



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 026**

51 Int. Cl.:
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03797367 .4**
96 Fecha de presentación : **03.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1546079**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ácido acético.**

30 Prioridad: **19.09.2002 GB 0221800**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2011

73 Titular/es: **BP CHEMICALS LIMITED**
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB

72 Inventor/es: **Key, Lesley Ann;**
Payne, Marc John y
Poole, Andrew David

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 026 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ácido acético

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido acético y en particular a un procedimiento para la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol, acetato de metilo, dimetil éter y/o yoduro de metilo en presencia de un catalizador de iridio promovido.

Se describe la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de iridio y un promotor tal como rutenio, por ejemplo, en los documentos EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249 y EP-A-1002785.

10 El documento EP-A-0643034 describe un procedimiento para la carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo en presencia de ácido acético, un catalizador de iridio, yoduro de metilo, al menos una concentración finita de agua, acetato de metilo y un promotor seleccionado de rutenio y osmio.

15 El documento EP-A-0749948 describe un procedimiento para la carbonilación de un alcohol alquílico tal como metanol y/o un derivado reactivo del mismo para producir el correspondiente ácido carboxílico y/o éster en presencia de un catalizador de iridio, un haluro de alquilo, agua y al menos un promotor seleccionado de cadmio, mercurio, zinc, galio, indio y tungsteno, opcionalmente con un co-promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio.

En un procedimiento de carbonilación que emplea un catalizador de iridio promovido, se ha encontrado generalmente que cuanto mayor es la concentración del promotor, mayor es la velocidad de reacción. Sin embargo, se ha encontrado también que cuando el procedimiento de carbonilación se lleva a cabo usando concentraciones relativamente elevadas de promotor, puede producirse precipitación del sistema de catalizador (iridio y promotor).

20 Además, en ciertas condiciones de funcionamiento, tales como durante condiciones deficientes en monóxido de carbono, puede producirse precipitación del sistema de catalizador.

25 Por tanto, sigue habiendo una necesidad de un procedimiento de carbonilación promovido catalizado por iridio en el que se mejore la estabilidad del sistema de catalizador y, en particular, un procedimiento de carbonilación promovido catalizado por iridio en el que se mejore la estabilidad del sistema de catalizador y en el que también la tasa de carbonilación se aumente o al menos se mantenga.

La presente invención soluciona el problema técnico definido anteriormente empleando al menos uno de indio, cadmio, mercurio, zinc y galio en la composición de reacción líquida.

30 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol, acetato de metilo, dimetil éter y/o yoduro de metilo con monóxido de carbono en al menos una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, un co-catalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio y al menos un estabilizador del sistema de catalizador seleccionado de indio, cadmio, mercurio, galio y zinc y en el que la razón molar de iridio:promotor:estabilizador en la composición de reacción líquida se mantiene en el intervalo de 1:(de 3 a 10):(de 1 a 10).

40 La presente invención proporciona además el uso de al menos uno de indio, cadmio, mercurio, galio y zinc como estabilizador del sistema de catalizador en un procedimiento para la producción de ácido acético, procedimiento que comprende la carbonilación de metanol, acetato de metilo, dimetil éter y/o yoduro de metilo con monóxido de carbono en al menos una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, un co-catalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio; y al menos un estabilizador del sistema de catalizador seleccionado de indio, cadmio, mercurio, galio y zinc y en el que la razón molar de iridio:promotor:estabilizador en la composición de reacción líquida se mantiene en el intervalo de 1:(de 3 a 10):(de 1 a 10).

45 La presente invención permite que se mejore la estabilidad del sistema de catalizador mientras que se mantiene o se aumenta la tasa de carbonilación.

Ventajosamente, la presente invención permite que el procedimiento funcione a razones inferiores de promotor:iridio, reduciéndose de ese modo la cantidad del costoso promotor necesario.

Además, la presente invención permite que el procedimiento funcione a concentraciones de iridio inferiores mientras

que al menos se mantiene la tasa de carbonilación.

La zona de reacción puede comprender una zona de reacción de carbonilación en fase líquida convencional.

5 Preferiblemente, se usan dos zonas de reacción, manteniéndose la primera y segunda zonas de reacción en recipientes de reacción separados con medios para retirar del primer recipiente de reacción y hacer pasar al
segundo recipiente de reacción la composición de reacción líquida del primer recipiente de reacción con monóxido
de carbono arrastrado y/o disuelto. Un segundo recipiente de reacción separado de este tipo puede comprender una
sección de tubería entre el primer recipiente de reacción y una válvula de separación instantánea de la composición
de reacción líquida. Preferiblemente, la tubería está llena de líquido. Normalmente, la razón de longitud con respecto
a diámetro de la tubería puede ser de aproximadamente 12:1, aunque pueden emplearse razones de longitud con
respecto a diámetro tanto superiores como inferiores a ésta.

10 Normalmente, se retira al menos una parte de la composición de reacción líquida junta con monóxido de carbono
arrastrado y/o disuelto de la primera zona de reacción y al menos una parte del líquido retirado y monóxido de
carbono arrastrado y/o disuelto se hace pasar a la segunda zona de reacción. De manera preferible, se hace pasar
sustancialmente toda la composición de reacción líquida junto con monóxido de carbono arrastrado y/o disuelto
retirado de la primera zona de reacción a la segunda zona de reacción.

15 La presión de la reacción de carbonilación en la primera zona de reacción está de manera adecuada en el intervalo
de 15 a 200 barg, preferiblemente de 15 a 100 barg, más preferiblemente de 15 a 50 barg y todavía más
preferiblemente de 18 a 35 barg. La temperatura de la reacción de carbonilación en la primera zona de reacción está
de manera adecuada en el intervalo de 100 a 300°C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 220°C.

20 La segunda zona de reacción puede hacerse funcionar a una temperatura de reacción en el intervalo de 100 a
300°C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 230°C. La segunda zona de reacción puede hacerse funcionar a una
temperatura superior a la de la primera zona de reacción, normalmente hasta 20°C superior. La segunda zona de
reacción puede hacerse funcionar a una presión de reacción en el intervalo de 10 a 200 barg, preferiblemente en el
intervalo de 15 a 100 barg. Preferiblemente, la presión de reacción en la segunda zona de reacción es igual o inferior
a la presión de reacción en la primera zona de reacción. El tiempo de residencia de la composición de reacción
líquida en la segunda zona de reacción está de manera adecuada en el intervalo de 5 a 300 segundos,
preferiblemente de 10 a 100 segundos.

30 El reactivo de monóxido de carbono para las reacciones de carbonilación puede ser esencialmente puro o puede
contener impurezas inertes tales como dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles, agua e hidrocarburos
parafínicos C₁ a C₄. Preferiblemente, se mantiene baja la presencia de hidrógeno en el monóxido de carbono y el
generado *in situ* mediante la reacción de desplazamiento de gas con agua, por ejemplo, inferior a 1 bar de presión
parcial, ya que su presencia puede dar como resultado la formación de productos de hidrogenación. La presión
parcial de monóxido de carbono en la primera y segunda zona de reacciones está de manera adecuada e
independiente en el intervalo de 1 a 70 bar, preferiblemente de 1 a 35 bar y más preferiblemente de 1 a 15 bar.

35 Puede introducirse en la segunda zona de reacción monóxido de carbono además del introducido en la segunda
zona de reacción como monóxido de carbono arrastrado y/o disuelto. Tal monóxido de carbono adicional puede
unirse de manera conjunta con la primera composición de reacción líquida antes de la introducción en la segunda
zona de reacción y/o puede alimentarse por separado a una o más ubicaciones dentro de la segunda zona de
reacción. Tal monóxido de carbono adicional puede contener impurezas, tales como por ejemplo H₂, N₂, CO₂ y CH₄.
40 El monóxido de carbono adicional puede estar compuesto por gas residual a alta presión de la primera zona de
reacción, lo que podría permitir ventajosamente que la primera zona de reacción funcionase a una presión de CO
superior alimentándose el flujo superior resultante de monóxido de carbono a la segunda zona de reacción.
Adicionalmente podría eliminarse el requisito de un tratamiento para el gas residual a alta presión.

45 El monóxido de carbono adicional también puede estar compuesto por otra corriente gaseosa que contiene
monóxido de carbono tal como por ejemplo una corriente rica en monóxido de carbono de otra planta.

Preferiblemente, se consume más del 10%, más preferiblemente más del 25%, incluso más preferiblemente más del
50%, por ejemplo al menos el 95%, del monóxido de carbono arrastrado y/o disuelto en la composición de reacción
retirada de la primera zona de reacción en la segunda zona de reacción.

50 En el procedimiento de la presente invención pueden usarse metanol, acetato de metilo, dimetil éter y/o yoduro de
metilo como reactivos en el procedimiento de la presente invención. Se requiere agua como co-reactivo para los
reactivos de éter o éster. Preferiblemente, se usan metanol y/o acetato de metilo como reactivos.

Al menos alguno del metanol, acetato de metilo, dimetil éter y/o yoduro de metilo se convertirá en, y por tanto estará

presente como, acetato de metilo en la composición de reacción líquida mediante la reacción con el disolvente o producto de ácido carboxílico. Preferiblemente, las concentraciones de acetato de metilo en las composiciones de reacción líquidas en la primera y segunda zonas de reacción están independientemente en el intervalo del 1 al 70% en peso, más preferiblemente del 2 al 50% en peso, lo más preferiblemente del 3 al 35% en peso.

5 Puede formarse agua *in situ* en las composiciones de reacción líquidas, por ejemplo, mediante la reacción de esterificación entre reactivo de metanol y producto de ácido acético. Puede introducirse agua independientemente en las zonas de reacción de carbonilación primera y segunda junto con o por separado de otros componentes de las composiciones de reacción líquidas. Puede separarse el agua de otros componentes de las composiciones de reacción retiradas de las zonas de reacción y puede recircularse en cantidades controladas para mantener la
10 concentración de agua requerida en las composiciones de reacción líquidas. Preferiblemente, las concentraciones de agua en las composiciones de reacción líquidas en la primera y segunda zonas de reacción están independientemente en el intervalo del 0,1 al 20% en peso, más preferiblemente del 1 al 15% en peso, aún más preferiblemente del 1 al 10% en peso.

15 Preferiblemente, la concentración de co-catalizador de yoduro de metilo en las composiciones de reacción de carbonilación líquidas en la primera y segunda zonas de reacción está independientemente en el intervalo del 1 al 20% en peso, preferiblemente del 2 al 16% en peso.

El catalizador de iridio en las composiciones de reacción líquidas en la primera y segunda zonas de reacción puede comprender cualquier compuesto que contenga iridio que sea soluble en las composiciones de reacción líquidas. Puede añadirse el catalizador de iridio a las composiciones de reacción líquidas en cualquier forma adecuada que se
20 disuelva en las composiciones de reacción líquidas o pueda convertirse en una forma soluble. Preferiblemente, puede usarse el iridio como compuesto libre de cloruro tal como acetatos que son solubles en uno o más componentes de la composición de reacción líquida, por ejemplo agua y/o ácido acético y de este modo puede añadirse a la reacción como disoluciones en la misma. Los ejemplos de compuestos que contienen iridio adecuados que pueden añadirse a la composición de reacción líquida incluyen IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$,
25 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]\text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, metal de iridio, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, acetato de iridio, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ y ácido hexacloroirídico $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, preferiblemente, complejos de iridio libres de cloruro tales como acetatos, oxalatos y acetoacetatos.

30 Preferiblemente, la concentración del catalizador de iridio en las composiciones de reacción líquidas de la primera y segunda zonas de reacción está independientemente en el intervalo de 100 a 6000 ppm en peso de iridio.

Las composiciones de reacción líquidas en la primera y segunda zonas de reacción comprenden adicionalmente uno o más promotores. Se seleccionan promotores adecuados de rutenio, osmio y renio, y se seleccionan más preferiblemente de rutenio y osmio. El rutenio es el promotor más preferido. El promotor puede comprender cualquier compuesto que contenga metal promotor adecuado que sea soluble en la composición de reacción líquida.
35 El promotor puede añadirse a la composición de reacción líquida para la reacción de carbonilación en cualquier forma adecuada que se disuelva en la composición de reacción líquida o pueda convertirse en una forma soluble.

Los ejemplos de compuestos que contienen rutenio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen cloruro de rutenio (III), cloruro de rutenio (III) trihidratado, cloruro de rutenio (IV), bromuro de rutenio (III), metal de rutenio, óxidos de rutenio, formiato de rutenio (III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{H}^+$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$,
40 tetra(aceto)clororrutenio (II,III), acetato de rutenio (III), propionato de rutenio (III), butirato de rutenio (III), ruteniopentacarbonilo, trirruteniododecacarbonilo y halocarbonilos de rutenio mixtos tales como dímero de diclorotricarbonilrutenio (II), dímero de dibromotricarbonilrutenio (II) y otros complejos de organorrutenio tales como tetraclorobis(4-cimeno)dirrutenio (II), tetraclorobis(benceno)dirrutenio (II), polímero de dicloro(cicloocta-1,5 dieno) rutenio (II) y tris(acetilacetato) de rutenio (III).

45 Los ejemplos de compuestos que contienen osmio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen cloruro de osmio (III) hidratado y anhidro, metal de osmio, tetróxido de osmio, triosmiododecacarbonilo, $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{H}^+$, pentacloro- μ -nitrodiosmio y halocarbonilos de osmio mixtos tales como dímero de tricarbonildicloroosmio (II) y otros complejos de organoosmio.

50 Ejemplos de compuestos que contienen renio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]\text{H}^+$ y ReCl_5 y H_2O .

Preferiblemente, el promotor está presente en una cantidad eficaz hasta el límite de su solubilidad en las composiciones de reacción líquidas y/o cualquier corriente de procedimiento líquida recirculada al reactor de carbonilación de la etapa de recuperación de ácido acético. El promotor está presente preferiblemente en las composiciones de reacción líquidas a una razón molar de promotor con respecto a iridio de [de 4 a 10]:1. Una
55 concentración de promotor adecuada es inferior a 8000 ppm, tal como de 400 a 7000 ppm.

- 5 El estabilizador del sistema de catalizador de indio, cadmio, mercurio, zinc y/o galio puede comprender cualquier compuesto que contenga indio, cadmio, mercurio, zinc o galio que sea soluble en las composiciones de reacción líquidas. El estabilizador del sistema de catalizador puede añadirse a la composición de reacción líquida en la primera y/o segunda zona de reacción en cualquier forma adecuada que se disuelva en la composición de reacción líquida o pueda convertirse en una forma soluble.
- Los ejemplos de compuestos que contienen indio adecuados que pueden usarse incluyen acetato de indio, InCl_3 , InI_3 , InI , $\text{In}(\text{OH})_3$ y acetilacetato de indio. Preferiblemente, el compuesto que contiene indio es acetato de indio o InI_3 .
- 10 Los ejemplos de compuestos que contienen cadmio adecuados que pueden usarse incluyen $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y acetilacetato de cadmio.
- Preferiblemente, el compuesto que contiene cadmio es acetato de cadmio o CdI_2 .
- Los ejemplos de compuestos que contienen mercurio adecuados que pueden usarse incluyen $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgI_2 , HgBr_2 , HgCl_2 , Hg_2I_2 y Hg_2Cl_2 . Preferiblemente, el compuesto que contiene mercurio es acetato de mercurio o HgI_2 .
- 15 Los ejemplos de compuestos que contienen zinc adecuados que pueden usarse incluyen $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnI_2 , ZnDr_2 , ZnCl_2 y acetilacetato de zinc.
- Preferiblemente, el compuesto que contiene zinc es acetato de zinc o ZnI_2 .
- Los ejemplos de compuestos que contienen galio adecuados que pueden usarse incluyen acetilacetato de galio, acetato de galio, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Ga_2Cl_4 y $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Preferiblemente, el compuesto que contiene galio es acetato de galio o GaI_3 .
- 20 La razón molar de iridio:promotor:estabilizador del sistema de catalizador en las composiciones de reacción líquidas está independientemente en el intervalo de 1:(de 3 a 10):(de 1 a 10). De manera adecuada, la razón molar de iridio:promotor:estabilizador del sistema de catalizador puede ser de 1:(mayor que de 4 a 10):(de 1 a 10), preferiblemente de 1:(mayor que de 4 a 10):(de 1 a 8).
- 25 En una realización preferida de la presente invención, el promotor es rutenio y la razón molar de iridio:rutenio:estabilizador del sistema de catalizador en las composiciones de reacción líquidas está independientemente en el intervalo de 1:(de 3 a 10):(de 1 a 10). De manera adecuada, la razón molar de iridio:rutenio:estabilizador del sistema de catalizador puede ser de 1:(mayor que de 4 a 10):(de 1 a 10), preferiblemente, 1:(mayor que de 4 a 10):(de 1 a 8).
- 30 Una concentración de estabilizador del sistema de catalizador adecuada en las composiciones de reacción líquidas de la primera y segunda zonas de reacción es independientemente inferior a 9000 ppm, tal como de 300 a 8000 ppm, por ejemplo de 300 a 5000 ppm.
- Preferiblemente, el iridio, el promotor y el compuesto que contiene indio, cadmio, mercurio, galio y/o zinc están libres de impurezas que proporcionan o generan yoduros iónicos *in-situ* que pueden inhibir la reacción, por ejemplo, sales de metales alcalinos o alcalinotérreos u otras sales de metales.
- 35 Contaminantes iónicos tales como, por ejemplo, (a) metales de corrosión, particularmente níquel, hierro y cromo y (b) ligandos o compuestos que contienen nitrógeno o fosfinas que pueden cuaternizarse *in-situ*, deben mantenerse al mínimo en la composición de reacción líquida debido a que estos tendrán un efecto adverso sobre la reacción generando r en la composición de reacción líquida que tiene un efecto adverso sobre la velocidad de reacción. De manera similar, contaminantes tales como yoduros de metales alcalinos, tales como yoduro de litio, deben mantenerse al mínimo. Los metales de corrosión y otras impurezas iónicas pueden reducirse mediante el uso de un lecho de resina de intercambio iónico adecuada para tratar la composición de reacción o preferiblemente la corriente de recirculación del catalizador. Preferiblemente, los contaminantes iónicos se mantienen a una concentración por debajo de la que generarían 500 ppm Γ , preferiblemente menos de 250 ppm Γ en la composición de reacción líquida.
- 40
- 45 El producto de ácido acético puede recuperarse de la segunda zona de reacción y opcionalmente junto con o por separado de la primera zona de reacción mediante separación instantánea. En la separación instantánea, la composición de reacción líquida se hace pasar a una zona de separación instantánea por medio de una válvula de separación instantánea. La zona de separación instantánea puede ser un recipiente de separación instantánea adiabática o puede tener medios de calentamiento adicionales. En la zona de separación instantánea, una fracción
- 50 de líquido que comprende la mayoría del catalizador de iridio y la mayoría del promotor y la sal estabilizadora se

separan de una fracción de vapor que comprende ácido acético, reactivo que puede carbonilarse, agua y co-catalizador de carbonilación de yoduro de metilo y gases no condensables tales como nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono; recirculándose la fracción líquida a la primera zona de reacción y haciéndose pasar la fracción de vapor a una o más zonas de destilación. En una primera zona de destilación, el producto de ácido acético se separa de los componentes ligeros (yoduro de metilo y acetato de metilo). Los componentes ligeros se retiran por la parte superior, y se recirculan a la primera y/o segunda zonas de reacción. También se retira por la parte superior un gas residual a baja presión que comprende gases no condensables tales como nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono. Puede hacerse pasar una corriente de gas residual a baja presión de este tipo a través de una sección de tratamiento de gas residual para eliminar materiales condensables tales como yoduro de metilo, antes de purgarse a la atmósfera, por ejemplo, mediante una llama.

El ácido acético producido mediante el procedimiento según la presente invención puede purificarse adicionalmente mediante procedimientos convencionales, por ejemplo destilación adicional para eliminar impurezas tales como agua, reactivo de carbonilación no reaccionado y/o derivado de éster del mismo y subproductos de ebullición superior.

El procedimiento de la presente invención puede realizarse como un procedimiento discontinuo o continuo, preferiblemente como un procedimiento continuo.

La presente invención se ilustrará ahora solamente a modo de ejemplo y con referencia a los siguientes ejemplos.

Método de reacción general

Se realizaron todos los experimentos en o bien un autoclave de zirconio de 300 cm³ o bien un autoclave Hastelloy de 300 cm³, equipado con un agitador y una instalación de inyección de líquidos. Se colocaron la disolución de acetato de rutenio (18,7 g, aproximadamente un 5% en peso de rutenio), un compuesto estabilizador del sistema de catalizador (cuando se usó) y ácido acético (aproximadamente 10,0 g) en la base del autoclave. Se sometió a prueba la presión del autoclave a 32 barg con nitrógeno, se purgó dos veces con nitrógeno a 20 barg y luego tres veces con monóxido de carbono hasta 10 barg. Se colocó una carga inicial que consistía en acetato de metilo (aproximadamente 48,0 g), ácido acético (aproximadamente 34,0 g), yoduro de metilo (aproximadamente 13,3 g) y agua (aproximadamente 11,0 g) en el autoclave, que entonces se volvió a purgar con monóxido de carbono y se ventiló lentamente para impedir la pérdida de compuestos volátiles.

Se alimentó monóxido de carbono (8 barg) al autoclave que entonces se calentó, con agitación (1500 rpm) hasta 190°C. Se cebó el sistema de inyección de catalizador con aproximadamente 6,3 g de disolución de acetato de iridio (aproximadamente un 5% en peso de iridio) y ácido acético (aproximadamente 8,7 g) y se inyectó con una sobrepresión de monóxido de carbono para llevar la presión del autoclave hasta 28 barg.

Se monitorizó la velocidad de reacción mediante una caída en la presión del monóxido de carbono de un recipiente de lastre, normalmente presurizado hasta 82 barg. Se mantuvo el autoclave a una temperatura constante de 190°C y una presión de 28 barg a lo largo de toda la reacción. Tras cesar la captación de monóxido de carbono del recipiente de lastre, se aisló el autoclave del suministro de gas y se enfrió. Tras enfriar, se tomó una muestra de análisis de gas y se ventiló el autoclave. Se descargaron los componentes líquidos, y se analizaron para detectar subproductos líquidos mediante métodos de cromatografía de gases establecidos conocidos. Se cuantificaron los componentes detectados mediante la integración de los picos de componentes relativos con respecto a un patrón externo y se expresaron como partes por millón (ppm) en peso. El producto principal en cada uno de los experimentos de carbonilación discontinuos fue ácido acético.

Se usó la velocidad de captación de gas a cierto punto en una ejecución de la reacción para calcular la velocidad de carbonilación, como número de moles de reactivo consumidos por litro de composición de reactor desgasificada fría por hora (mol/l/h) a una composición de reactor particular (composición del reactor total basada en un volumen desgasificado frío)

Se calculó la concentración del acetato de metilo durante el transcurso de la reacción a partir de la composición de partida, asumiendo que se consumía un mol de acetato de metilo para cada mol de monóxido de carbono que se consumía. No se dejó espacio en la parte superior del autoclave para componentes orgánicos.

Prueba de estabilidad del sistema de catalizador

Al completarse la reacción de carbonilación (que es cuando no podía observarse captación de gas de monóxido de carbono), se dejó enfriar la disolución de reacción hasta temperatura ambiente. Entonces, se despresurizó el autoclave y se transfirió una muestra de 25 ml de la disolución de reacción enfriada del autoclave a un tubo Fischer-Porter. Se selló entonces el tubo, y se presurizó con nitrógeno hasta 0,5 barg y se calentó con agitación hasta 130°C

durante 5 horas antes de enfriar hasta temperatura ambiente y purgar.

Se determinó la formación o no de un precipitado mediante inspección visual del contenido del tubo.

Ejemplos

Experimento A

5

Se realizó un experimento de referencia con el autoclave cargado con acetato de metilo (47,96 g), ácido acético (44,1 g), disolución de acetato de rutenio (18,7 g), agua (11,0 g), yoduro de metilo (12,59 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (6,31 g) con ácido acético (8,7 g). La razón aproximada de iridio con respecto a rutenio era de 1:6. La velocidad de reacción a una composición de reacción calculada de acetato de metilo al 12% y los resultados de estabilidad del sistema de catalizador se muestran en la tabla 1.

10

Experimento B

Se realizó un experimento de referencia con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,01 g), ácido acético (43,1 g), disolución de acetato de rutenio (6,2 g), agua (13,24 g), yoduro de metilo (13,34 g). La disolución del catalizador consistía en una disolución de iridio (6,31 g) con ácido acético (8,72 g). La razón aproximada de iridio con respecto a rutenio era de 1:2. La velocidad de reacción a una composición de reacción calculada de acetato de metilo al 12% y los resultados de estabilidad del sistema de catalizador se muestran en la tabla 1.

15

Ejemplo 1.

Se repitió el experimento A excepto porque se cargó también el autoclave con 0,86 g de InI_3 . La velocidad de reacción a una composición de reacción calculada de acetato de metilo al 12% y los resultados de estabilidad del sistema de catalizador se muestran en la tabla 1.

20

Ejemplo 2

Se repitió el experimento A excepto porque se cargó también el autoclave con 1,73 g de InI_3 . La velocidad de reacción a una composición de reacción calculada de acetato de metilo al 12% y los resultados de estabilidad del sistema de catalizador se muestran en la tabla 1.

25

Ejemplo 3

Se repitió el experimento A excepto porque se cargó también el autoclave con 0,51 g de In(OAc)_3 . La velocidad de reacción a una composición de reacción calculada de acetato de metilo al 12% y los resultados de estabilidad del sistema de catalizador se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se repitió el experimento A excepto porque se cargó el autoclave con 6,92 g de disolución de rutenio y 1,013 g de In(OAc)_3 . Se ajustó la carga principal del autoclave a 48 g de acetato de metilo, 44,9 g de ácido acético, 13,7 g de agua y 13,3 g de yoduro de metilo. La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (3,18 g) con ácido acético (8,7 g). La razón de iridio con respecto a rutenio y con respecto a indio era de 0,5:2:2; sin embargo, la concentración de indio era la mitad de la del experimento B. La velocidad de reacción a una composición de reacción calculada de acetato de metilo al 12% y los resultados de estabilidad del sistema de catalizador se muestran en la tabla 1.

30

35

Tabla 1

Experimento	Razón molar de Ir:Ru:In	Velocidad a McOAc al 12% en peso, mol/l/h	Formación de precipitado
Experimento A	1:6	24	Sí
Ejemplo 1	1:6:1	27	No
Ejemplo 2	1:6:2	29	No
Ejemplo 3	1:6:1	26,5	No
Experimento B	1:2	19	No
Ejemplo 4	0,5:2:2	19	No

5 En la tabla 1, puede observarse que a partir de una comparación del experimento A (sin presencia de indio) con los ejemplos 1-3 (con presencia de indio) que tanto la estabilidad del catalizador como la velocidad de carbonilación mejoraron en los ejemplos 1-3. Puede observarse también que a partir de una comparación del experimento B (sin presencia de indio) con el ejemplo 4 (con presencia de indio y una reducción en la concentración de iridio) que la tasa de carbonilación se mantiene en el ejemplo 4.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol, acetato de metilo, dimetil éter y/o yoduro de metilo con monóxido de carbono en al menos una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, un co-catalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio y al menos un estabilizador del sistema de catalizador seleccionado de indio, cadmio, mercurio, galio y zinc y en el que la razón molar de iridio:promotor:estabilizador en la composición de reacción líquida se mantiene en el intervalo de 1:(de 3 a 10):(de 1 a 10).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de estabilizador del sistema de catalizador en la composición de reacción líquida es inferior a 9000 ppm.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el estabilizador del sistema de catalizador se selecciona de yoduros o acetatos de indio, cadmio, mercurio, galio y zinc.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el promotor es rutenio.
- 15 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la concentración del promotor en la composición de reacción líquida es inferior a 8000 ppm.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la concentración de agua en la composición de reacción líquida está en el intervalo del 0,1 al 20% en peso.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la carbonilación se lleva a cabo en dos zonas de reacción.
- 20 8. Uso de al menos uno de indio, cadmio, mercurio, galio y zinc como estabilizador del sistema de catalizador en un procedimiento para la producción de ácido acético, procedimiento que comprende la carbonilación de metanol, acetato de metilo, dimetil éter y/o yoduro de metilo con monóxido de carbono en al menos una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, un co-catalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio; y al menos un estabilizador del sistema de catalizador seleccionado de indio, cadmio, mercurio, galio y zinc y en el que la razón molar de iridio:promotor:estabilizador en la composición de reacción líquida se mantiene en el intervalo de 1:(de 3 a 10):(de 1 a 10).
- 25