesta condição para
 1 hora. A alimentação do gás nitrogênio foi mudada então a
 uma mistura que compreende 64 % em mol de monóxido de
 carbono, 16 % em mol do hidrogênio e 20 % em mol do
 30 nitrogênio em uma taxa de fluxo do gás de 3.33 ml/hora, e o

sistema era aquecidas em uma taxa de rampa 3 °C/Min. a uma temperatura de 300°C. O sistema foi prendido então nesta condição por 3 horas. Depois que isto a temperatura foi reduzido a 180 °C e permitido estabilizar por 10 minutos. A

 5 ativação do catalisador é considerada neste momento completa e a alimentação do gás foi mudada a uma mistura que compreende 64 % em mol de monóxido de carbono, 16 % em mol do hidrogênio, 15 % em mol do nitrogênio e 5 % em mol do dimetil éter em uma taxa de fluxo do gás de 3.33

 10 ml/hora. A reação foi permitida continuar por 27.8 horas depois do qual a temperatura foi aumentada a 250 °C. O córrego da saída do reator foi passado a um cromatógrafo de gás do micro de Varian 4900 com três colunas (peneira molecular 5A, Porapak® Q e CP-Wax-52) cada coluna sendo

 15 equipada com um detetor da condutibilidade térmica; e um cromatógrafo de gás do traço de Interscience que tem duas colunas (CP-SII 5 e cera 52 do PC) cada um equipada com um detetor de ionização de chama. Os resultados das reações da carbonilação são dados na tabela 2.

20 Tabela 2

Exemplo	Catalisador	Temperatura de Reação / °C	Tempo em Fluxo/hora	STY _{MeOAc} g l ⁻¹ h ⁻¹
1.	NH4-Ofretita-10	180	19.6	55
2.		250	48.8	21
3.	NH4-Chabazita	180	19.7	13
4.		250	49.0	0
5.	NH4-ZSM-23	180	21.2	1
6.		250	50.4	4
7.	NH4-ECR-18	180	16.0	25
8.		250	50.8	1
9.	NH4-Teta -1	180	17.3	0
10.		250	52.1	1
11.	Na-Zeólito A	180	21.4	0
12.		250	50.6	0
13.	NH4-ZeólitoL	180	20.3	0

Nº	Zeólito	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sílica/Alumina
14.		250	49.5	0
15.	H-Mazzite	180	20.7	1
16.		250	49.9	6
17.	NH ₄ -BETA-18	180	16.2	1
18.		250	51.0	2

Nas experiências acima, a ofretita, a chabazita, e os zeólitos ECR-18 tem uma Relação molar de sílica:alumina de pelo menos 5, um canal de anel de 8 membros do tamanho de janela pelo menos de 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Bronsted, canais de anel de 8 membro são interconectados com um canal definido por um anel com número de membros superior ou igual a 8. Estas experiências demonstram que a atividade significativa da carbonilação pode ser conseguida por estes zeólitos. Entretanto, nas reações da carbonilação que empregam os zeólitos, ZSM-23, Teta-1, zeólito-A, zeólito-L, Mazzite e Beta-18, escassamente, se alguma atividade da carbonilação foi encontrada para ocorrer. ZSM-23, e Teta-1 possuem somente canais de anel de 10 membros e não tem canais de anel de 8 membros; Beta-18 e zeólito-L tem somente canais de anel de 12 membros e não tem canais de anel de 8 membros; o zeólito-A tem canais de anel de 8 membros mas sua relação de sílica/alumina está abaixo de 5; Mazzite tem ambos canais de anel de 8 e 12 membros mas os canais de anel de 8 membros não se cruzam nem com canais de anel de 8 membros nem canais do anel de 12 membros.

25 Procedimentos gerais B

Para investigar a atividade catalítica dos zeólitos para a carbonilação não-iodeto de metanol a ácido acético, os zeólitos podem ser testados em um reator de fluxo de pressão do acordo com o seguinte procedimento. Os péletes do Zeólito de tamanho 500-1000µm são carregadas em um

reator de fluxo de pressão. Um pré-leito de catalisador é empregado igualmente para assegurar a mistura eficiente/aquecimento dos reagentes. O pré-leito é gama-alumina que permite que o metanol forme um equilíbrio de metanol/dimetiléter/água. Os catalisadores são ativados sob 5 fluxo de nitrogênio ($100\text{cm}^3/\text{min}$) em 350°C por 16 horas e reduzidos então sob o monóxido de carbono ($200\text{cm}^3/\text{min}$) em 350°C por 2 horas. O sistema é pressurizado então até $3,1\text{MPa}$ (30barg) usando um regulador de pressão traseira. A 10 taxa de fluxo do monóxido de carbono é ajustada a $400\text{cm}^3/\text{min}$ (GHSV=2200) e o metanol é alimentado ao reator através de uma bomba (taxa+0.15ml/min). Os produtos líquidos e os reagentes não convertidos são coletados em uma armadilha de refrigeração, quando os produtos gasosos e 15 as alimentações sem reação forem amostrados à jusante por um cromatógrafo de gás em linha. A reação é amostrada com intervalos frequentes e os produtos líquidos analisados fora de linha usando-se cromatografia a gás. Usando o zeólito H-Ofretita (uma Relação molar sílica: alumina de 20 10) como o catalisador na carbonilação acima descrito do metanol, esperaria-se que as quantidades significativas de acetato de metila e de ácido acético estariam presentes nos produtos líquidos. Similarmente, se zeólito H-Gmelinita (uma Relação molar sílica: alumina de 8) foi empregada como 25 o catalisador na carbonilação acima descrito do metanol, esperar-se-ia que as quantidades significativas de acetato de metila e de ácido acético estariam consideradas nos produtos líquidos. Os zeólitos de ofretita e de gmelinita têm canais de anel de 8 membros entrecruzados com canais de 30 anel de 12 membros. Em comparação, esperar-se-ia que se o

zeólito H-ZSM-5 (Relação molar sílica: alumina de 23; canais de anel de 10 membros somente) ou zeólito H-Y (Relação molar sílica: alumina de 12; canais de anel de 12 membros somente) fossem empregados como o catalisador, apenas as quantidades de pequenas de ácido acético estariam presentes no produto líquido.

Todas as publicações e pedidos de patente mencionados neste relatório são incorporadas neste por referência como se cada publicação ou pedido de patente individual fosse indicada especificamente e individualmente para ser incorporado por referência.

Embora a invenção antecedente seja descrita com algum detalhe para a ilustração e em exemplo para finalidades de esclarecer a compreensão, será prontamente aparente àqueles de habilidade ordinária na arte à luz dos ensinamentos desta invenção que determinadas mudanças e modificações podem ser feitas na mesma sem se afastar do conceito inventivo ou do escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de ácido carboxílico alifático C₁-C₃ e/ou do éster correspondente **caracterizado** pelo fato de compreender a carbonilação do álcool C₁-C₃ alifático correspondente e/ou um derivado de éster ou de éter do mesmo com monóxido de carbono na presença de um catalisador que compreende um zeólito que tem pelo menos um canal de anel de 8 membros, o dito canal de anel de 8 membros sendo interconectado com um canal definido por um anel com número de membros superior ou igual a 8, o dito anel de 8 membros tendo um tamanho de janela pelo menos de 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Brønsted e que o zeólito tem uma relação molar sílica:X₂O₃ de pelo menos 5, onde X é selecionado dentre alumínio, boro, ferro, gálio e misturas dos mesmos com a condição que o zeólito não é mordenita ou ferrierita.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o ácido carboxílico C₁-C₃ é o ácido acético.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o éster do ácido carboxílico C₁-C₃ é o acetato de metila.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o álcool C₁-C₃ é metanol ou álcool etílico.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o álcool é metanol.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um éter é carbonilado.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6,

caracterizado pelo fato de que o éter é dimetil éter.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um éter é carbonilado em uma temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 250 °C.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um éter é carbonilado em uma temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 180 °C.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o éter é dimetil éter.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool ou derivado de éster do mesmo é carbonilado em uma temperatura de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 400 °C.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool ou derivado de éster do mesmo é carbonilado em uma temperatura de aproximadamente 275 °C a aproximadamente 350 °C.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o álcool é metanol e o derivado de éster é acetato de metila.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um leito fixo de catalisador.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um leito fluidizado de catalisador.

16. Processo contínuo caracterizado pelo fato de que é conforme a reivindicação 1.

17. Processo em batelada caracterizado pelo fato de que é conforme a reivindicação 1.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a alimentação contendo
5 monóxido de carbono compreende ainda hidrogênio.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a alimentação contendo monóxido de carbono compreende um gás de síntese.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
10 caracterizado pelo fato de que o derivado do álcool é éter C_1-C_3 e o processo é realizado sob condições substancialmente anídricas e o produto é o éster correspondente.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20,
15 caracterizado pelo fato de que o éter é dimetil éter e o processo é realizado sob condições substancialmente anídricas e o produto é acetato de metila.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que compreende ainda hidrólisar
20 o éster para produzir o ácido carboxílico correspondente.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a hidrólise do acetato de metila para produzir o ácido acético.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 22 ou 23,
25 caracterizado pelo fato de que a hidrólise é conduzida em um reator separado da reação de produção.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que a hidrólise é conduzida no mesmo reator que a reação de produção.

30 26. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que o catalisador zeólito é selecionado do grupo que consiste em um zeólito de estrutura do tipo OFF, CHA, ITE, GME, ETR, EON, e MFS.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 26,
5 caracterizado pelo fato de que o catalisador é selecionado do grupo que consiste em ofretita, gmelinita, ZSM-57 e ECR-18.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 27,
caracterizado pelo fato de que o zeólito é ofretita.

10 29. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo fato de que o catalisador consiste nos canais definidos unicamente por anéis de 8 membros.

30. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
15 caracterizado pelo fato de que o canal definido pelo anel de 8 membros se interconecta com pelo menos um canal definida por um anel com mais de 8 membros.

31. Processo, de acordo com a reivindicação 30,
caracterizado pelo fato de que pelo menos um canal definido por um anel com mais de 8 membros é definido por um anel
20 que tem de 10 ou 12 membros.

32. Processo, de acordo com a reivindicação 31,
caracterizado pelo fato de que pelo menos um canal definido por um anel com mais de 8 membros é definido por um anel que tem 12 membros.

25 33. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo fato de que o processo é realizado sob condições aquosas.

34. Processo, de acordo com a reivindicação 33,
caracterizado pelo fato de que a água é alimentada
30 separadamente ou juntamente ao álcool e/ou éster do mesmo.

35. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação sílica: X_2O_3 é inferior ou igual a 100.

5 36. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação sílica: X_2O_3 está na faixa de 7 a 40.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação sílica: X_2O_3 está na faixa de 10 a 30.

10 38. Processo, de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que X é selecionado de alumínio, gálio e misturas dos mesmos.

39. Processo, de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que X é alumínio.

15 40. Processo, de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que X é de alumínio e a relação sílica: Al_2O_3 é inferior ou igual a 100.

20 41. Processo, de acordo com a reivindicação 40 caracterizado pelo fato de que a relação sílica: Al_2O_3 está na faixa de 7 a 40.

42. Processo, de acordo com a reivindicação 40 caracterizado pelo fato de que a relação sílica: Al_2O_3 está na faixa de 10 a 30.

PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE ALCÓOIS ALIFÁTICOS E/OU DE
DERIVADOS REATIVOS DOS MESMOS.

Um produto que compreende um ácido carboxílico alifático C₁-C₃ ou o éster correspondente é produzido por
5 um processo que compreende a reação do álcool alifático C₁-C₃ ou um derivado reativo do mesmo com o monóxido de carbono na presença de um catalisador zeólito que tem um canal de anel de 8 membros que está interconectado com um canal definido por um anel com o número de membros superior
10 ou igual a 8, o anel de 8 membros tendo um tamanho de janela de pelo menos 2.5 Angstroms x pelo menos 3.6 Angstroms e pelo menos um sítio ácido de Brønsted e o zeólito tendo uma Relação sílica:X₂O₃ de pelo menos 5, onde X é selecionado dentre alumínio, boro, ferro, gálio e
15 misturas dos mesmos com a condição de que o zeólito não é nem mordenita nem ferrierita.