



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

(21) **PI0709830-8 A2**

(22) Data de Depósito: 27/03/2007
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 51/12 2006.01
C07C 67/37 2006.01
B01J 29/65 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E/OU SEUS DERIVADOS**

(30) Prioridade Unionista: 12/04/2006 GB 0607395.1

(73) Titular(es): BP Chemicals Limited

(72) Inventor(es): David John Law

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT GB2007001095 de 27/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/116201 de 18/10/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E/OU SEUS DERIVADOSPreparação de ácidos carboxílicos alifáticos C₁-C₆ e/ou ésteres ou anidridos dos mesmos reagindo um álcool e/ou seu derivado reativo com monóxido de carbono sob condições hídras na presença de um catalisador de terrierita.



PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E/OU SEUS DERIVADOS

Essa invenção se refere a um processo para preparar um ácido carboxílico alifático e/ou seus derivados reagindo o
5 álcool correspondente e/ou um derivado reativo do mesmo com monóxido de carbono na presença de um catalisador que compreende ferrierita.

A preparação de ácido acético de metanol e monóxido de carbono é um processo de carbonilação bem conhecido e é um
10 dos quais é realizado comercialmente. Em uma escala comercial a fabricação de ácido acético pode ser operada como um processo em fase líquida homogênea em que a reação de carbonilação é catalisada por um complexo ródio/iodeto solúvel e um iodeto de alquila tal como iodeto de metila.
15 As principais desvantagens desse processo são o uso de iodeto que pode levar a problemas de corrosão e as dificuldades associadas com separação dos produtos e componentes do catalisador de uma única fase. Ambas dessas desvantagens poderiam ser superadas se um processo
20 heterogêneo usando um catalisador sólido sem iodeto pudesse ser desenvolvido.

GB 1.185.453 revela certos catalisadores de multifases que compreendem um metal cataliticamente ativo, entre outros, cobre, ródio e irídio suportado em uma ampla faixa
25 de materiais carreadores incluindo sílicas, aluminas, carbonos, zeólitos, argilas e polímeros. Esses catalisadores de multifases são ensinados como sendo úteis na carbonilação em fase gasosa heterogênea de metanol em ácido acético na presença de um promotor de haleto. Um
30 processo similar é revelado na GB 1.277.242, embora nenhuma

patente exemplifique o uso de zeólitos em tal um processo.

US 4.612.387 revela um processo para produzir ácidos carboxílicos e ésteres que compreendem contactar monóxido de carbono com um álcool monohídrico tendo de 1 a 4 átomos de carbono na presença de um zeólito de aluminosilicato cristalino tendo uma relação de sílica para alumina de pelo menos cerca de 6 e um índice de restrição dentro da faixa de 1 a 12 sob uma pressão de pelo menos 1 atm. Os zeólitos mais preferidos de acordo com essa definição são ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38 e ZSM-35 com ZSM-35 sendo particularmente preferido.

J. Catalysis, 71, 233-43 (1981) revela o uso de espectroscopia foto-eletrônica (ESCA) para determinar a atividade de um catalisador de ródio-mordenita e outros catalisadores de ródio suportado para carbonilação de metanol em ácido acético.

Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1617-1620 descreve carbonilação de dimetil éter em acetato de metila em baixas temperaturas na presença de certos catalisadores de zeólito sem haleto. Esse documento exemplifica a carbonilação hídrica de dimetil éter na presença de mordenita e a carbonilação anidra de dimetil éter usando ferrierita.

EP 0.596.632 revela um processo para a preparação de um ácido carboxílico alifático contatando um álcool ou um derivado reativo do mesmo com monóxido de carbono, substancialmente na ausência de halogênios ou derivado do mesmo, na presença de um catalisador que consiste essencialmente de zeólito de mordenita o qual tem sido carregado ou trocado ionicamente com cobre, níquel, irídio, ródio ou cobalto, caracterizado em que o processo é

realizado em uma temperatura na faixa de 300° a 600°C e em uma pressão na faixa de 1,5 a 20 MPa.

Desse modo permanece uma necessidade de um processo heterogêneo melhorado para preparar ácidos carboxílicos e/ou seus derivados de álcoois e/ou seus derivados reativos e monóxido de carbono.

Tem sido agora revelado que um processo de carbonilação heterogênea que emprega um zeólito de ferrierita (daqui em diante como ferrierita) como catalisador fornece seletividades significantes para produtos da carbonilação (o ácido carboxílico e/ou seus derivados).

Conseqüentemente, a presente invenção fornece um processo para preparar um ácido carboxílico alifático tendo (n + 1) átomos de carbono, onde n é um inteiro até 6, e/ou um éster ou anidrido do mesmo o qual compreende contatar um álcool alifático tendo n átomos de carbono e/ou um derivado reativo do mesmo com monóxido de carbono sob condições hídricas na presença de um catalisador de ferrierita.

Usando ferrierita como o catalisador no processo da presente invenção, altas seletividades para produtos da carbonilação podem ser obtidas com baixa formação de subproduto de hidrocarboneto tais como alcanos C₁-C₁₂, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos polimetilados.

No processo da presente invenção um álcool alifático ou um derivado reativo do mesmo é carbonilado com um monóxido de carbono. O processo é particularmente aplicável a álcoois tendo até 6, tal como até 3, átomos de carbono. Um álcool preferido é metanol.

Derivados reativos do álcool os quais podem ser usados

como uma alternativa a, ou em adição ao álcool, incluem dialquila éteres, ésteres do álcool e haletos de alquila. Derivados reativos adequados de metanol, por exemplo, incluem acetato de metila, dimetil éter e iodeto de metila.

5 Uma mistura de um álcool e o derivado reativo do mesmo, por exemplo, uma mistura de metanol e acetato de metila, pode também ser empregada.

O produto do processo de carbonilação pode ser um ácido carboxílico alifático e/ou o éster do ácido carboxílico alifático. Por exemplo, onde o álcool é metanol o produto predominantemente compreende ácido acético, mas ele pode também compreender algum acetato de metila. Onde um éster é um produto, ele pode ser convertido em ácido carboxílico correspondente por métodos conhecidos, por exemplo, pela hidrólise usando destilação reativa.

O processo da presente invenção é realizado sob condições hídricas. A alimentação que compreende um álcool, éster ou éter ou qualquer combinação dos mesmos pode conter água. Adequadamente, onde um álcool tal como metanol é usado como a alimentação, a relação molar de água para álcool está na faixa de 10:1 a 1:1 tal como 3:1 a 1:1. Onde um derivado reativo de éster ou éter tal como acetato de metila ou dimetil éter, é usado como a alimentação, a relação molar de água para éster ou éter está adequadamente na faixa de 10:1 a 1:1, tal como 2:1 e 1,5:1.

A água pode ser alimentada separadamente em ou junto com o álcool e/ou derivado reativo. A água pode estar presente na forma líquida ou de vapor.

Alternativamente, dependendo da natureza da alimentação, água pode ser gerada in situ, por exemplo,

pela dimerização da alimentação de álcool em éteres ou via esterificação de metanol em produto de ácido acético. Adequadamente, a quantidade de água gerada pode ser tal que a relação de grupos alquila derivados da alimentação de álcool ou éster ou éter é menor que ou igual a 1.

A pureza do monóxido de carbono usado não é considerada para ser especialmente crítica. O monóxido de carbono pode compreender monóxido de carbono substancialmente puro, por exemplo, monóxido de carbono tipicamente fornecido pelos fornecedores de gases industriais ou ele pode conter pequenas quantidades de impurezas tais como nitrogênio e os gases nobres os quais não interferem com a conversão dos reagentes para os produtos da carbonilação desejada. O monóxido de carbono pode ser usado em mistura com hidrogênio. Adequadamente, a relação de $\text{CO}:\text{H}_2$ está na faixa de 1:3 a 15:1 em uma base molar, tal como 1:1 a 10:1. Por exemplo, misturas de monóxido de carbono e hidrogênio como produzido reformando ou oxidação parcial de hidrocarbonetos (gás de síntese) podem também ser usadas no processo da presente invenção.

O catalisador usado no processo da presente invenção é um zeólito de ferrierita. Ferrierita é um membro da classe de zeólito de aluminosilicato de minerais com uma fórmula geralmente dada como $\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MgSi}_{15}\text{Al}_3\text{O}_{36,9}\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_{3-5}\text{Mg}[\text{A}_{15-7}\text{Si}_{27,5-31}\text{O}_{72}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Está comercialmente disponível de um número de fontes comerciais de tais materiais. É ainda caracterizado tendo um índice de restrição de 8,2-10,5 e uma relação de sílica para alumina na faixa de 20-60. É bem conhecido por aqueles versados na técnica que a relação de sílica para alumina pode ser

aumentada usando técnicas de desaluminação, por exemplo, por tratamento hidrotérmico ou lixiviação ácida da ferrierita. Ferrierita também possui um padrão de difração de pó por raio-X característico o qual será bem conhecido por aqueles versados na técnica. Informação adicional sobre ferrierita pode ser revelado no website da Associação internacional de zeólito, www.iza-online.org.

Para o processo da presente invenção, é preferido que a ferrierita tenha uma relação molar de sílica para alumina na faixa de 10:1, mais preferivelmente na faixa de 15:1 para 25:1.

Opcionalmente, a ferrierita compreende um ou mais elementos adicionais tais como gálio, ferro, boro, cobre, prata, ouro, níquel, cobalto, irídio e ródio. Tais elementos podem estar presentes em sua estrutura principal ou podem ser carregados sobre a ferrierita por meios conhecidos. Por exemplo, a ferrierita pode, em adição aos átomos de silício e alumínio, conter outros elementos em sua estrutura principal. Tais elementos modificadores da estrutura principal podem ser gálio, ferro ou boro. Os elementos modificadores da estrutura principal podem ser introduzidos na estrutura principal por métodos convencionais, por exemplo, por síntese hidrotérmica. Técnicas de preparação adequadas são descritas, por exemplo, na EP-A-234.755 e Catalysis Today 110 (2005) páginas 255-263. Onde um modificador de estrutura principal é usado, a ferrierita pode adequadamente ter uma relação molar de sílica para o óxido do elemento modificador da estrutura principal na faixa de 10:1 a 100:1.

A ferrierita pode também ser troca de íon ou de outra

forma carregada com um ou mais metais tais como cobre, prata, níquel, irídio, cobalto ou ródio. O carregamento da ferrierita por um ou mais metais pode ser por qualquer método tais como as técnicas bem conhecidas de troca de
5 íon, impregnação e umedecimento incipiente. Se a ferrierita é para ser trocada de íon até 100% dos sítios de cátion trocáveis sobre a ferrierita pode ser trocada com os cátions de metal usando técnicas bem conhecidas. É preferido que os cátions remanescentes na ferrierita
10 trocada sejam prótons então é conveniente iniciar o processo de troca da forma de amônio ou hidrogênio.

Como uma alternativa para troca de íon, a forma de amônio ou hidrogênio da ferrierita pode ser impregnada com soluções de um ou mais sais de metal e subseqüentemente
15 seca. Preferivelmente, a ferrierita é calcinada, por exemplo, em ar, em alta temperatura tal como 500-600°C, após troca ou carregamento de metal. As quantidades usadas são preferivelmente tais como para produzir um catalisador tendo um teor de metal de 0,001 a 45,6% em peso baseado no
20 catalisador total tal como 0,01-30% em peso. Alternativamente, o carregamento de metal pode ser expresso na base de sítios trocáveis, o que é geralmente tomado para ser equivalente aos moles de alumínio por volume unitário ou por peso unitário de ferrierita. O carregamento de metal
25 pode adequadamente ser 1 a 100% em mol de sítios trocáveis.

O catalisador de ferrierita é ativado antes do uso, por exemplo, submetendo o catalisador de ferrierita por pelo menos 1 hora em temperatura elevada sob nitrogênio, monóxido de carbono ou hidrogênio fluindo.

30 Ao praticar o processo de carbonilação, pode ser

desejável misturar o catalisador de ferrierita com um material inerte o qual é resistente a temperatura e outras condições empregadas no processo. Tais materiais incluem substâncias de ocorrência natural ou sintéticas assim como

5 materiais inorgânicos tais como sílica ou carborundo.

Opcionalmente, antes de alimentar metnaol sobre o catalisador, o metanol pode ser passado através de um pré-leito, por exemplo, um pré-leito de gama-alumina, em temperatura de reação.

10 O processo da presente invenção é preferivelmente realizado passando vapor de metanol e gás monóxido de carbono através de um leito fixo, fluidizado ou móvel do catalisador mantido em pressão e temperatura desejadas.

Preferivelmente, o processo da presente invenção é

15 realizado substancialmente na ausência de haletos, tal como iodeto. Por substancialmente significa que o haleto, por exemplo, teor de iodeto dos gases de alimentação e catalisador são menores que 500 ppm e preferivelmente menos que 100 ppm.

20 O processo é adequadamente realizado em uma temperatura na faixa de 200 a 600°C, preferivelmente 250 a 400°C.

O processo é adequadamente realizado em uma pressão na faixa de 1 a 20 MPag, preferivelmente 1 a 15 MPag, tal como

25 2,5 a 10 MPag.

A relação molar de monóxido de carbono para o álcool, tal como metanol ou seu derivado reativo está adequadamente na faixa de 1:1 a 99:1, tal como 1:1 a 30:1.

A velocidade horária gasosa (GHVS) está adequadamente

30 na faixa de 500 a 15.000 h⁻¹, tal como 2000 a 10.000 h⁻¹.

O processo pode ser realizado ou como um processo de leito fixo, leito fluido ou leito móvel.

O processo pode ser realizado como um processo contínuo ou em batelada, preferivelmente contínuo.

5 Essencialmente, o processo é um processo em fase gasosa com reagentes sendo introduzidos em ou fase líquida ou gasosa e produtos removidos como gases. Os produtos da carbonilação podem subsequêntemente ser resfriados e condensados. Onde acetato de metila é um produto, ele pode
10 ser recuperado dos produtos da reação e hidrolisado para formar ácido acético. O ácido acético pode ser subsequêntemente purificado usando técnicas convencionais, tal como destilação.

15 A invenção será agora ilustrada com referência aos exemplos a seguir.

Preparação do catalisador

Preparação de Cu-H-MOR

50,2 g de mordenita (de Tosho Corp.) tendo uma relação de sílica:alumina de 19 foi tratada com 0,033 moles de
20 nitrato de cobre hemipentahidratado (de Aldrich) dissolvido em 50 ml de água. Aproximadamente 10 ml de água foi adicionada à mistura para formar uma suspensão móvel. A mistura foi agitada totalmente evitando a introdução de ar na mistura usando uma barra de agitação magnética
25 (aproximadamente 200 rpm). Agitação foi contínua por 3 horas em temperatura ambiente. A mistura resultante foi então seca com o auxílio de um evaporador giratório até um pó ser obtido. O pó foi então seco a 110°C por 3 horas em ar seguido pela calcinação a 500°C por 24 horas. Após
30 resfriar o material sólido ter sido prensado usando uma

prensa de 12 tons e uma matriz de 32 mm, então levemente moído usando um gral e pistilo para produzir granulometrias de 0,5 a 1 mm. A mordenita continha 4% em peso de cobre (40% em mol de cobre como determinado pela espectroscopia de absorção de plasma indutivamente acoplado (ICP)).

Preparação de H-FER

Aproximadamente 50 g de ferrierita de amônio (de Zeolyst International, CP914C) tendo uma relação de sílica:alumina de 20 foi seca a 110°C por 3 horas em ar seguido pela calcinação a 500°C em ar por 24 horas. Após resfriar o material sólido foi prensado usando uma prensa de 12 tons e uma matriz de 32 mm, então levemente moído usando um gral e pistilo para produzir granulometrias de 0,5 a 1 mm.

Preparação de Cu-H-FER

50,27 g de ferrierita (de Zeolyst International, CP914C) tendo uma relação de sílica:alumina de 20 foi tratada com 0,033 moles de nitrato de cobre hemipentahidratado (de Aldrich) dissolvido em 50 ml de água. Aproximadamente 10 ml de água foi adicionado à mistura para formar uma suspensão móvel. A mistura foi agitada totalmente evitando a introdução de ar na mistura usando uma barra de agitação magnética (aproximadamente 200 rpm). Agitação foi contínua por 3 horas em temperatura ambiente. A mistura resultante foi então seca com o ar de um evaporador giratório até um pó ser obtido. O pó foi então seco a 110°C por 3 horas em ar seguido pela calcinação a 500°C em ar por 24 horas. Após resfriar o material sólido foi prensado usando uma prensa de 12 tons e uma matriz de 32 mm, então levemente moído usando um gral e

pistilo para produzir granulometrias de 0,5 a 1 mm.

Preparação de Ag-H-FER

17,03 g de ferrierita de amônio (de Zeolyst International, CP914C) tendo uma relação de sílica:alumina de 20 foi tratada com 0,0065 moles de nitrato de prata (de Aldrich) dissolvido em 50 ml de água. A mistura foi agitada totalmente evitando a introdução de ar na mistura usando uma barra de agitação magnética (aproximadamente 200 rpm). Agitação foi contínua por 3 horas em temperatura ambiente. A mistura resultante foi então seca com o ar de um evaporador giratório até um pó ser obtido. O pó foi então seco a 110°C por 18 horas em ar seguido pela calcinação a 500°C em ar por 24 horas. Após resfriar o material sólido foi prensado usando uma prensa de 13 tons e uma matriz de 32 mm, então levemente moído usando um gral e pistilo para produzir granulometrias de 0,5 a 1 mm.

Carbonilação de metanol

As reações de carbonilação foram conduzidas em um reator de leito fixo de um tubo de aproximadamente 13 mm de diâmetro. Para cada reação 5 ml de catalisador foi diluído em uma relação de 1:5 com 25 ml de grânulos de sílica de granulometria equivalente para assegurar mistura completa. Nos exemplos 1-4 (mas não no exemplo 1a) um pré-leito de gama-alumina de aproximadamente 10 ml em volume foi empregado. Após carregamento do catalisador (e onde usado, o pré-leito) no reator, o reator foi pressurizado para a pressão de reação (30 barg) com nitrogênio e subseqüentemente aquecido para a temperatura de reação (300°C). O leito do catalisador foi então pré-tratado com monóxido de carbono em pressão e temperatura de reação por

2 horas. Após pré-tratamento, hidrogênio, monóxido de carbono e metanol foram alimentados para o reator e a reação foi deixada ocorrer por até 24 horas. Após esse tempo, os gases de alimentação foram parados e o reator
 5 resfriado por nitrogênio e então exauridos. Água foi gerada in situ pela dimerização do metanol para éter e por esterificação de metanol com o ácido acético como produto.

Produtos gasosos foram analisados online por uma cromatografia gasosa Aglient 3000 ajustado com 3 módulos de
 10 coluna Aglient e 3 detectores de condutividade térmica. Produtos líquidos foram coletados em um recipiente de coleta de líquida a 7°C e analisados em intervalos em um cromatográfico gasoso Chrompack CP9000 ajustado com uma coluna Chrompack CP-Wax 52 e um detector de ionização de
 15 chama.

Cada reação foi realizada a 3000 GHSV e com uma relação de CO:metanol de 9:1.

Os resultados dos experimentos são fornecidos na tabela 1 abaixo. As seletividades para produtos de acetilas
 20 foram calculados de acordo com a fórmula:

$$\frac{([AcOH]_{out} + [MeOAc]_{out} + [EtOAc]_{out}) \times 100}{([CH_4]_{out} + [AcOH]_{out} + [MeOAc]_{out} + [AcH]_{out} + [EtOH]_{out} + 2x[EtOAc]_{out} + 2x[Acetone]_{out} + \sum (n x [C_{n=2 \text{ to } 12}]_{out})}$$

Onde

AcOH é ácido acético; MeOAc é acetato de metila; EtOAc
 25 é acetato de etila; CH₄ é metano; AcH é acetaldeído e EtOH é etanol. Todos componentes são expressos em moles.

Exemplo	Tempo sob corrente (hrs)	Metano (g/l/h)	Hidrocarbonetos (C ₂ -C ₁₂) (g/l/h)	MeOAc (g/l/h)	AcOH (g/l/h)	Seletividades de acetilas (%)
---------	-----------------------------------	-------------------	--	------------------	-----------------	-------------------------------------

1 H-FER	3	1,7	4,2	68	20	75
	12	0,4	0,3	36	8	93
	21	0,2	0,1	13	1	92
1 a H-FER (nenhum pré-leito	3	1,5	4,5	66	20	75
	12	0,5	0,3	36	8	93
	24	0,2	0,1	17	3	95
2 Cu-H-FER	3	0,7	7,3	62	11	64
	12	0,5	2,8	58	11	80
	24	0,1	1,9	24	4	74
3 Ag-H-FER	3	1,5	8,2	77	15	66
	12	0,3	0,1	32	8	97
	24	0,2	0	20	3	64
4 Cu-H-MOR	3	3,8	40	31	64	34
	12	2,9	48	55	30	25
	24	2,3	23	38	18	31

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um ácido carboxílico alifático tendo $(n + 1)$ átomos de carbono, caracterizado pelo fato de que n é um inteiro até 6, e/ou um éster ou anidrido do mesmo que compreende contactar um álcool alifático tendo n átomos de carbono e/ou um derivado reativo do mesmo com monóxido de carbono sob condições hídricas na presença de um catalisador de ferrierita.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a ferrierita tem uma relação molar de sílica:alumina na faixa de 10:1 a 30:1.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a ferrierita tem uma relação molar de sílica:alumina na faixa de 15:1 a 25:1.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a ferrierita é trocada ionicamente ou de outra forma carregada com pelo menos um metal selecionado de cobre, prata, níquel, irídio, cobalto e ródio.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a ferrierita é trocada ionicamente ou de outra forma carregada com pelo menos um metal selecionado de cobre e prata.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o carregamento de metal está na faixa de 1 a 100% em mol por volume unitário de alumínio.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a ferrierita compreende um elemento modificador da

estrutura principal selecionado de pelo menos um de gálio, ferro e boro.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a ferrierita tem uma
5 sílica:óxido da relação molar do elemento modificador da estrutura principal na faixa de 10:1 a 100:1.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo
fato de que o catalisador de ferrierita é ativado antes de
10 usar.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a ferrierita é ativada
contactando-a com pelo menos um de nitrogênio, monóxido de carbono e ar, por pelo menos 1 hora em temperatura elevada.

15 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o álcool é metanol.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10,
20 caracterizado pelo fato de que o derivado reativo é um éter.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o éter é dimetil éter.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a água é alimentada separadamente ou junto com o álcool e/ou derivado reativo.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a relação molar de
30 água:álcool está na faixa de 10:1 a 1:1.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a relação molar de água para derivado reativo de éster ou éter está na faixa de 10:1 a 1:1.

5 17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a relação molar de água:éster ou éter está na faixa de 2:1.

10 18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que hidrogênio é também alimentado ao processo.

15 19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que é realizado em uma temperatura na faixa de 200 a 600°C.

20 20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizado pelo fato de que é realizado em uma pressão na faixa de 1 a 20 MPag.

20 21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que a relação molar de monóxido de carbono para o álcool ou derivado reativo está na faixa de 1:1 a 99:1.

25 22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de que a velocidade espacial horária está na faixa de 500 a 15.000 h⁻¹.

30 23. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que é realizado em um processo de leite fixo, leite fluidizado ou leite móvel.

5 24. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que é operado como um processo contínuo.

10 25. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, caracterizado pelo fato de que é realizado substancialmente na ausência de haletos.

15 26. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ácido acético é preparado contactando metanol com monóxido de carbono na presença de um catalisador de ferrierita selecionado de H-ferrierita, ferrierita carregada com prata e ferrierita carregada com cobre.

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E/OU SEUS
DERIVADOS

Preparação de ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_6
e/ou ésteres ou anidridos dos mesmos reagindo um álcool
5 e/ou seu derivado reativo com monóxido de carbono sob
condições hídricas na presença de um catalisador de
ferrierita.