

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

(21) **PI0611385-0 A2**

(22) Data de Depósito: 03/05/2006
(43) Data da Publicação: 08/09/2010
(RPI 2070)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 67/37
C07C 69/14

(54) Título: **PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE ÉTERES DE ALQUILA**

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2005 US 11/123,581

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

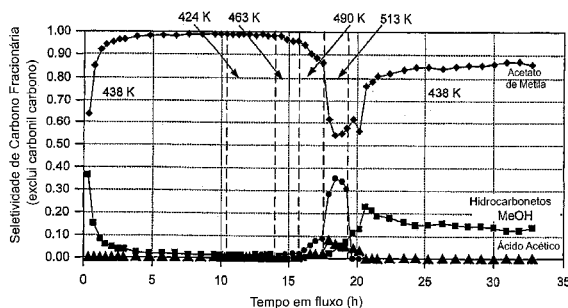
(72) Inventor(es): Aditya Bhan, David John Law, Enrique Iglesia, John Glenn Sunley, Patricia Cheung

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006017219 de 03/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/121778 de 16/11/2006

(57) Resumo: Um produto compreendendo um éster de alquila inferior de um ácido carboxílico alifático inferior é produzido por um processo compreendendo reagir um éter de alquila inferior com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita e/ou ferrierita, opcionalmente incluindo um metal de estrutura adicional tal como gálio, boro e/ou ferro, sob condições substancialmente anidrosas. Mais especificamente, acetato de metila é seletivamente produzido por reação de éter de dimetila com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita ou ferrierita, sob condições substancialmente anidrosas.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE ÉTERES DE ALQUILA**".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um processo melhorado para a produção de acetato de metila de éter de dimetila, e mais geralmente à produção de ésteres de alquila de ácidos carboxílicos alifáticos, pela carbonilação de éter de alquilas. Em outro aspecto, esta invenção refere-se à produção de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores primeiro produzindo-se um éster a partir de um éter de alquila inferior, seguido por hidrólise do éster ao ácido.

Um exemplo disto é a produção de ácido acético por carbonilação de éter de dimetila, para formar acetato de metila, seguido por hidrólise do éster para produzir ácido acético.

O processo industrial mais amplamente empregado para produção de ácido acético é a carbonilação de metanol, que é geralmente descrito nas patentes britânicas 1.185.453 e 1.277.242 e patente U.S. 3.689.533, por exemplo. Nesse tipo de processo, metanol é reagido com monóxido de carbono ou um gás contendo monóxido de carbono na presença de um catalisador contendo irídio ou ródio, na presença adicional de um promotor contendo halogênio (normalmente iodo). Embora amplamente empregado, todavia, estes processos requerem o uso de ligas resistentes à corrosão caras devido à presença de iodeto e resultam na produção de baixos níveis de subprodutos contendo iodo que são difíceis de remover do ácido acético por destilação convencional. Alguns sistemas de catalisador com base em não haleto foram investigados para esta reação, porém, nenhum foi comercializado, principalmente devido a questões com seletividade e vida de catalisador.

Acetato de metila é um composto importante industrialmente empregado em processos petroquímicos, particularmente como um alimento para a produção de anidrido acético e/ou ácido acético. Acetato de metila pode da mesma forma ser empregado para a produção de diacetato de etileno, um precursor para acetato de vinila e acetato de polivinila. Éter de dimetila pode ser facilmente produzido a partir de gás de síntese, e o custo de

sua produção pode ser mais baixo do que aquele do metanol.

Várias patentes descrevem processos em que metanol ou uma mistura de metanol e éter de dimetila são carbonilados na presença de um catalisador. Tipicamente, os produtos são uma mistura de ácido acético e acetato de metila, algumas vezes da mesma forma incluindo anidrido acético. Nessas patentes é descrito que uma das reações que podem ocorrer é a carbonilação de éter de dimetila para formar acetato de metila. Tipicamente, entretanto, éter de dimetila não é empregado como o único ou ainda como o componente primário do alimento, porém, como um componente menor em fluxos de metanol.

Por exemplo, German OLS 3.606.169 de BASF AG descreve carbonilação de uma mistura de metanol, acetato de metila e/ou éter de dimetila para produzir um produto contendo ácido acético, acetato de metila e/ou éter de dimetila na presença de um catalisador de zeólito contendo cobalto. Os zeólitos preferidos são aqueles do tipo pentasil de 10 anéis com tamanhos de poro intermediários entre aqueles do zeólito A de 8 anéis e aqueles dos zeólitos X e Y de 12 anéis.

Jones e outros, Patente U.S. 6.130.355, descrevem um processo para carbonilação de metanol e/ou éter de dimetila para produzir ácido acético empregando um catalisador composto de pelo menos um metal nobre do Grupo VIII, um composto halogenado como co-catalisador, e um sal de iodeto como estabilizador de catalisador. Outras patentes que descrevem processos para produção de ácido acético e/ou acetato de metila em que éter de dimetila pode estar presente no alimento em uma mistura com metanol incluem Patentes U.S. 6.353.132 e 6.355.837 e pedido publicado U.S. 2003 / 0054951, todos de Zoeller e outros. Patentes U.S. 5.189.203, 5.286.900 (ambas de Hansen e outros) e 5.728.871 (Joensen e outros) descrevem processos em que syngas é primeiro empregado para produzir metanol, que é em seguida combinado com éter de dimetila e a mistura carbonilada para produzir ácido acético como um produto principal.

Várias outras referências investigaram carbonilação de éter de dimetila como o componente principal ou único de um alimento empregando

vários catalisadores. Por exemplo, Jones e outros (Patente U.S. 5.763.654) descrevem um tal processo em que o catalisador é um catalisador de metal nobre do Grupo VIII, com um co-catalisador contendo haleto e iodeto de metila como um promotor. Água estava presente no reator, todavia de acordo com a descrição desta patente foi empregada em concentrações mais baixas do que típicas na técnica anterior. O produto principal foi ácido acético.

Wegman (Patente U.S. 5.218.140) experimentou principalmente com a carbonilação de metanol para produzir ácido acético empregando catalisadores de heteropoliácido. A patente contém um grupo de experiências em que o alimento foi éter de dimetila (Exemplos 28 - 33); entretanto, nessas experiências a conversão para acetato de metila foi relativamente baixa.

Sardesai e outros (Energy Sources 2002, 24 : 301) da mesma forma realizaram carbonilação de éter de dimetila com vários catalisadores de heteropoliácido, que produziram resultados que variaram amplamente em termos de conversão e seletividade ao acetato de metila. Bagno e outros (J. Org. Chem. 1990, 55 : 4284) conduziu uma tal reação com catalisadores assim chamados "superácidos" incluindo BF_3 e ácido tríflico, novamente com resultados variados para seletivamente metilar acetato.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em resumo, esta invenção compreende um processo para produzir um produto compreendendo um éster de alquila inferior a partir de um ácido carboxílico alifático inferior compreendendo reagir um éter de alquila inferior com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita e/ou ferrierita sob condições substancialmente anidrosas.

Mais especificamente, a invenção aqui compreende um processo para produzir acetato de metila por reação de éter de dimetila com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita e/ou ferrierita, sob condições substancialmente anidrosas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 descreve taxas de formação de acetato de metila empregando vários zeólitos como candidatos de catalisador para o processo

desta invenção.

A Figura 2 descreve a taxa de formação de ácido acético empregando um catalisador de zeólito de mordenita H para o processo desta invenção.

5 A Figura 3 descreve a taxa de formação de metanol empregando um catalisador de zeólito de mordenita H para o processo desta invenção.

A Figura 4 descreve a taxa de formação de hidrocarbonetos empregando um catalisador de zeólito de H-mordenita para o processo desta invenção.

10 A Figura 5 descreve seletividades de produto calculadas.

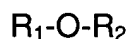
A Figura 6 descreve a taxa de formação de acetato de metila empregando catalisador de zeólito de H-mordenita na presença (e ausência) de hidrogênio na mistura de reagente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

15 Em resumo, esta invenção compreende um processo para produzir um produto compreendendo um éster de alquila inferior de um ácido carboxílico alifático inferior compreendendo reagir um éter de alquila inferior com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita ou ferrierita, sob condições substancialmente anidrosas.

20 Mais especificamente, a invenção aqui compreende um processo para produzir acetato de metila por reação de éter de dimetila com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita ou ferrierita, sob condições substancialmente anidrosas.

Um componente do alimento para o processo compreende (principalmente) um éter de alquila inferior, isto é, um composto tendo a fórmula



em que R_1 e R_2 são independentemente grupos de C_1 - C_6 alquila ou $R_1 + R_2$ juntos formam um grupo de C_2 - C_6 alquilenos. O número total de átomos de carbono em grupos R_1 e R_2 , se R_1 e R_2 forem grupos de alquila, forem de 2 a 12, preferivelmente de 2 a 8, preferivelmente de 2 a 6. Preferivelmente, R_1 e R_2 são grupos de alquila de cadeia linear, mais preferivelmente grupos de alquila de cadeia linear tendo de 1 a 3 átomos de carbono cada. Se $R_1 + R_2$

formam um grupo de alquilenos (isto é, o éter é um éter cíclico), o número total de átomos de carbono é preferivelmente de 2 a 4.

A reação total pode ser descrita como



5 O termo "alquila" quando aqui empregado significa uma cadeia linear ou ramificada, ou grupo alifático saturado cíclico, ou uma combinação destes, que tem o número de átomos de carbono designado (isto é, C₃ significa três átomos de carbono). Exemplos de grupos de alquila acíclicos incluem grupos tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, t-butila, isobutila, sec-butila, e os vários isômeros de pentila e hexila. Exemplos de grupos de alquila cíclicos incluem ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, e ciclohexila. Combinações de grupos de alquila cíclicos e acíclicos incluem, por exemplo, ciclopropilametila, ciclobutilametila, ciclopropiletila, etc.

15 O termo "alquilenos" quando aqui empregado refere-se a porções alifáticas saturadas que podem formar duas únicas ligações com outras porções. Este grupo inclui, por exemplo, metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂CH₂-) e hexileno [(-CH₂-)₆]. Enquanto grupos de alquilenos podem ser grupos de cadeia linear ou ramificada, grupos de alquilenos de cadeia linear são preferidos para uso nos processos desta invenção.

20 Se o éter for um éter simétrico, por exemplo, éter de dimetila, o produto principal será o éster de alquila correspondente de um ácido alifático (neste caso, acetato de metila). Se o éter for assimétrico, o produto compreenderá um ou ambos dos dois ésteres de ácido carboxílico possíveis, dependendo de qual das duas ligações de C-O são clivadas na reação. Por exemplo, se o alimento for éter de metil etila (R₁ = metila; R₂ = etila), em seguida o produto compreenderá acetato de etila e/ou propionato de metila.

25 Um segundo componente do processo é um alimento compreendendo monóxido de carbono. O alimento pode compreender monóxido de carbono substancialmente puro (CO), por exemplo, monóxido de carbono tipicamente fornecido por fornecedores de gases industriais, ou o alimento pode conter impurezas que não interferem com a conversão do éter de alquila ao éster desejado, tal como hidrogênio, nitrogênio, hélio, argônio, metano

e/ou dióxido de carbono. Por exemplo, o alimento pode compreender CO que é tipicamente feito comercialmente removendo-se hidrogênio do gás de síntese por meio de uma separação criogênica e/ou uso de uma membrana.

O alimento de monóxido de carbono pode conter quantidades substanciais de hidrogênio. Por exemplo, o alimento pode ser o que é geralmente conhecido como gás de síntese, isto é, quaisquer dentre várias misturas gasosas que são empregadas para sintetizar uma variedade de compostos orgânicos ou inorgânicos, e particularmente para síntese de amônia. Gás de síntese tipicamente resulta da reação de substâncias ricas em carbono com vapor (em um processo conhecido como reformação de vapor) ou com vapor e oxigênio (um processo de oxidação parcial). Estes gases contêm principalmente monóxido de carbono e hidrogênio, e pode da mesma forma conter quantidades menores de dióxido de carbono e nitrogênio. A capacidade de empregar gás de síntese fornece outra vantagem sobre os processos para produzir ácido acético de metanol, isto é, a opção de empregar um alimento de monóxido de carbono menos caro. Em processos de metanol-a- ácido acético, a inclusão de hidrogênio no alimento pode resultar na produção de subprodutos de hidrogenação não desejados; desta maneira o alimento deve ser monóxido de carbono de alta pureza.

O catalisador é composto de mordenita ou ferrierita, ou misturas ou combinações dos dois, por si próprios (isto é, na forma de ácido, geralmente referido como H-mordenita e H-ferrierita), ou opcionalmente troca iônica ou carregado com um ou mais metais tal como cobre, níquel, irídio, ródio, platina, paládio, ou cobalto. Catalisadores de mordenita podem, além de átomos de alumínio e silicone, conter outros elementos na estrutura de zeólito, particularmente gálio e/ou ferro. Catalisadores de ferrierita podem, além de átomos de alumínio e silicone, conter outros elementos na estrutura do zeólito, particularmente boro, gálio e/ou ferro. Elementos modificadores de estrutura para ambos tipos de catalisadores podem ser introduzidos à estrutura por quaisquer meios convencionais. Onde um elemento modificador de estrutura é empregado em um catalisador de mordenita ou ferrierita, o catalisador adequadamente tem uma relação de sílica para o óxido do elemento

modificador de estrutura que seria de cerca de 10 : 1 a cerca de 100 : 1. A incorporação de átomo T onde T é B, Ga ou Fe em zeólitos da estrutura de ferrierita é descrita em Melian-Cabrera e outros, *Catalysis Today* 110 (2005) 255-263; Shawki e outros, EP (Pedido) 234.766 (1987), Sulikowski e outros, J. Chem. Soc, Chem. Comm., 1289 (1989); Borade e outros, J Chem. Soc, Chem.Comm., 2267 (1996); Jacob e outros, *Zeolites* 430 (1993) Vol. 13. A incorporação de átomo T em zeólitos da estrutura de mordenita onde o átomo T é Ga ou Fe é descrita em Smith, WO 05/085162.

Mordenita (geralmente disponível como Na-mordenita, NH₄-mordenita ou H-mordenita) é um membro da classe do zeólito de aluminossilicato de minerais. A fórmula de mordenita em sua forma de Na é normalmente determinada como Na(AlSi₅O₁₂).3H₂O ou (Na₂,Ca,K₂)Al₂Si₁₀O₂₄.7H₂O. Está disponível a partir de várias fontes comerciais de tais materiais. Ferrierita é outro membro da classe do zeólito de aluminossilicato de minerais, da mesma forma disponível nas formas Na-, NH₄- e H-. Na forma de Na sua fórmula é geralmente determinada como Na_{0,8}K_{0,2}MgSi₁₅Al₃O₃₆.9H₂O ou (Mg,Na₂,K₂,Ca)₃₋₅Mg[Al₅₋₇Si_{27,5-31}O₇₂].18H₂O. Também, está disponível a partir de várias fontes comerciais. A informação adicional sobre estes materiais pode ser encontrada no site da web de International Zeolite Association, www.iza-online.org.

Porque a reação será conduzida substancialmente na ausência de água, o catalisador deve ser secado antes de começar a operação, por exemplo, preaquecendo a 400 - 500°C.

Em geral, o processo é conduzido em temperaturas a ou abaixo de cerca de 250°C, isto é, em temperaturas de cerca de 100 a cerca de 250 °C, preferivelmente de cerca de 150 a cerca de 180°C. Uma característica do processo é que, surpreendentemente, a carbonilação de éter de dimetila (DME) em acetato de metila empregando zeólito de mordenita com base em catalisadores e na ausência substancial de água pode ser realizada com seletividades muito altas em temperaturas significativamente abaixo daquelas citadas na técnica anterior para carbonilação de metanol. Adicionalmente, sob estas condições a mordenita é essencialmente inativa para a carboni-

lação de metanol. Temperaturas de reação são mantidas dentro da faixa acima da mesma forma para minimizar a desidratação de qualquer metanol que pode estar presente para formar hidrocarbonetos e água, porque a presença de água inibe fortemente a carbonilação de éter de dimetila em acetato de metila.

Pressões de operação típicas são de cerca de 0,1 mPa (1 bar) a cerca de 10 mPa (100 bar), preferivelmente com pressões de monóxido de carbono maiores do que 1 mPa (10 bar) e pressões de éter de dimetila abaixo de 0,5 mPa (5 bar).

O processo é conduzido sob condições substancialmente anidrosas, isto é, na ausência substancial de água. Foi constatada que a água inibe a carbonilação de éter de dimetila para formar acetato de metila. Isto é em comparação aos processos da técnica anterior em que éter de dimetila foi um co-alimento, e em que água foi da mesma forma alimentada para a reação. Água é, desse modo, mantida tão baixa quanto possível, a fim de permitir a reação desejada proceder melhor. Para realizar isto, o éter, e reagentes de monóxido de carbono e o catalisador são preferivelmente secados antes da introdução no processo.

O processo pode ser conduzido como um processo contínuo ou em batelada, com processos contínuos tipicamente preferidos. Essencialmente, o processo é uma operação em fase de gás, com reagentes sendo introduzidos na fase líquida ou gasosa e produtos retirados como gases. Quando desejado, os produtos de reação podem ser subsequenteemente resfriados e condensados. O catalisador pode ser empregado quando conveniente, em um leito fixo ou um leito fluidizado. Operando-se o processo, materiais de partida não reagidos podem ser recuperados e reciclados para o reator. O produto acetato de metila pode ser recuperado e vendido como tal, ou pode ser estimulado para outras unidades de processo químico quando desejado. Se desejado, o produto de reação total pode ser enviado a uma unidade de processo químico para conversão do acetato de metila e opcionalmente outros componentes para outros produtos úteis.

Em uma modalidade preferida da invenção, o acetato de metila é

recuperado a partir dos produtos de reação e contatados com água para formar ácido acético por meio de reações de hidrólise. Alternativamente, o produto total pode ser passado para uma etapa de hidrólise, e ácido acético separado depois disso. A etapa de hidrólise pode ser realizada na presença
5 de um catalisador de ácido, e pode tomar a forma de um processo de destilação reativo, bem conhecido na técnica.

Depois da separação, álcoois produzidos no reator de hidrólise podem ser enviados a um reator de desidratação para produzir um éter, que pode ser separado de água e reciclado para a unidade de carbonilação como alimento fresco para o reator de carbonilação.
10

Em outra modalidade, a hidrólise do produto de éster em álcool e ácido carboxílico é realizada injetando-se água em um ou mais pontos no leito de catalisador, logo que uma quantidade significativa de éster foi produzida por carbonilação. A injeção de água desta maneira essencialmente interrompe a conversão de éter de dimetila em acetato de metila, e remove a
15 exigência para um reator de hidrólise separado. O catalisador de mordenita ou ferrierita, desse modo, pode da mesma forma funcionar como o catalisador de ácido para a hidrólise do produto de éster para produzir um ácido carboxílico. Se o reator for um reator de leito fluidizado, com a mistura anterior, em seguida, o reator e catalisador terão que ser secado completamente antes deles serem novamente empregados para o processo principal. Por
20 outro lado, o reator é um reator tubular, com introdução organizada de água a jusante da zona de reação principal, tal secagem não deve ser necessária.

Empregando-se um catalisador de mordenita, conversões podem ser até 100%, preferivelmente de cerca de 10% a cerca de 100%, dependendo da velocidade do espaço e pressões de reagente empregadas.
25

A seletividade para acetato de metila mostrou ser constante, em valores maiores do que 99% a 165°C durante mais de 10 horas. A 190°C, as seletividades para acetato de metila são inicialmente 96%, porém diminuíram com tempo na corrente. Tais resultados são inesperados com o uso de
30 mordenita, e manutenção de um ambiente substancialmente anidroso, como indica a técnica anterior que mordenita tipicamente deve ser empregada pa-

ra a conversão de metanol em ácido acético em temperaturas substancialmente mais altas do que 250°C. Tais temperaturas da mesma forma podem levar à desativação de carbonilação de metanol devido à formação de hidrocarbonetos, que podem bloquear os poros de catalisador e/ou sítios ativos.

- 5 Além disso, como será visto nos Exemplos, experiências com outros zeólitos sob condições similares não mostram a conversão desejada e/ou seletividade como mordenita e ferrierita.

- Além disso, quando comparado a processos da técnica anterior, há relativamente pouco produto gasolina e/ou outros hidrocarbonetos mais altos. Frequentemente, quando metanol for empregado como um alimento, há uma reação assim chamada "MTG" (metanol-a-gasolina) que produz um nível alto indesejável de tais hidrocarbonetos. A formação de metanol pode ocorrer nos estágios precoces da reação; entretanto, esta pode ser minimizada pré-tratando-se o leito de catalisador com éter de dimetila em temperaturas de reação típicas.

Os seguintes exemplos são apresentados como ilustrativos da invenção. Entretanto, eles não estão destinados a limitar o escopo desta invenção.

Procedimentos gerais

20 1) Preparação de Catalisador

Catalisadores foram comercialmente obtidos na forma de amônio ou de ácido e pré-tratados fluindo-se em ar seco a 773 K durante 3 horas.

Catalisador	Fonte	Si/Al
H-MOR (mordenita)	Zeolyst International	10
H-MOR (mordenita)	Zeolyst International	45
H-FER (ferrierita)	Zeolyst International	34
H-ZSM5	Al-Si Penta Zeolithe GmbH	12,5
H-Y	Engelhard Corporation	3
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ amorfo	Sigma-Aldrich	6

2) Reação de Carbonilação de Éter de Dimetila

- 25 Reações de carbonilação de éter de dimetila foram realizadas em um microrreator de aço inoxidável de leito fixo empregando-se 0,15 - 0,5

g de catalisador. Catalisadores foram ativados a 773 K fluindo-se em ar seco durante 2 horas, resfriados em temperaturas de reação (150 - 240°C), estimulado-se com fluxo de hélio seco e pressurizados em 10 bar antes de introduzir os reagentes. A mistura de reagente consistiu em 20 kPa de éter de dimetila, 930 kPa de monóxido de carbono, e 50 kPa de argônio, o último como um padrão interno (1 bar = 101 kPa). Todo pré-tratamento e correntes de reagente foram secados passando-se através de um leito de hidreto de cálcio (0,5 g, Aldrich) colocado imediatamente antes do reator. Linhas traçadas por calor (200 - 250°C) foram empregadas para transferir os reagentes e produtos para uma cromatografia de gás em linha (Agilent 6890) equipada com detectores de condutividade térmica e ionização de chama com siloxano de metila e colunas de Porapak® Q, respectivamente.

3) Reação de Carbonilação de Éter de Dimetila com Gás de Síntese

Experiências de adição de hidrogênio foram realizadas no reator de fluxo descrito acima. A mistura de reagente consistiu em 10 kPa de éter de dimetila, 465 kPa de monóxido de carbono, 25 kPa de argônio, e 500 kPa de hélio ou hidrogênio. Hélio, um diluente não reativo, foi substituído por hidrogênio depois que o sistema de catalisador alcançou o estado estável.

Experiências foram conduzidas empregando o procedimento descrito acima para carbonilação de éter de dimetila em sete catalisadores na faixa de temperatura de 148 - 335 ° C, com a maioria das experiências sendo administradas a 150 - 240°C, e 9,3 bar de monóxido de carbono. Catalisadores incluíram mordenita (H-MOR; Si/Al = 10 e Si/Al = 45), zeólito MFI (H-ZSM5; Si/Al = 12), Y faujasita (H-Y; Si/Al = 3) ferrierita (H-FER; Si/Al = 34), e alumina de sílica amorfa (Si/Al = 6). Condições experimentais foram: 10 bar de pressão total, fluxo total = 100 cm³ (STP)/min, alimentação de 2% de DME / 5% de Ar / 93% de CO (passado em 0,5 g de CaH₂ leito secante em pré-reator em temperatura ambiente), enquanto aumentando a temperatura em etapas entre 144 e 335 °C.

Estas experiências demonstram que mordenita e ferrierita são muito superiores a outros candidatos de zeólito para carbonilação de éter de dimetila. Taxas de formação de acetato de metila são mostradas na Figura

1. Sob as condições de reação, taxas em $\sim 165^{\circ}\text{C}$ (normalizadas por Al) em H-MOR foram quase 50 vezes maiores do que aquelas em H-ZSM5 e mais do que 150 vezes maiores do que aquelas em H-Y. Nenhuma desativação foi observada em quaisquer dos três zeólitos em temperaturas entre 150 e 190°C. Em temperaturas mais altas ($\geq 488\text{ K}$), taxas de acetato de metila diminuíram com tempo na corrente, aparentemente como um resultado da formação significativa de resíduos não reativos grandes. Isto, se suficientemente extenso, pode impedir os catalisadores de retornar às suas taxas de carbonilação iniciais quando testados novamente em temperaturas mais baixas (165-185 °C).

Em H-Y em temperaturas $\geq 488\text{ K}$, o efluente de reator continha uma ampla faixa de hidrocarbonetos incluindo vários daqueles sobrepostos com acetato de metila e metanol no cromatograma de gás. Portanto, nestas temperaturas, as taxas de formação de metanol o acetato de metila relatados em H-Y podem ser um pouco maiores do que suas verdadeiras taxas de formação.

As Figuras 2 e 3 mostram taxas de formação de metanol e ácido acético em H-MOR. Ácido acético forma-se por meio de hidrólise de acetato de metila ou carbonilação de metanol em temperaturas $\geq 490\text{ K}$ em H-MOR. Metanol não pode se formar a partir de éter de dimetila na ausência de água, que pode ser formado, entretanto, como um subproduto de reações de MTG (metano-a-gasolina). As taxas de formação de metanol iniciais refletem reações de água residual ou de água formada a partir de grupos de hidroxila permanecendo em zeólitos depois do pré-tratamento de catalisador (seca-gem) a 500°C . Portanto, quando taxas de metanol em estado estável detectáveis são observadas acima de 463 K , hidrocarbonetos estão presumivelmente sendo formados, mesmo se eles não são detectados no efluente por cromatografia de gás. As taxas de formação de hidrocarboneto (calculadas como o éter de dimetila convertido em produtos diferentes de acetato de metila, ácido acético, ou metanol) em H-MOR são mostradas na Figura 4. Nenhum ácido acético foi observado nos outros zeólitos. Seletividades de produto são mostradas na Figura 5.

H-MOR com baixo teor de alumínio (Si / Al = 45) e alumina de sílica amorfa (Si / Al = 6) foi da mesma forma testado em uma ampla faixa de temperaturas (160 - 335°C).

5 Taxas de carbonilação (por Al) em H-MOR com baixo teor de alumínio foram uma ordem de magnitude menor do que aquelas relatadas para o H-MOR com alto teor de alumínio (Si / Al = 10). A atividade de carbonilação mais baixa (por Al) não é completamente inesperada para este material porque mostra taxas de formação de hidrocarboneto mais altas. Reações de metanol (e DME)-a-hidrocarboneto formam água em quantidades este-
10 quiométricas; nossos estudos mostraram a necessidade de condições anidrosas para atividade de carbonilação. Um ambiente seco não é possível na presença de reações concorrente que formam hidrocarbonetos.

Sílica-alumina amorfa (área de superfície = 440 m²/g) da mesma forma foi testada, para comparação. Começou a mostrar atividade de carbonilação leve a 259°C. Taxas de carbonilação neste material são 3 - 4 ordens
15 de magnitude menores do que em H-MOR (Si / Al = 10) nesta temperatura.

Um resumo dos testes descritos acima é apresentado abaixo na Tabela 1.

20 Tabela 1. Formação de produto de estado estável e seletividade de acetil carbono.

Estudos com gás de síntese

H-Mordenita foi avaliada quanto à carbonilação de éter de dimetila na presença de hidrogênio. Taxas de carbonilação são essencialmente não afetadas pela presença de hidrogênio como uma metade da carga de
25 alimentação de reagente total (Figura 6). Gás de síntese de várias relações de hidrogênio:monóxido de carbono pode ser utilizado sem afetar taxas de carbonilação de éter de dimetila.

Incorporação de metais de estrutura

30 GaAl(Si)NH₄-mordenita (SiO₂/Ga₂O₃ ~ 39,2 e SiO₂/Al₂O₃ ~ 19,4) foi convertido a partir da forma de amônio e testado quanto a carbonilação de DME sob as seguintes condições. A amostra foi tratada fluindo-se em ar seco (3,33 cm³s⁻¹) em 773 K (0,0167 K s⁻¹) durante 3 horas para convertê-

la da forma NH_4^+ para a forma H^+ . Taxas de carbonilação de DME foram medidas em um reator de aço inoxidável de leito empacotado (8,1 mm ID, 9,5 mm OD) mantido dentro de um forno aquecido resistivamente de três zonas. A amostra de catalisador (0,5 g, 185 - 250 mm de diâmetro de partícula) foi tratada fluindo-se em ar seco ($\sim 1,67 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$, grau zero, Praxair) durante 3 horas em 773 K ($0,0167 \text{ K s}^{-1}$) antes do resfriamento fluindo-se em He ($\sim 3,33 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$, UHP Praxair) em temperatura de reação (438 K) e uma mistura de 2% de DME/5% de Ar/93% de CO (99,5% de DME, Praxair; UHP Ar/CO, Praxair) foi em seguida alimentada.

Os resultados catalíticos foram comparados a H-mordenita (H-MOR) (fornecedor - Zeolyst) testada sob as mesmas condições, Tabela 1.

Tabela 1: Comparação de amostras α de (GaAl/Si)H-mordenita e (Al/Si)H-mordenita

	(GaAl/Si)H-mordenita	H-mordenita (Zeolyst, Si/Al=10)
Taxa [mols/g-atom Al/h]	0,54	0,9
Rendimento de espaço tempo [g-MeOAc/g-zeólito/h]	0,061	0,103

α 930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar; 438 K

Relação de Al-Si

Uma série de ciclos foi realizada empregando-se catalisadores com várias relações de Al:Si. A tabela 2 contém uma lista de amostras de H-MOR e taxas correspondentes [mol/g-átomo Al/h] e rendimentos de espaço tempo [g MeOAc / kg zeólito / h]. Tipicamente, 0,5g de amostra foi empregado em 438 K com pressões totais de 10 Atm (20 kPa de DME, 50 kPa de Ar, 930 kPa de CO) e um fluxo de $1,67 \text{ cm}^3/\text{s}$. Estes mostraram algumas taxas bastante boas em termos de $\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Os resultados mostraram que a produtividade por massa de catalisador (e presumivelmente volume) pode ser aumentada mudando-se a relação de Si para Al.

Tabela 2: Taxas de Carbonilação de DME e Rendimentos de Espaço Tempo como uma função de teor de Al em H-MOR

Amostra	Taxa [mol/g-atom Al/h]	Rendimento de espaço tempo [g Me-OAc/kg zeólito/h]
H-MOR (Zeolyst, Si/Al = 9,8)	0,9	102,7
H-MOR (Tosoh, BP Chemicals, Si/Al = 8,9)	0,74	92,1
H-MOR (Zeolyst, BP Chemicals, Si/Al = 9,5)	0,94	110,4
H-MOR (Sud-Chemie, BP Chemicals, Si/Al = 10,1)	0,5	55,5
H-MOR (Zeolyst, Si/Al = 6,5)	0,99	162,8
H-MOR (Zeolyst, Si/Al = 44,5)	0,08	2,1

Condições: 930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar; 438 K; $3,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- 5 Todas as publicações e pedidos de patente citados neste relatório estão incorporados aqui por referência como se cada publicação individual ou pedido de patente especificamente e individualmente fosse indicado estar incorporado por referência.

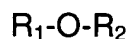
- 10 Embora a invenção anterior tenha sido descrita em algum detalhe por meio de ilustração e exemplo para propósitos de clareza de entendimento, ficará facilmente evidente para aqueles de experiência ordinária na técnica levando em consideração os ensinamentos desta invenção que certas mudanças e modificações podem ser feitas a essa sem afastar-se do espírito ou escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir um produto compreendendo um éster de alquila inferior de um ácido carboxílico alifático inferior tendo a fórmula



5 compreendendo reagir um éter de alquila inferior tendo a fórmula



em que R_1 e R_2 são independentemente grupos de C_1-C_6 alquila, fornecendo aquele número total de átomos de carbono em grupos R_1 e R_2 é de 2 a 12, ou R_1 e R_2 juntos formam um grupo de C_2-C_6 alquilenos, com um alimento
10 contendo monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita e/ou ferrierita, sob condições substancialmente anidrosas.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o éster é acetato de metila e o éter é éter de dimetila.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador é H-mordenita.
15

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de 250°C.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura é de cerca de 150°C a cerca de 180°C.

20 6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador compreende um leito fixo de catalisador.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador compreende um leito fluidizado de catalisador.

8. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 1.

25 9. Processo em batelada de acordo com a reivindicação 1.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o alimento contendo monóxido de carbono também compreende hidrogênio.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, em que o alimento contendo monóxido de carbono compreende um gás de síntese.

30 12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, também compreendendo hidrolisar o éster para produzir o ácido de carboxílico correspondente.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 2, compreendendo também hidrolisar o acetato de metila para produzir ácido acético.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, em que a hidrólise é conduzida em um reator separado da reação de produção de éster.
5

15. Processo, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, em que a hidrólise é conduzida no mesmo reator como a reação de produção de éster.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1 em que R_1 e R_2 são grupos de C_1 - C_6 alquila.

10 17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que R_1 e R_2 são grupos de C_1 - C_6 alquila de cadeia linear.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que R_1 e R_2 são grupos de alquila de cadeia linear tendo de 1 a 3 carbonos cada.

15 19. Processo, de acordo com a reivindicação 16, em que os grupos de alquila contêm um total de 2 a 8 átomos de carbono.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, em que os grupos de alquila são grupos de alquila de cadeia linear.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 16, em que os grupos de alquila contêm um total de 2 a 6 átomos de carbono.

20 22. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que R_1 e R_2 juntos formam um grupo de C_2 - C_6 alquilenos.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que R_1 e R_2 juntos formam um grupo de C_2 - C_6 alquilenos de cadeia linear.

25 24. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que R_1 e R_2 juntos formam um grupo de C_2 - C_4 alquilenos.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador contém um ou mais metais de estrutura adicional.

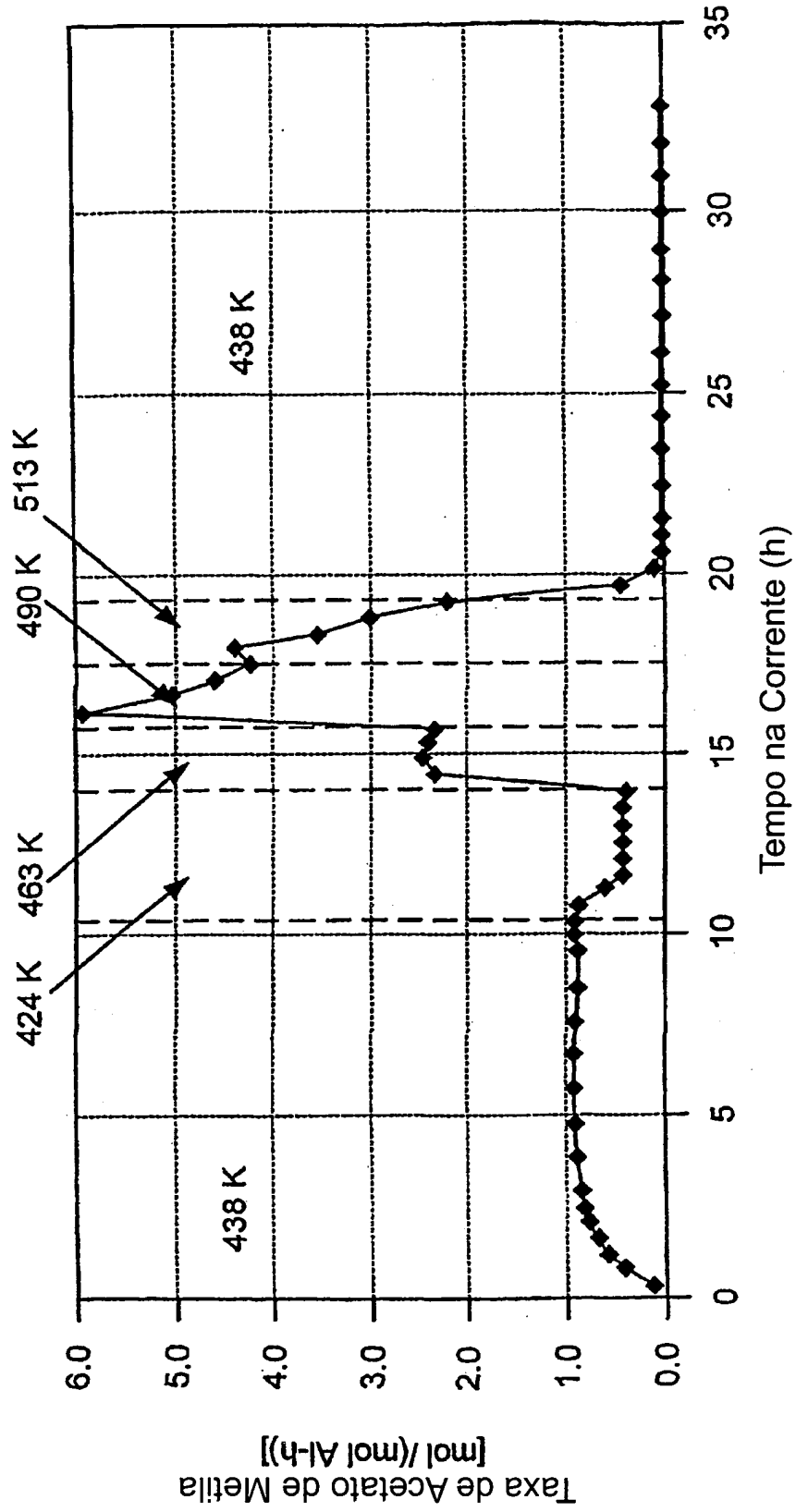
26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, em que os metais de estrutura são selecionados a partir de gálio, boro e ferro.

30 27. Processo, de acordo com a reivindicação 25, em que o metal de estrutura é gálio.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 25, em que o cata-

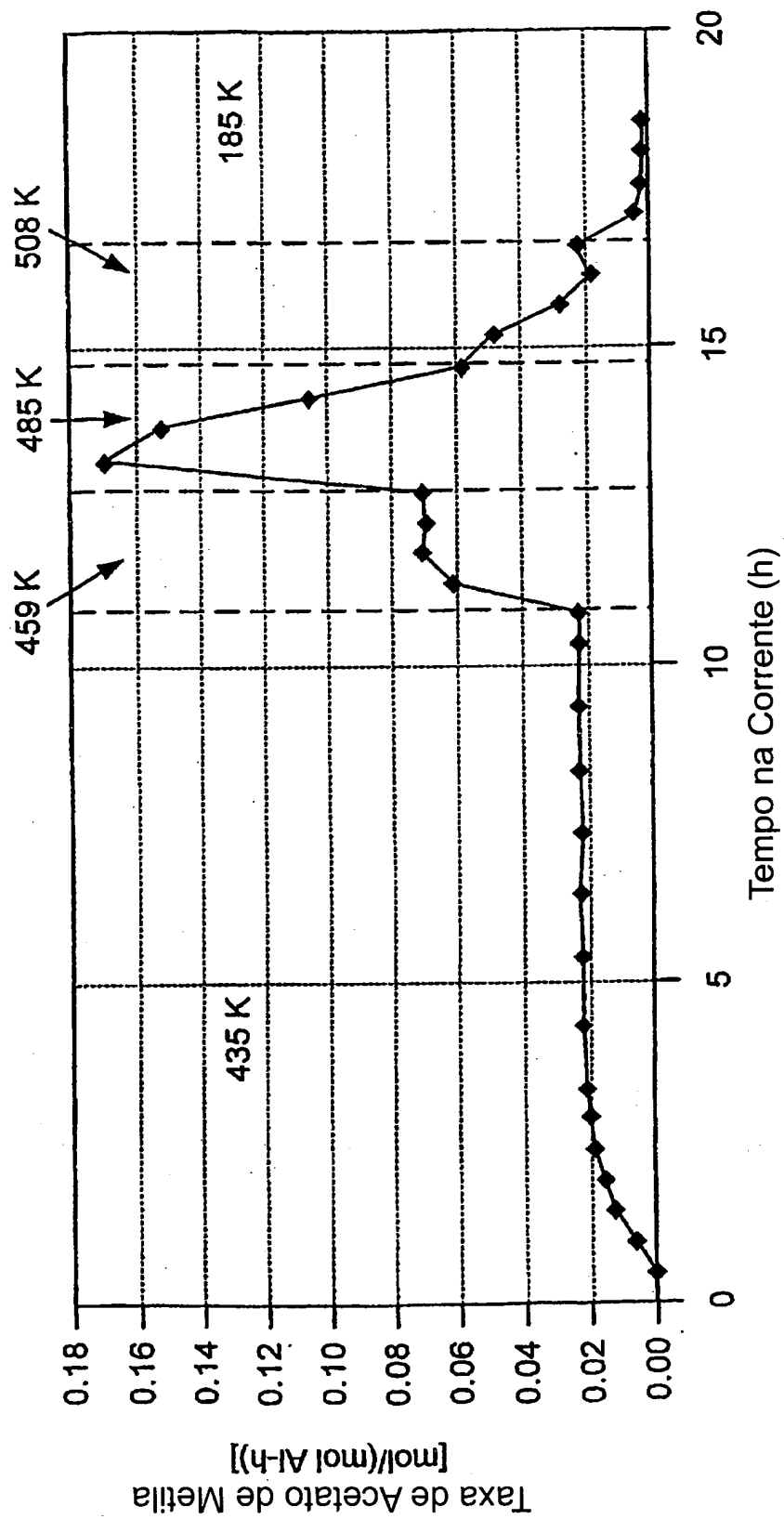
lisador compreende mordenita e o metal de estrutura é selecionado a partir gálio e/ou boro.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 25, em que o catalisador compreende ferrierita e o metal de estrutura é selecionado a partir de gálio, boro e/ou ferro.
- 5



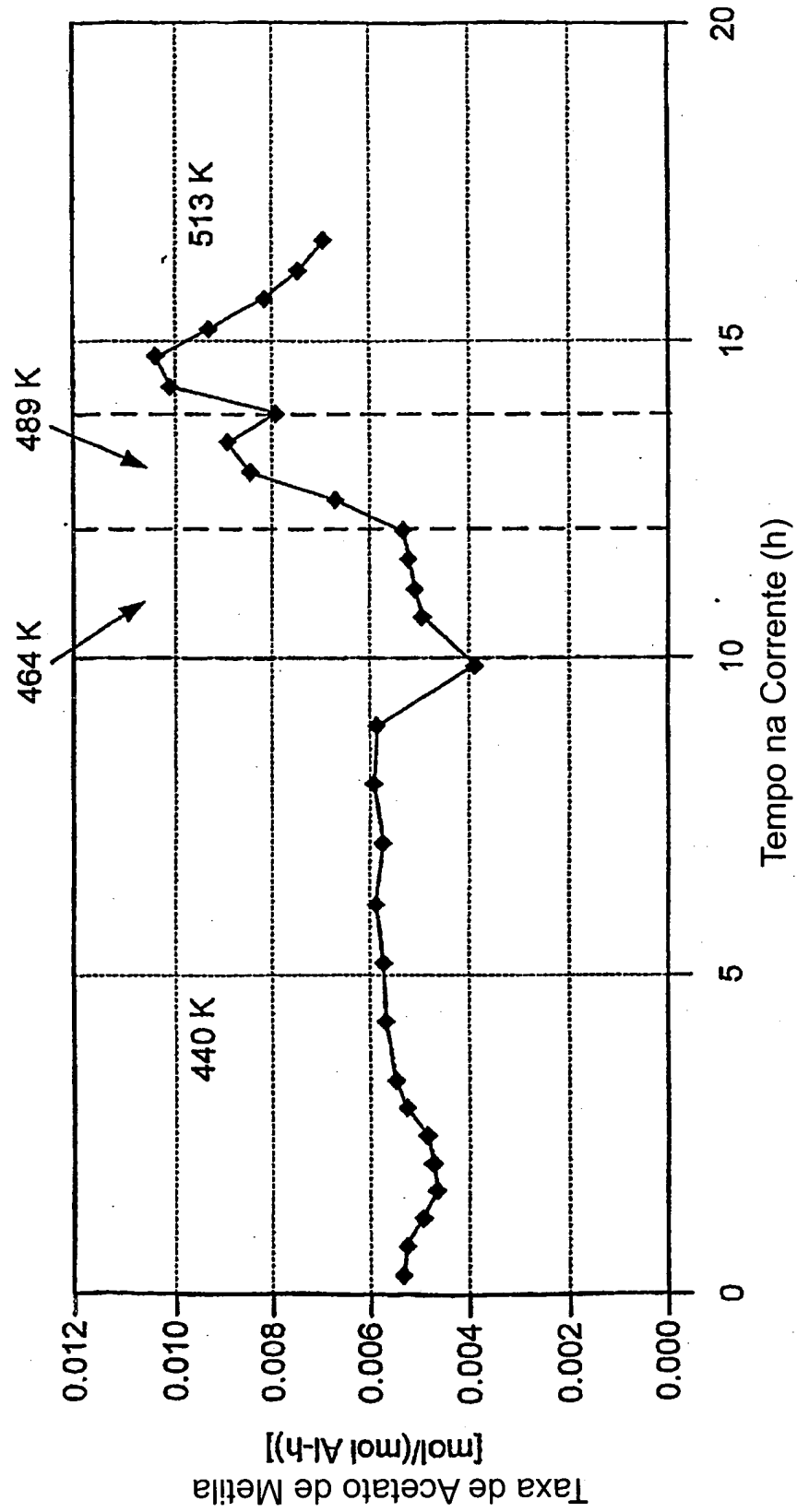
032705: 930 kPa CO, 20 kPa DME, 50 kPa Ar,
0.425 g HM OR (desidratado) 100 cc/minuto fluxo total

FIG. 1 [a]



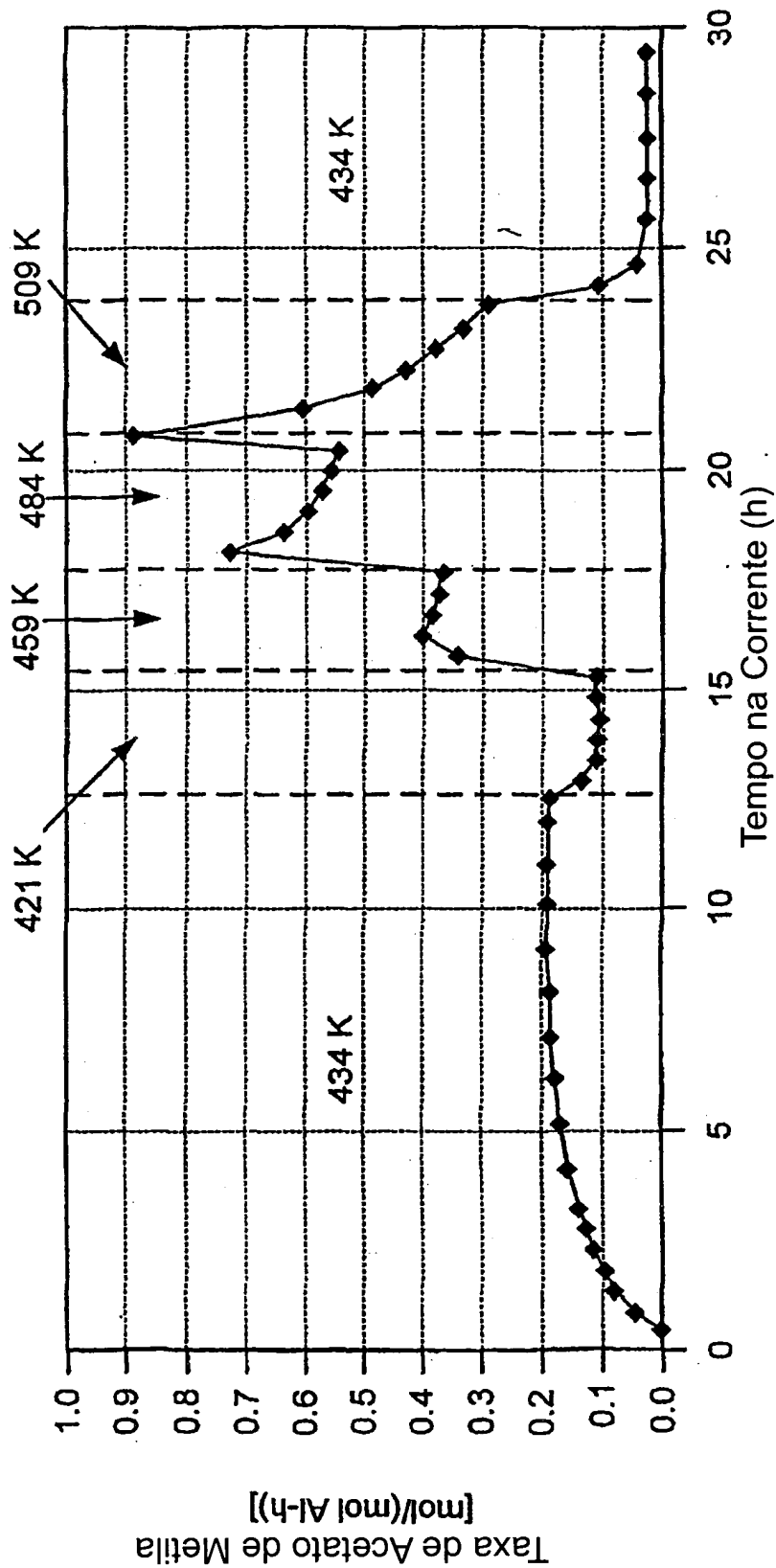
032905: 930 kPa CO, 20 kPa DME, 50 kPa Ar,
0.2974 g HZSM 5 (desidratado) Si/Al2 = 25, 100 cc/ minuto fluxo total

FIG. 1 [b]



033105: 930 kPa CO, 20 kPa DME, 50 kPa Ar,
0.1528 g HY (desidratado) $\text{Si}/\text{Al}_2 = 6,100$ cc/ minuto fluxo total

FIG. 1 [c]



040205: 930 kPa CO, 20 kPa DME, 50 kPa Ar,
0.4463 g HY (desidratado) Si/Al₂ = 67, 100 cc/ minuto fluxo total

FIG. 1 [d]

Taxas de formação de acetato de metila em a) H-MOR (Si/Al = 10), b) H-ZSM5 (Si / Al = 12, c) H - Y (Si/Al = 3) e d) H-FER (Si/Al = 34 [930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar]

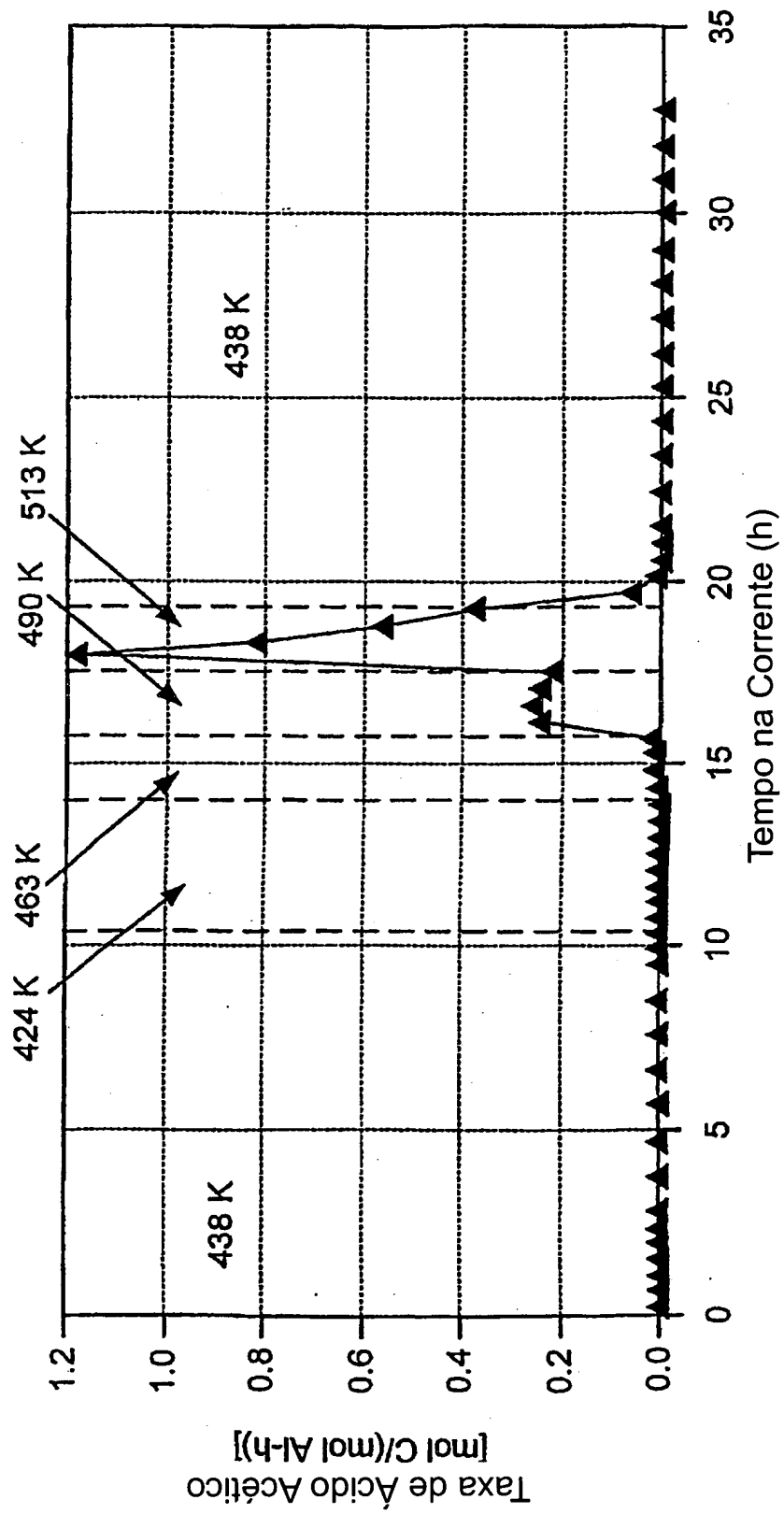


FIG. 2

Taxas de formação de ácido acético em H-MOR ($\text{Si/Al} = 10$) [930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar]

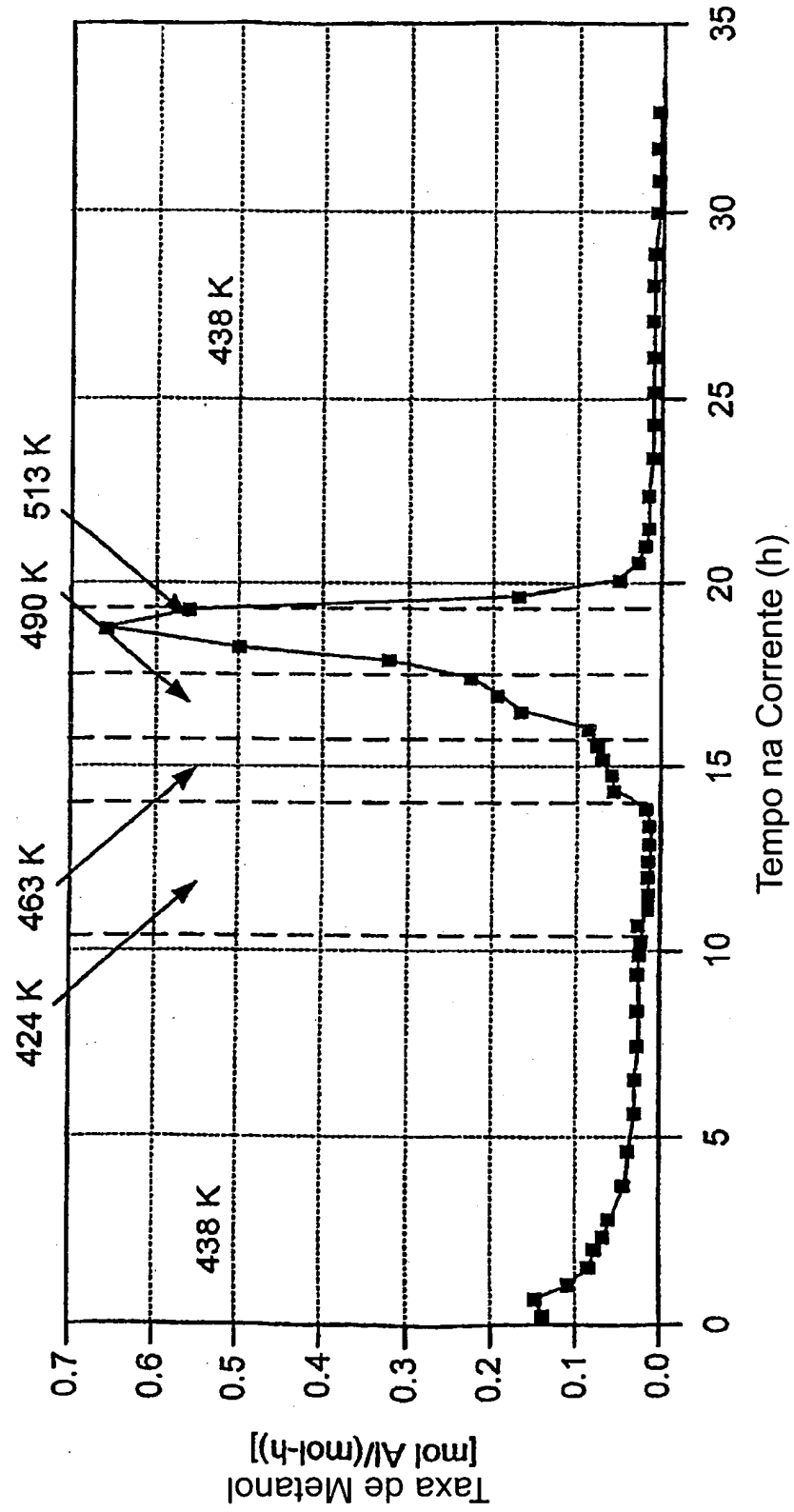
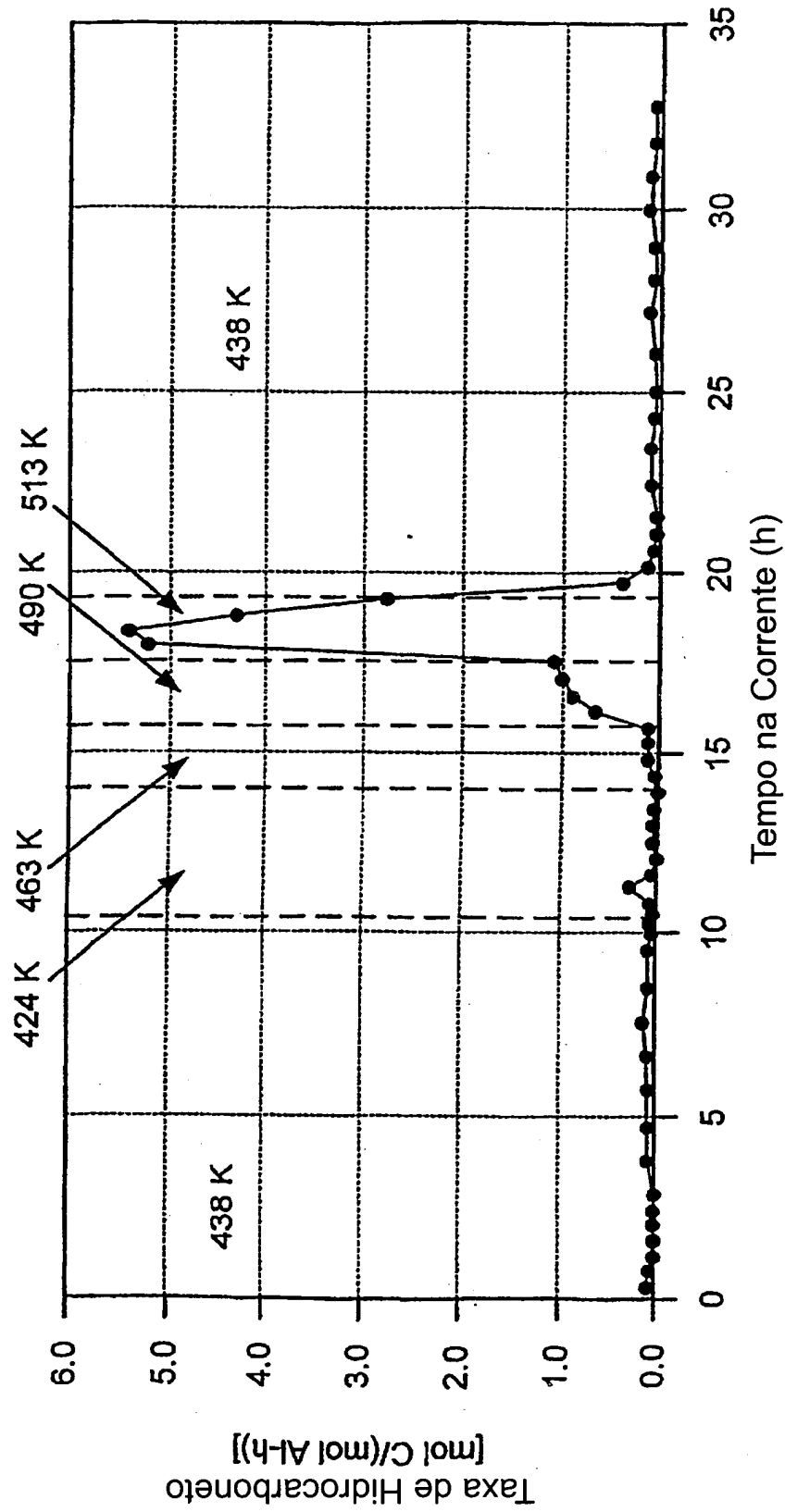


FIG. 3

Taxas de formação de metanol em H-MOR (Si/Al = 10) [930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar]

**FIG. 4**

Taxas de formação de hidrocarboneto em H-MOR (Si/Al = 10)
 [930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar]

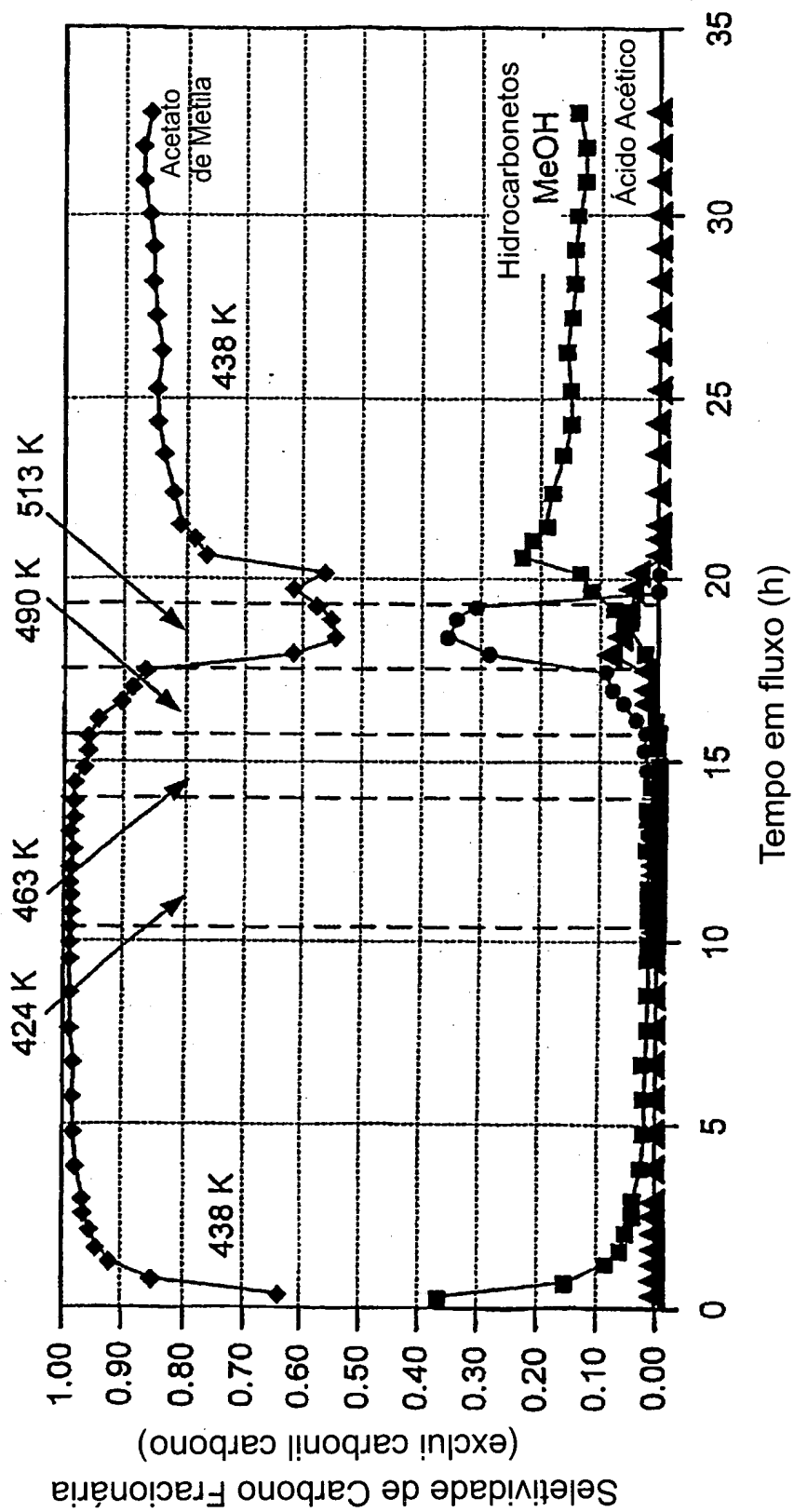


FIG. 5

Seletividades de produto em H-MOR (Si/Al = 10) [930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar]

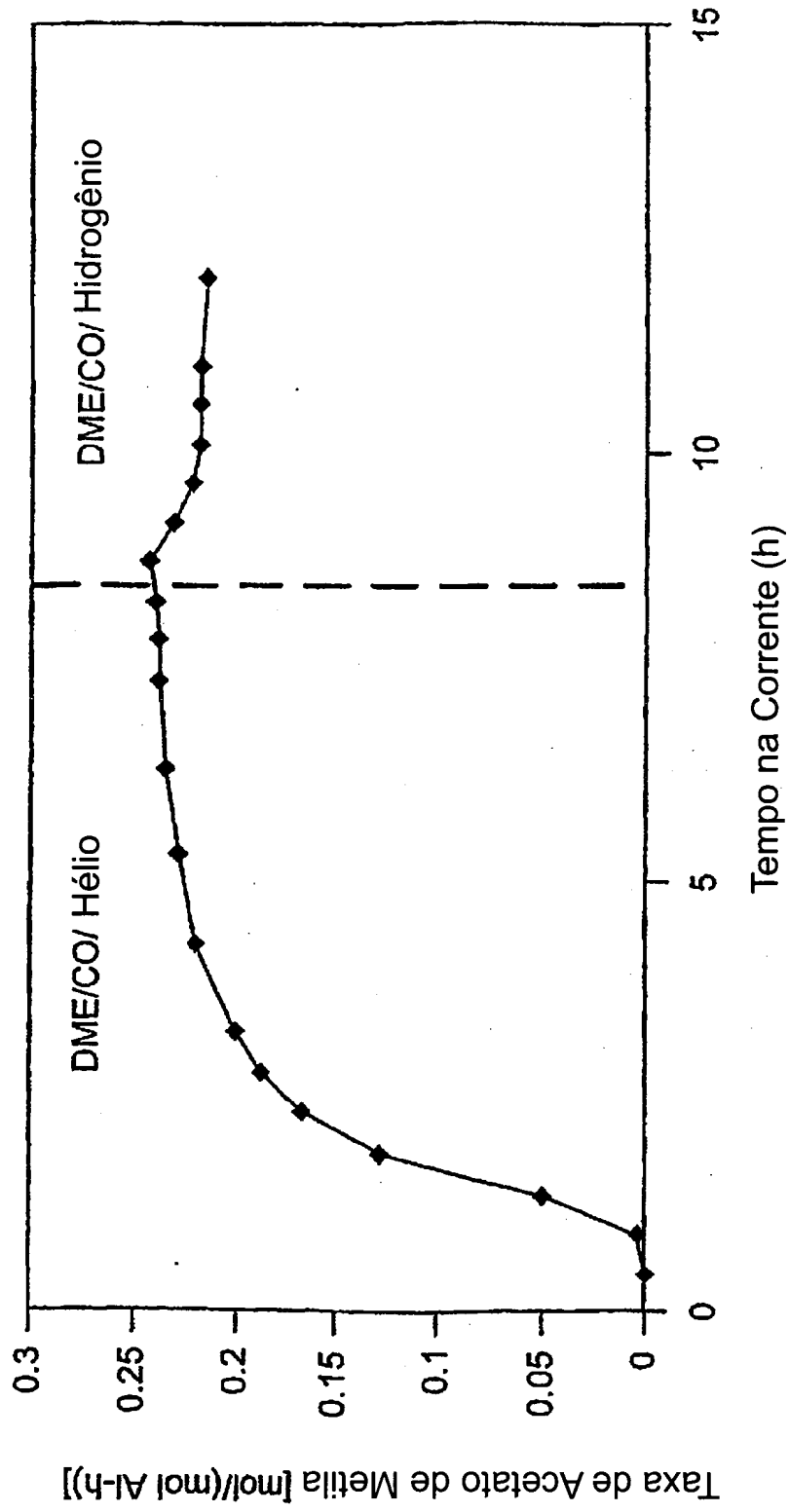


FIG. 6

Taxas de acetato de metila em H-MOR (Si/Al = 10) [465 kPa de CO, 20 kPa de DME, 25 kPa de Ar, 500 kPa de hélio ou 500 kPa de hidrogênio, 438 K]

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE ÉTERES DE ALQUILA**".

- Um produto compreendendo um éster de alquila inferior de um
- 5 ácido carboxílico alifático inferior é produzido por um processo compreendendo reagir um éter de alquila inferior com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita e/ou ferrierita, opcionalmente incluindo um metal de estrutura adicional tal como gálio, boro e/ou ferro, sob condições substancialmente anidrosas. Mais especificamente, a-
- 10 cetato de metila é seletivamente produzido por reação de éter de dimetila com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo mordenita ou ferrierita, sob condições substancialmente anidrosas.

g de catalisador. Catalisadores foram ativados a 773 K fluindo-se em ar seco durante 2 horas, resfriados em temperaturas de reação (150 - 240°C), estimulado-se com fluxo de hélio seco e pressurizados em 10 bar antes de introduzir os reagentes. A mistura de reagente consistiu em 20 kPa de éter de dimetila, 930 kPa de monóxido de carbono, e 50 kPa de argônio, o último como um padrão interno (1 bar = 101 kPa). Todo pré-tratamento e correntes de reagente foram secados passando-se através de um leito de hidreto de cálcio (0,5 g, Aldrich) colocado imediatamente antes do reator. Linhas traçadas por calor (200 - 250°C) foram empregadas para transferir os reagentes e produtos para uma cromatografia de gás em linha (Agilent 6890) equipada com detectores de condutividade térmica e ionização de chama com siloxano de metila e colunas de Porapak® Q, respectivamente.

3) Reação de Carbonilação de Éter de Dimetila com Gás de Síntese

Experiências de adição de hidrogênio foram realizadas no reator de fluxo descrito acima. A mistura de reagente consistiu em 10 kPa de éter de dimetila, 465 kPa de monóxido de carbono, 25 kPa de argônio, e 500 kPa de hélio ou hidrogênio. Hélio, um diluente não reativo, foi substituído por hidrogênio depois que o sistema de catalisador alcançou o estado estacionário.

Experiências foram conduzidas empregando o procedimento descrito acima para carbonilação de éter de dimetila em sete catalisadores na faixa de temperatura de 148 - 335 ° C, com a maioria das experiências sendo administradas a 150 - 240°C, e 9,3 bar de monóxido de carbono. Catalisadores incluíram mordenita (H-MOR; Si/Al = 10 e Si/Al = 45), zeólito MFI (H-ZSM5; Si/Al = 12), Y faujasita (H-Y; Si/Al = 3) ferrierita (H-FER; Si/Al = 34), e alumina de sílica amorfa (Si/Al = 6). Condições experimentais foram: 10 bar de pressão total, fluxo total = 100 cm³ (STP)/min, alimentação de 2% de DME / 5% de Ar / 93% de CO (passado em 0,5 g de CaH₂ leito secante em pré-reator em temperatura ambiente), enquanto aumentando a temperatura em etapas entre 144 e 335 °C.

Estas experiências demonstram que mordenita e ferrierita são muito superiores a outros candidatos de zeólito para carbonilação de éter de

dimetila. Taxas de formação de acetato de metila são mostradas na Figura 1. Sob as condições de reação, taxas em $\sim 165^{\circ}\text{C}$ (normalizadas por Al) em H-MOR foram quase 50 vezes maiores do que aquelas em H-ZSM5 e mais do que 150 vezes maiores do que aquelas em H-Y. Nenhuma desativação foi observada em quaisquer dos três zeólitos em temperaturas entre 150 e 190°C . Em temperaturas mais altas ($\geq 488\text{ K}$), taxas de acetato de metila diminuíram com tempo na corrente, aparentemente como um resultado da formação significativa de resíduos não reativos grandes. Isto, se suficientemente extenso, pode impedir os catalisadores de retornar às suas taxas de carbonilação iniciais quando testados novamente em temperaturas mais baixas ($165\text{-}185^{\circ}\text{C}$).

Em H-Y em temperaturas $\geq 488\text{ K}$, o efluente de reator continha uma ampla faixa de hidrocarbonetos incluindo vários daqueles sobrepostos com acetato de metila e metanol no cromatograma de gás. Portanto, nestas temperaturas, as taxas de formação de metanol o acetato de metila relatados em H-Y podem ser um pouco maiores do que suas verdadeiras taxas de formação.

As Figuras 2 e 3 mostram taxas de formação de metanol e ácido acético em H-MOR. Ácido acético forma-se por meio de hidrólise de acetato de metila ou carbonilação de metanol em temperaturas $\geq 490\text{ K}$ em H-MOR. Metanol não pode se formar a partir de éter de dimetila na ausência de água, que pode ser formado, entretanto, como um subproduto de reações de MTG (metano-a-gasolina). As taxas de formação de metanol iniciais refletem reações de água residual ou de água formada a partir de grupos de hidroxila permanecendo em zeólitos depois do pré-tratamento de catalisador (seca-gem) a 500°C . Portanto, quando taxas de metanol em estado estacionário detectáveis são observadas acima de 463 K , hidrocarbonetos estão presumivelmente sendo formados, mesmo se eles não são detectados no efluente por cromatografia de gás. As taxas de formação de hidrocarboneto (calculadas como o éter de dimetila convertido, em produtos diferentes de acetato de metila, ácido acético, ou metanol) em H-MOR são mostradas na Figura 4. Nenhum ácido acético foi observado nos outros zeólitos. Seletividades de

produto são mostradas na Figura 5.

H-MOR com baixo teor de alumínio (Si / Al = 45) e alumina de sílica amorfa (Si / Al = 6) foi da mesma forma testado em uma ampla faixa de temperaturas (160 - 335°C).

- 5 Taxas de carbonilação (por Al) em H-MOR com baixo teor de alumínio foram uma ordem de magnitude menor do que aquelas relatadas para o H-MOR com alto teor de alumínio (Si / Al = 10). A atividade de carbonilação mais baixa (por Al) não é completamente inesperada para este material porque mostra taxas de formação de hidrocarboneto mais altas. Reações
- 10 de metanol (e DME)-a-hidrocarboneto formam água em quantidades estequiométricas; nossos estudos mostraram a necessidade de condições anidrosas para atividade de carbonilação. Um ambiente seco não é possível na presença de reações concorrente que formam hidrocarbonetos.

- 15 Sílica-alumina amorfa (área de superfície = 440 m²/g) da mesma forma foi testada, para comparação. Começou a mostrar atividade de carbonilação leve a 259°C. Taxas de carbonilação neste material são 3 - 4 ordens de magnitude menores do que em H-MOR (Si / Al =10) nesta temperatura.

Um resumo dos testes descritos acima é apresentado abaixo na

Tabela 1.

H-MOR	T(K)	Taxa de acetila [mol/(mol Al-h)]	Taxa de MeOh [mol/(mol Al-h)]	Taxa de hidrocarboneto [mol/(mol Al-h)]	Seletividade do acetil carbonato (%)**
Si/Al=10	424	0,4	0,011	0	99
0,425 g	438	0,9	0,023	0	99
	463	2,7	0,055	0,02	96
	490	7,1*			
	513	desativar			
H-FER					
Si/Al=34	421	0,11	0	0	100
0,446 g	434	0,19	0,012	0	97
	459	0,40	0,045	0	94
	484	0,73*			

H-MOR	T(K)	Taxa de acetila [mol/(mol Al-h)]	Taxa de MeOh [mol/(mol Al-h)]	Taxa de hidrocarbônico [mol/(mol Al-h)]	Seletividade do acetil carbono (%)**
	509	desativar			
H-ZSM5					
Si/Al=6	435	0,023	0,116	0,22	12
0,297 g	459	0,072	0,338	0,52	14
	485	0,171*			
	508	desativar			
H-Y					
Si/Al=3	440	<0,01	0,14	0,22	3
0,153 g	464	<0,01	0,38	0,86	<1
	489	<0,01			
	513	~0,01			
H-MOR					
Si/Al=45	433	0,065	0,096	0,22	29
0,427 g	451	0,125	0,27	0,3	30
	471	0,233	0,68	0,96	22
	492	0,425	1,52	3,9	14
	506	0,696	2,49	5,3	15
alumina de sílica amorfa					
Si/Al=6	438	0	0	0	0
0,5476 g	485	0	0	0	0
	532	0,004	0,012	0,05	11
	582	0,05	0,23	0,15	21
	608	0,1	0,4	0,18	26

* taxas de formação de acetila após 25 minutos na temperatura correspondente, catalisador desativado

** seletividade do acetil carbono não inclui carbonil carbono

Tabela 1. Taxa de formação de produto em estado estacionário e seletividade de acetil carbono.

Estudos com gás de síntese

5 H-Mordenita foi avaliada quanto à carbonilação de éter de dimetila na presença de hidrogênio. Taxas de carbonilação são essencialmente não afetadas pela presença de hidrogênio como uma metade da carga de alimentação de reagente total (Figura 6). Gás de síntese de várias relações de hidrogênio:monóxido de carbono pode ser utilizado sem afetar taxas de carbonilação de éter de dimetila.

10 Incorporação de metais de estrutura

GaAl/Si)NH₄-mordenita (SiO₂/Ga₂O₃ ~ 39,2 e SiO₂/Al₂O₃ ~ 19,4) foi convertido a partir da forma de amônio e testado quanto a carbonilação de DME sob as seguintes condições. A amostra foi tratada fluindo-se em ar seco (3,33 cm³s⁻¹) em 773 K (0,0167 K s⁻¹) durante 3 horas para convertê-la da forma NH₄⁺ para a forma H⁺. Taxas de carbonilação de DME foram medidas em um reator de aço inoxidável de leito empacotado (8,1 mm ID, 9,5 mm OD) mantido dentro de um forno aquecido resistivamente de três zonas. A amostra de catalisador (0,5 g, 185 - 250 micrômetros de diâmetro de partícula) foi tratada fluindo-se em ar seco (~1,67cm³ s⁻¹ g⁻¹, grau zero, 15 Praxair) durante 3 horas em 773 K (0,0167 K s⁻¹) antes do resfriamento fluindo-se em He (~3,33 cm³ s⁻¹ g⁻¹, UHP Praxair) em temperatura de reação (438 K) e uma mistura de 2% de DME/5% de Ar/93% de CO (99,5% de DME, Praxair; UHP Ar/CO, Praxair) foi em seguida alimentada. 20

Os resultados catalíticos foram comparados a H-mordenita (H-MOR) (fornecedor - Zeolyst) testada sob as mesmas condições, Tabela 2. 25

Tabela 2: Comparação de amostras α de (GaAl/Si)H-mordenita e (Al/Si)H-mordenita

	(GaAl/Si)H-mordenita	H-mordenita (Zeolyst, Si/Al=10)
Taxa [mols/g-atom Al/h]	0,54	0,9
Rendimento de espaço tempo [g-MeOAc/g-zeólito/h]	0,061	0,103

α 930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar; 438 K

Relação de Al-Si

Uma série de ciclos foi realizada empregando-se catalisadores com várias relações de Al:Si. A tabela 3 contém uma lista de amostras de H-MOR e taxas correspondentes [mol/g-átomo Al/h] e rendimentos de espaço tempo [g MeOAc / kg zeólito / h]. Tipicamente, 0,5g de amostra foi empregado em 438 K com pressões totais de 10 Atm (20 kPa de DME, 50 kPa de Ar, 930 kPa de CO) e um fluxo de 1,67 cm³/s. Estes mostraram algumas taxas bastante boas em termos de mol kg⁻¹ h⁻¹. Os resultados mostraram que a produtividade por massa de catalisador (e presumivelmente volume) pode ser aumentada mudando-se a relação de Si para Al.

Tabela 3: Taxas de Carbonilação de DME e Rendimentos de Espaço Tempo como uma função de teor de Al em H-MOR

Amostra	Taxa [mol/g-atom Al/h]	Rendimento de espaço tempo [g MeOAc/kg zeólito/h]
H-MOR (Zeolyst, Si/Al = 9,8)	0,9	102,7
H-MOR (Tosoh, BP Chemicals, Si/Al = 8,9)	0,74	92,1
H-MOR (Zeolyst, BP Chemicals, Si/Al = 9,5)	0,94	110,4
H-MOR (Sud-Chemie, BP Chemicals, Si/Al = 10,1)	0,5	55,5
H-MOR (Zeolyst, Si/Al = 6,5)	0,99	162,8
H-MOR (Zeolyst, Si/Al = 44,5)	0,08	2,1

Condições: 930 kPa de CO, 20 kPa de DME, 50 kPa de Ar; 438 K; 3,33 cm³g⁻¹s⁻¹.

Todas as publicações e pedidos de patente citados neste relatório estão incorporados aqui por referência como se cada publicação individual ou pedido de patente especificamente e individualmente fosse indicado estar incorporado por referência.

Embora a invenção anterior tenha sido descrita em algum detalhe por meio de ilustração e exemplo para propósitos de clareza de entendimento, ficará facilmente evidente para aqueles de experiência ordinária na técnica levando em consideração os ensinamentos desta invenção que certas mu-

danças e modificações podem ser feitas a essa sem afastar-se do espírito ou escopo das reivindicações anexas.