

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 341**

51 Int. Cl.:  
**C07C 51/12** (2006.01)  
**C07C 51/47** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02704358 .7**  
96 Fecha de presentación: **06.02.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1358146**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE CARBONILACIÓN DE BAJA ENERGÍA.**

30 Prioridad:  
**07.02.2001 US 778663**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.12.2011**

73 Titular/es:  
**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION  
1601 WEST LBJ FREEWAY  
DALLAS, TX 75234, US**

72 Inventor/es:  
**SCATES, Mark, O.;  
BLAY, George A.;  
TORRENCE, G. Paull y  
BROUSSARD, Jerry, A.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 370 341 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 de carbonilación de baja energía

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere en general a procedimientos para obtener ácido acético; y en particular a un procedimiento de baja energía por medio de la carbonilación de metanol con monóxido de carbono y utilización de a lo sumo dos columnas de destilación en el tren de purificación primaria

**Antecedentes de la técnica**

10 Entre los procedimientos empleados comúnmente para sintetizar ácido acético, uno de los comercialmente más útiles es la carbonilación catalizada con rodio del metanol con monóxido de carbono que se enseña en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.769.329 de Paulik et al. El catalizador de la carbonilación comprende rodio, disuelto o disperso de otro modo en un medio de reacción líquido junto con un promotor del catalizador que contiene halógeno ejemplificado con el yoduro de metilo. Generalmente, la reacción se realiza con el catalizador disuelto en el medio de reacción líquido a través del cual se burbujea continuamente gas de monóxido de carbono. Paulik et al. desvelaron que se puede añadir agua a la mezcla de reacción para ejercer un efecto beneficioso sobre la velocidad de reacción.

15 Normalmente se usan concentraciones de agua mayores que aproximadamente 14 por ciento en peso. Este es el llamado procedimiento de carbonilación de "agua alta".

20 Una alternativa para el procedimiento de carbonilación de "agua alta" es el procedimiento de carbonilación de "agua baja" que se desvela en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.001.259; 5.026.908; y 5.144.068. Concentraciones de agua inferiores a 14 por ciento en peso y aun inferiores a 10 por ciento en peso se pueden usar en el procedimiento de carbonilación de "agua baja". El empleo de una concentración de agua baja simplifica el procesamiento corriente debajo del ácido carboxílico deseado a su forma glacial.

25 Es deseable en un procedimiento de carbonilación para obtener ácido acético minimizar el número de operaciones de destilación a fin de minimizar el uso de energía en el procedimiento. En este aspecto se desvela en la Patente de Estados Unidos Núm 5.416.237 de Aubigne et al. un procedimiento para la producción de ácido acético por la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de rodio, yoduro de metilo, y un estabilizador de la sal de yoduro. La mejora de acuerdo con la patente 5.416.237 reside en el mantenimiento de una concentración finita de agua hasta aproximadamente 10 por ciento en peso y una concentración de acetato de metilo de al menos 2 por ciento en peso en la composición de reacción líquida y la recuperación del producto de ácido acético por el paso de la composición de reacción líquida a través de una zona de evaporación instantánea para producir una fracción de vapor que pasa a una columna de destilación única de la cual se extrae el producto de ácido acético. El inconveniente de eliminar etapas de destilación es que sufre el nivel de pureza del producto. En particular las columnas de destilación tienden a extraer los yoduros de punto de ebullición alto así como los productos de contaminación de aldehído. Ambas impurezas impactan en la conveniencia comercial del producto final.

35 Varios medios para extraer yoduros son bien conocidos en la técnica. Hilton descubrió que las resinas macrorreticuladas de intercambio catiónico ácido fuerte con al menos uno por ciento de sus sitios activos convertidos a la forma de plata o mercurio exhibieron eficiencia de extracción notable para los contaminantes de yoduro en ácido acético u otro medio orgánico. La cantidad de plata o mercurio asociada con la resina puede ser como mínimo de aproximadamente uno por ciento de los sitios activos a como máximo 100 por ciento. Preferentemente aproximadamente 25 por ciento a aproximadamente 75 por ciento de los sitios activos se convirtieron a la forma de plata o mercurio y con máxima preferencia aproximadamente 50 por ciento. El procedimiento presente se desvela en la Patente de Estados Unidos Núm 4.615.806 para extraer varios yoduros del ácido acético. En particular se muestra en los ejemplos la extracción de yoduro de metilo, HI, I<sub>2</sub> y yoduro de hexilo.

45 Varias realizaciones de la invención básica desveladas en la Patente de Estados Unidos Núm 4.615.806 han aparecido posteriormente en la bibliografía. Se muestra en la Patente de Estados Unidos Núm 5.139.981 de *Kurland* un procedimiento para extraer yoduros del ácido carboxílico líquido contaminado con una impureza de haluro al poner en contacto el ácido contaminante con haluro líquido con una resina macrorreticular intercambiada con plata (I). El haluro reacciona con la plata unida a la resina y se extrae de la corriente de ácido carboxílico. La invención de la patente 5.139.981 se refiere más particularmente a un mejor procedimiento para producir las resinas macrorreticulares intercambiadas con plata adecuadas para usar en la extracción de yoduro del ácido acético.

50 La Patente de Estados Unidos Núm 5.227.524 de Jones desvela un procedimiento para extraer yoduros por medio de una resina macrorreticular de intercambio iónico ácido fuerte intercambiada con plata. La resina tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 por ciento de reticulado, un área de superficie en la forma intercambiado con protón menor que 10 m<sup>2</sup>/g después de secarse desde el estado húmedo con agua y un área de superficie mayor que 10 m<sup>2</sup>/g después de secarse desde el estado húmedo en que el agua se ha reemplazado con metanol. La resina tiene al menos uno por ciento de sus sitios activos convertidos a la forma de plata y preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento de sus sitios activos convertidos a la forma de plata.

La Patente de Estados Unidos Núm 5.801.279 de Miura et al. desvela un procedimiento de operación de una resina

macrorreticular de intercambio iónico ácido fuerte intercambiada con plata para extraer yoduros de una corriente de ácido acético tipo *Monsanto*. El procedimiento operativo involucra operar en el lecho de la resina intercambiada con plata mientras se elevan las temperaturas en etapas y poner en contacto el ácido acético y/o anhídrido acético que contiene los compuestos de yoduro con la resina. En la patente se ejemplifica la extracción de yoduro de hexilo del ácido acético a temperaturas de aproximadamente 25°C a aproximadamente 45°C.

Asimismo, otras resinas de intercambio iónico se han usado para extraer impurezas de yoduro del ácido acético y/o anhídrido acético. Se desvela en la Patente de Estados Unidos Núm 5.220.058 de Fish et al. el uso de resinas de intercambio iónico que tienen grupos funcionales tiol intercambiados con metal para extraer las impurezas de yoduro del ácido acético y/o anhídrido acético. Normalmente, el grupo funcional tiol de la resina de intercambio iónico se ha intercambiado con plata, paladio, o mercurio.

También se desvela en la Publicación Europea Núm. 0 685 445 A1 un procedimiento para extraer compuestos de yoduro del ácido acético. El procedimiento involucra poner en contacto una corriente de ácido acético que contiene yoduro con una polivinilpiridina a temperaturas elevadas para extraer los yoduros. Normalmente, el ácido acético se incorporó al lecho de la resina de acuerdo con la publicación '445 a una temperatura de aproximadamente 100°C.

Con presiones de costo crecientes y precios de energía más altos, existe una motivación creciente para simplificar las operaciones de fabricación de agentes químicos y en particular para reducir el número de etapas de fabricación. En este aspecto, cabe mencionar que en la Patente de Estados Unidos Núm 5.416.237 de Aubigne et al. se desvela un procedimiento de destilación de zona única para fabricar ácido acético. Tales modificaciones del procedimiento, si bien deseables en términos de costos de energía, tienden a aumentar las demandas sobre el tren de purificación. En particular, menores reciclados tienden a introducir (o no pueden extraer) un mayor nivel de yoduros en la corriente de producto y en particular más yoduros de un peso molecular superior. Por ejemplo, yoduro de octilo, yoduro de decilo y yoduros de dodecilo pueden estar presentes en la corriente de producto así como yoduro de hexadecilo; los cuales son difíciles de extraer por técnicas convencionales.

Asimismo también se conocen otras impurezas del ácido acético obtenidas por medio de la carbonilación de metanol catalizada por rodio, en especial aldehídos y ácido propiónico. En un artículo de Watson, *The Cativa™ Process for the Production of Acetic Acid*, Chem. Ind. (Dekker) (1998) 75 *Catalysis of Organic Reactions*, pp. 369-380, se propone que el acetaldehído se someta a reducción con hidrógeno en el sistema catalizado con rodio para dar etanol que posteriormente produce ácido propiónico. Se postula que la mejora de los sistemas catalizados con rodio han aumentando los niveles de decantación de las especies de rodio-acilo que formarán acetaldehídos libres en una tasa mayor.

La vía química precisa dentro del procedimiento de carbonilación del metanol que lleva a la producción de crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído y otros compuestos reductores de permanganato no está bien comprendida. Una teoría prominente para la formación de impurezas de crotonaldehído y 2-etil crotonaldehído en el procedimiento de carbonilación del metanol es que ellos provienen de las reacciones de condensación de aldol y aldol cruzado que involucran acetaldehído. Se han dirigido esfuerzos sustanciales para eliminar el acetaldehído.

Las técnicas convencionales usadas para eliminar acetaldehído y otras impurezas de carbonilo han incluido el tratamiento del ácido acético con oxidantes, ozono, agua, metanol, aminas, y similares. Además, cada una de estas técnicas puede o no combinarse con la destilación del ácido acético. El tratamiento de purificación más típico involucra una serie de destilaciones del producto de ácido acético. Asimismo, se sabe que las impurezas de carbonilo se pueden eliminar de las corrientes orgánicas por el tratamiento de las corrientes orgánicas con un compuesto amina tal como hidroxil amina que reacciona con los compuestos carbonilo para formar oximas seguido por la destilación para separar el producto orgánico purificado de los productos de reacción de la oxima. Sin embargo, este procedimiento para tratar el producto ácido acético añade costo al procedimiento.

Se desvela en la Patente de Estados Unidos Núm 5.625.095 de Miura et al. y la Solicitud Internacional PCT Núm. PCT/US97/18711, Publicación Núm. WO 98/17619 varios procedimientos de extracción de acetaldehídos y otras impurezas de un procedimiento de producción de ácido acético catalizado por rodio. Generalmente, estos procedimientos involucran extraer las impurezas indeseables de las corrientes de reciclado para reducir las concentraciones de acetaldehído del sistema.

### Sumario de la invención

Se proporciona de acuerdo con la presente invención un procedimiento de carbonilación de baja energía que utiliza en el tren de purificación primario a lo sumo dos columnas de destilación. De acuerdo con el procedimiento de la invención, la cantidad de aldehídos en la corriente de producto preferentemente se controla por la extracción de los aldehídos del sistema o por la operación de un procedimiento de modo que se generan bajos niveles de contaminantes de aldehído y sus derivados, tales como yoduros orgánicos. Más aún, se extraen yoduros de punto de ebullición alto por medio de una resina de intercambio iónico a temperatura alta de modo que el producto exhiba altos niveles de pureza.

Más específicamente, se proporciona de acuerdo con la presente invención un proceso continuo para producir ácido acético que incluye:

(a) hacer reaccionar metanol con una materia prima de monóxido de carbono en un reactor de carbonilación que contiene un medio de reacción catalítico mientras que mantiene en dicho medio de reacción durante el curso de dicha reacción al menos una concentración finita de aproximadamente 0,1 por ciento en peso hasta menos que 14 por ciento en peso de agua junto con: (i) una sal soluble en el medio de reacción a la temperatura de reacción en una cantidad operativa para mantener una concentración de yoduro iónico en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento en peso efectiva como un estabilizador y co-promotor del catalizador; (ii) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento de yoduro de metilo; (iii) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 por ciento en peso acetato de metilo; (iv) un catalizador de rodio; y (v) ácido acético. Una porción del medio de reacción se extrae del reactor y se vaporiza en una etapa de evaporación instantánea. El vapor evaporado rápidamente se destila para formar una corriente de producto de ácido acético líquido que utiliza hasta dos columnas de destilación mientras que proporciona una o más corrientes de reciclado al reactor. Los yoduros se extraen de la corriente residual de producto de ácido acético líquido y el valor de color de dicha corriente de ácido acético se controla simultáneamente de modo que el producto tenga un contenido de yoduro menor que aproximadamente 10 ppb de yoduro y un valor de color menor que 10. La etapa de extracción de yoduros y control del valor de color de dicha corriente de producto comprende poner en contacto la corriente residual de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio a una temperatura de al menos aproximadamente 50°C en el que al menos uno por ciento de los sitios activos de la resina se han convertido a la forma de plata o mercurio.

La cantidad de aldehído en la corriente de producto de ácido acético líquido está opcionalmente controlada por una de tres técnicas o combinaciones de estas técnicas que incluyen: (i) operar el reactor a una presión total de aproximadamente 1,52 a aproximadamente 4,0 MPa a la vez que se mantiene una presión parcial de hidrógeno menor que aproximadamente 41,34 kPa; (ii) mantener en el medio de reacción una concentración menor que aproximadamente 5 por ciento en peso de yoduro de metilo; y (iii) extraer impurezas de aldehído de al menos una de las corrientes de reciclado.

Las sales de yoduro particularmente preferidas son sales de yoduro de metales alcalinos tales como yoduro de litio. Las sales se pueden formar in situ, por ejemplo, por el añadido de acetato de litio o sal formadora de fosfinas, que incluyen los óxidos de fosfina pentavalentes para el reactor. Siempre que el yoduro iónico sea medible por la titulación con plata, minimice la precipitación de rodio y opere para mantener la mayor parte de o al menos 50% del rodio en el estado de oxidación Rh(I) en concentraciones en agua menores que 14%, es una "sal", como se define en la presente memoria. Las sales se pueden usar solas o en combinación para mantener el nivel requerido de yoduro iónico. Comparar la Patente US Núm 5.817.869 con la Patente US Núm 6.031.129.

Preferentemente los yoduros se extraen por uno de dos procedimientos:

(i) poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con una resina de intercambio iónico aniónica a una temperatura de al menos 100°C, seguido por poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio en el que al menos 1 por ciento de los sitios activos de dicha resina se han convertido a la forma de plata o mercurio, y

(ii) poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio a una temperatura de al menos 50°C, en el que al menos uno por ciento de los sitios activos de dicha resina se han convertido a la forma de plata o mercurio.

Cuando se utiliza una resina aniónica, las resinas particularmente preferidas incluyen resinas de polivinilpiridina y resinas de polivinilpirrolidona. Las resinas aniónicas se emplean normalmente a una temperatura de al menos aproximadamente 150°C.

El sustrato que se intercambia con plata o mercurio usado es preferentemente una resina catiónica de ácido fuerte macrorreticular. Las temperaturas pueden ser de aproximadamente 60 a aproximadamente 100°C. Una temperatura mínima de 60°C se emplea algunas veces mientras que una temperatura mínima de aproximadamente 70°C también se puede preferir en algunas realizaciones.

En general, cuando se emplea una resina catiónica de ácido fuerte intercambiada con plata o mercurio, normalmente de aproximadamente 25% a aproximadamente 75% de los sitios activos se convierten a la forma de plata o mercurio. Más normalmente aproximadamente 50% de los sitios activos se convierten de este modo.

Los aldehídos del sistema opcionalmente se pueden controlar por la extracción de aldehídos desde el reciclado al reactor por medio de, por ejemplo, destilación de una corriente de reciclado condensada.

En forma alternativa, el nivel de impurezas de aldehído en el sistema se puede controlar al minimizar la presión parcial de hidrógeno o los niveles de yoduro de metilo en el reactor. En particular, a una presión total en el reactor de 1,52 a 4,0 MPa se puede emplear una presión parcial de aproximadamente 0,69 a aproximadamente 27,56 kPa de hidrógeno. Se puede preferir una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 6,89 a aproximadamente 27,56 kPa. Un nivel relativamente bajo de yoduro de metilo en el reactor puede ser aproximadamente 5 por ciento en peso

o menos. Asimismo también se puede emplear un nivel de yoduro de metilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso.

5 El ácido acético obtenido por el procedimiento descrito en la presente memoria tiene un contenido de ácido propiónico menor que aproximadamente 500 ppm. Normalmente, el ácido producto tiene un contenido de ácido propiónico menor que aproximadamente 250 ppm, se prefiere menor que aproximadamente 150 ppm.

Un procedimiento particularmente preferido utiliza presiones parciales de hidrógeno relativamente bajas en el reactor para controlar las impurezas de aldehído. La corriente de producto en muchos casos incluye yoduros orgánicos con una longitud de cadena alifática C10 o más que deben eliminarse. Algunas veces más de 25% de los yoduros presentes, o incluso 50%, tienen una longitud de cadena orgánica de más de 10 átomo de carbono.

10 Los yoduros de decilo y yoduros de dodecilo son especialmente prevalentes en ausencia de extremos pesados y otros aparatos de terminación y son difíciles de eliminar de la corriente de producto como será apreciado a partir de los datos que se presentan de aquí en adelante. Los sustratos catiónicos intercambiados con plata de la presente invención normalmente extraen más de 90% de tales yoduros; con frecuencia la corriente de producto tiene de 10 a aproximadamente 1000 ppb de yoduro total antes del tratamiento que puede hacer inusable el producto para aplicaciones sensibles al yoduro.

15 De aproximadamente 20 ppb a aproximadamente 750 ppb antes del tratamiento de extracción de yoduro es relativamente típico, mientras que el tratamiento de extracción de yoduro es preferentemente operativo para extraer al menos aproximadamente 99% del yoduro total presente.

20 En una realización típica, el tratamiento de extracción de yoduro involucra poner en contacto el producto con una resina de intercambio iónico macrorreticular funcionalizada con ácido sulfónico e intercambiada con plata, en la que el producto tiene un contenido de yoduro orgánico mayor que 100 ppb antes del tratamiento y un contenido de yoduro orgánico menor que 10 ppb después de poner en contacto la resina.

Las siguientes solicitudes relacionadas pertenecientes al representante de la presente invención se indican en las porciones pertinentes, las cuales se describen adicionalmente en la presente memoria:

25 U.S. Núm Serie 09/386.708, presentada el 31 de agosto de 1999 de Mark O. Scates et al., titulada "Rodio/Inorganic Iodide Catalyst System for Methanol Carbonylation Process with Improved Impurity Profile"; U.S. Núm Serie 09/386.561, presentada el 31 de agosto de 1999 de Hung-Cheun Cheung et al., titulada "Rhodium/Inorganic Iodide Catalyst System for Methanol Carbonylation Process with Improved Impurity Profile"; y U.S. Núm Serie 09/534.868, presentada el 21 de marzo de 2000 de George.A. Blay et al., titulada  
30 "Method of Removing Organic Iodides from Organic Media".

Las características precedentes y siguientes de la presente invención se apreciarán adicionalmente a partir de la siguiente discusión.

35 A menos que se indique lo contrario por el contexto o explícitamente, como se usa en la presente memoria, "%", "por ciento" o similares se refiere al porcentaje. Asimismo, la terminología "ppm", "partes por millón" y similares y "ppb" se refiere a partes por millón en peso o partes por mil millones en peso, respectivamente, a menos que se defina de otro modo. La terminología "sitios activos" de una resina de intercambio iónico se refiere a los sitios de intercambio iónico disponibles en tal resina. Por ejemplo, en una resina de intercambio iónico catiónica que tiene una capacidad de intercambio catiónico de 2 meq/g, 2 meq/g constituye 100% de los sitios activos, 1 meq/g constituye 50% de los sitios activos y demás.

#### 40 **Descripción de los dibujos**

La invención se describe en detalle a continuación en relación con las diversas Figuras. En las Figuras:

La **Figura 1** es un diagrama esquemático de un primer aparato útil para practicar la presente invención;

La **Figura 2** es un diagrama esquemático de un segundo aparato útil para practicar la presente invención;

45 La **Figura 3** es un gráfico de concentración de yoduro en ácido acético tratado versus tiempo para muestras comerciales de material del residuo de una columna de secado en la que se realiza el tratamiento en condiciones de temperatura ambiente;

La **Figura 4** es un gráfico de yoduro en eluyente de ácido acético versus tiempo para yoduro de dodecilo y yoduro de hexilo después del tratamiento a varias temperaturas;

50 La **Figura 5** es un gráfico de yoduro versus tiempo en eluyente de ácido acético después del tratamiento para yoduro de hexilo y yoduro de neopentilo;

La **Figura 6** es un gráfico de varias isotermas de elución a 25°C a 100°C para la extracción de yoduro de alquilo del ácido acético; y

La **Figura 7** es un gráfico de concentración de yoduro en eluyente de ácido acético versus tiempo para muestras comerciales de material tratado a 25°C y a 50°C de acuerdo con la presente invención.

### Descripción detallada

5 Se apreciará que el procedimiento catalizado por rodio para preparar ácido acético es bien conocido. En consecuencia, la invención se describirá en términos de diferencias de los procedimientos de la técnica previa tales como se describen en la Patentes de Estados Unidos Núm. 5.001.259; 5.026.908; 5.144.068. Existen dos criterios que se satisfacen convenientemente para mantener el óptimo rendimiento del sistema de reacción para la carbonilación de metanol catalizada por rodio a ácido acético. Esto está por encima y sobre el mantenimiento del sistema catalizador estable del cual el catalizador de rodio no precipita durante el curso de la recuperación del producto. Primero se desea mantener una alta productividad en el reactor de carbonilación mismo que se mide por la cantidad de ácido acético formado por unidad de tiempo o peso del medio de reacción líquido contenido en el reactor. Esto se puede denominar "productividad del reactor" o "rendimiento espacio tiempo del reactor", también mencionado como "STY". En segundo lugar, la mejora del procedimiento presente contempla el mantenimiento de la productividad óptima medida por el ácido acético glacial recuperado finalmente en el sistema combinado que incluye tanto el reactor de carbonilación como el tren de purificación. Los expertos en la técnica reconocerán que el agua es un componente indeseable del ácido acético crudo y que cuanto más agua existe en la corriente de producto, mayor será el costo operativo y la inversión de costo requerida en el sistema de purificación de la recuperación del producto. En consecuencia, también existe una productividad del sistema que se considera además de la suma de la productividad de la reacción con la productividad del sistema que depende del grado en que el agua se mantiene fuera del residuo de la corriente de producto crudo. Esta es la corriente del secador, la productividad del sistema global será mayor siempre que la productividad de la reacción se mantenga con un perfil de impureza adecuado.

Para los fines de la presente invención, el catalizador que se emplea incluye un componente de rodio y un promotor de halógeno en el que el halógeno normalmente es yodo. El sistema catalizador es preferentemente en general homogéneo como es bien sabido. El componente de rodio de un sistema catalizador de la presente invención se considera que está presente en la forma de un compuesto de coordinación de rodio con un componente halógeno que proporciona al menos uno de los ligandos de tal compuesto de coordinación. Además de la coordinación de rodio y halógeno, se considera que el monóxido de carbono y los ligandos forman compuestos de coordinación o complejos con rodio. El componente de rodio del sistema catalizador en la presente invención se puede proporcionar por la introducción del rodio en la zona de reacción en la forma de metal de rodio, sales y óxidos de rodio, compuestos orgánicos de rodio, compuestos de coordinación de rodio y similares. El componente promotor de halógeno del sistema de un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. En consecuencia se pueden usar alquilo, arilo y haluros de alquilo o arilo sustituidos. Preferentemente, los promotores de haluro están presentes en la forma de un haluro de alquilo en el que el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol libre que se carbonila. Por ejemplo en la carbonilación del metanol a ácido acético, el promotor de haluro comprenderá haluro de metilo y con máxima preferencia yoduro de metilo. El medio de reacción empleado puede incluir cualquier disolvente compatible con el sistema catalizador y puede incluir alcoholes puros, o mezclas de la materia prima de alcohol y/o el ácido carboxílico deseado y/o ésteres de los dos compuestos. El disolvente y el medio de reacción preferidos para el procedimiento de la presente invención comprenden ácido acético.

El agua también se mantiene en el medio de reacción pero a concentraciones relativamente bajas; es decir concentraciones inferiores a aproximadamente 14%. Se ha demostrado (Patentes de Estados Unidos Núm. 5.001.259; 5.026.908; y 5.144.068) que se puede obtener una velocidad de reacción sustancialmente igual y superior a las velocidades de reacción obtenidas con concentraciones de agua por encima de aproximadamente 14% con concentraciones de agua inferiores a 14% y como mínimo de 0,1 por ciento en peso. De acuerdo con la presente invención las velocidades de reacción deseadas se obtienen a concentraciones de agua baja por el mantenimiento en el medio de reacción de un éster que corresponde al alcohol que se carbonila y el producto ácido del reactivo de carbonilación y con máxima preferencia un ion yoduro adicional que está sobre y por encima del yoduro que está presente como promotor del catalizador tal como yoduro de metilo u otro yoduro orgánico. En consecuencia, en la reacción de carbonilación del metanol a ácido acético, el éster es acetato de metilo y el copromotor de yoduro adicional es una sal yoduro, la más preferida es el yoduro de litio.

50 Se ha hallado que con concentraciones de agua baja, el acetato de metilo y el ion yoduro pueden actuar como promotores de la velocidad cuando están presentes concentraciones relativamente altas de cada uno de estos componentes y que la promoción es más alta cuando ambos componentes están presentes en forma simultánea como se desvela en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.001.259; 5.026.908; 5.144.068.

55 En forma adicional, se ha demostrado que en los medios de reacción que tiene una concentración de acetato de metilo mayor que aproximadamente 2 por ciento en peso, el ion yoduro es necesario no solo para aumentar la velocidad de reacción sino también para estabilizar el catalizador de rodio debido al efecto perjudicial de las concentraciones altas de acetato de metilo sobre su estabilidad, incluso a concentraciones altas de agua.

La Tabla 1 brinda intervalos adecuados de algunos de los diversos componentes del reactor usados en el procedimiento de la presente invención.

Tabla 1. Intervalos amplios y preferidos de los componentes

	ESTABILIZACIÓN		MEJORA DE VELOCIDAD	
	Amplio % en peso	Preferido % en peso	Amplio % en peso	Preferido % en peso
Agua	0,1-14	1-10	0,1-14	1-10
Yoduro inorgánico	2-20	5-15	2-20	10-20
Acetato de metilo	0,5-30	0,5-5	0,5-30	2-5
Yoduro de metilo	1-20	2-16	1-20	5-16
Ácido acético	Resto	Resto	Resto	Resto
Rodio (ppm)	500-5000	750-1500	500-5000	750-1500

5 Las proporciones de agua, ion yoduro, acetato de metilo y yoduro de metilo se exponen en intervalo amplio y preferido, o los intervalos óptimos para obtener la estabilización del catalizador y el aumento de la velocidad de reacción. El intervalo preferido es el que se prefiere desde el punto de vista del rendimiento óptimo del sistema completo que incluye el sistema de recuperación del producto primario como se explicó antes. Se observará que las concentraciones recomendadas son, muy generalmente, las mismas para la estabilización y también para la mejora de la velocidad.

10 Las resinas de intercambio iónico adecuadamente estables utilizadas en relación con la presente invención para preparar resinas de intercambio de plata o mercurio para la extracción de yoduro normalmente son del tipo "RSO3H" clasificada como "ácido fuerte", es decir, ácido sulfónico, resinas de intercambio catiónico de tipo macrorreticular (macroporosa). Los sustratos de intercambio iónico particularmente adecuados incluyen la resina Amberlyst®15 (Rohm y Haas) adecuada para usar a temperaturas elevadas. Se pueden emplear otros sustratos de intercambio iónico adecuados tales como zeolitas, con la condición de que el material sea estable en el medio orgánico en las  
15 condiciones de interés, es decir, no se descompondrán químicamente o liberarán plata o mercurio en el medio orgánico en cantidades inaceptables. Los sustratos de intercambio iónico catiónicos de zeolita se desvelaron por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm 5.962.735 de Kulprathipanja et al.

20 A temperaturas mayores que aproximadamente 50°C, el sustrato catiónico de intercambio de plata o mercurio puede tender a liberar cantidades pequeñas de plata en el orden de 500 ppb o menos y en consecuencia el sustrato de intercambio de plata o mercurio es químicamente estable en las condiciones de interés. Más preferentemente las pérdidas de plata son menores que aproximadamente 100 ppb en el medio orgánico y aún más preferentemente menores que aproximadamente 20 ppb en el medio orgánico. Las pérdidas de plata pueden ser ligeramente más altas después del montaje o si el procedimiento se realiza con exposición a la luz ya que el yoduro de plata se considera fotorreactivo y puede formar complejos solubles si se pone en contacto con la luz. En cualquier caso, si  
25 así se desea, se puede colocar un lecho de material catiónico en la forma no intercambiada corriente abajo del material de intercambio de plata o mercurio de la presente invención, para atrapar cualquier plata o mercurio liberado de la resina de intercambio iónico catiónica.

30 El procedimiento de la presente invención se puede realizar en cualquier configuración adecuada. Una configuración particularmente preferida es utilizar un lecho de material particulado (denominado en la presente memoria como "lecho protector") en la medida que esta configuración sea particularmente conveniente. Una velocidad de flujo típica, tal como se usa cuando se purifica ácido acético, es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 volúmenes de lecho por hora (BV/hr). Un volumen de lecho es simplemente el volumen ocupado por la resina en el lecho. En pocas palabras, se dice que para 100 ml de resina el volumen de lecho es 100 ml. Las velocidades de flujo  
35 típicas son usualmente de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 BV/hr, con aproximadamente 8 BV/hr como preferida en muchas realizaciones.

Se emplean velocidades de flujo similares cuando se utiliza un lecho protector aniónico de una resina de piridina o pirrolidona. La terminología "resina de piridina", "polímero que contiene anillo de piridina", "polímero de piridina" y similares usados en la presente memoria se considera que se refiere a un polímero que contiene anillos de piridina sustituida o no sustituida o anillos policondensados que contiene piridina sustituida o no sustituida tales como anillos de quinolina. Los sustituyentes incluyen los inertes en las condiciones del procedimiento de carbonilación del metanol tales como un grupo alquilo y grupo alcoxi. Los ejemplos típicos de los polímeros que contienen anillo de piridina insoluble incluyen los obtenidos por la reacción de vinilpiridina con un monómero de divinilo o por la reacción de vinilpiridina con un monómero de vinilo que contiene monómero de divinilo, tal como copolímeros de 4-  
40 vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de 2- vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de estireno, vinilbenceno y

divinilbenceno, copolímeros de vinilmetilpiridina y divinilbenceno y copolímeros de vinilpiridina, acrilato de metilo y diacrilato de etilo. Los polímeros particularmente preferidos se describen en la Patente de Estados Unidos Núm 5.334.755 de Yoneda et al. El polímero con grado de reticulación relativamente alto es el más preferido.

5 La expresión "resina de pirrolidona", "polímero que contiene anillo de pirrolidona", polímero de pirrolidona y similares usada en la presente memoria está destinada a referirse a un polímero que contiene anillos de pirrolidona sustituida o no sustituida. Los sustituyentes pueden incluir los inertes al medio de carbonilación de metanol tal como grupos alquilo o grupos alcoxi. Los ejemplos típicos de polímeros que contienen anillo de pirrolidona insolubles incluyen los obtenidos por la reacción de vinil pirrolidona con un monómero de vinilo que contiene monómero de divinilo tal como un co-polímero de una vinil pirrolidona y divinil benceno. Los polímeros de pirrolidona se discuten en la Patente de Estados Unidos Núm 5.466.874 de Scates et al. así como en la Patente de Estados Unidos Núm 5.286.826; 10 4.786.699 y 4.139.688. Un sustrato de polímero de pirrolidona preferido está disponible bajo la marca de Reillex® de Reilley Tar y Chemical Corporation of Indianapolis, IND.

15 Es conveniente que el polímero que contiene un anillo heterocíclico con nitrógeno anterior se pueda reticular en al menos 10%, preferentemente al menos 15% o 20% y hasta 75%. Un grado de reticulación inferior a 10% es desventajoso porque la resistencia mecánica del polímero se puede degradar durante el uso. A medida que aumenta el grado de reticulación, la disponibilidad de la superficie del polímero puede estar excesivamente restringida. Por lo tanto se prefiere un grado de reticulación máximo de 50 o 60 por ciento. La expresión "grado de reticulación" usada en la presente memoria se refiere al contenido, en términos de, por ejemplo, % en peso, del monómero de divinilo.

20 Un polímero insoluble de piridina o pirrolidona puede estar en forma de base libre o forma N-óxido o forma cuaternizada como se indicó anteriormente. El polímero que contiene anillo de piridina o pirrolidona insoluble está preferentemente en una forma de perla o granular, más preferentemente en una forma esférica, que tiene un diámetro de partícula de 0,01 - 2 mm, preferentemente 0,1-1 mm, más preferentemente 0,25 - 0,7 mm. Los polímeros que contienen piridina disponibles en el comercio tales como Reillex-425 (producto de Reilly Tar y Chemical Corporation) y KEX-316, KeX- 501 y KEX- 212 (productos de Koei Chemical Co., Ltd.) se pueden usar 25 adecuadamente para el fin de la presente invención. Como se indicó anteriormente las pirrolidonas también están disponibles en Reilly Tar y se prefiere un grado de reticulación de al menos aproximadamente 20%.

30 La presente invención se describe adicionalmente en relación con las **Figuras 1 y 2** en las que números similares designan partes similares. Se muestra en la **Figura 1** un primer aparato **10** útil para practicar el procedimiento de la presente invención. El aparato **10** incluye un reactor **12**, un vaporizador, una columna separadora **16**, así como opcionalmente, un lecho de la resina de temperatura alta **20**, medio intercambiador de calor **22** y un lecho de la resina **24**. También se proporciona un condensador **30** para la recolección de las fracciones livianas de la columna separadora. En la **Figura 1**, la columna **16** opera tanto en las fracciones livianas como en la columna de destilación por deshidratación.

35 El ácido acético se fabrica en una reacción en fase líquida normalmente a aproximadamente 150°C - 200°C en el reactor **12** a una presión de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 bar. El monóxido de carbono y metanol se introducen en forma continua en el reactor y se mezclan de nuevo en el que la transferencia de masa de monóxido de carbono en la fase líquida se maximiza con mezclado adecuado, indicado en **32**, a una presión parcial de monóxido de carbono alta. Los subproductos no condensables se expulsan del reactor para mantener una presión parcial de monóxido de carbono óptima en el reactor, como se indica en **34**. El gas de escape del reactor se trata 40 para recuperar los productos condensables del reactor, por ejemplo, yoduro de metilo, antes de quemar lo gases.

45 La solución del catalizador, que contiene el ácido acético producto, así como varios componentes de la mezcla de reacción, tales como complejos de rodio y sales de yoduro, se extraen y proporcionan al vaporizador **14** por medio de la línea **36**. En el vaporizador **14**, el ácido acético producto y la mayor parte de las fracciones livianas (yoduro de metilo, acetato de metilo, agua) se separan de la solución del catalizador del reactor y se envían con los gases disueltos a la sección de purificación por medio de una vaporización de etapa única adiabática. Esta separación del crudo también actúa para eliminar el calor exotérmico de la reacción. La solución del catalizador se recicla en el reactor **12** por medio de una línea de reciclado del catalizador **38**.

50 El producto de vapor del vaporizador **14** procede por medio de la línea **40** a la columna separadora (fracciones livianas) **16**. Yoduro de metilo, acetato de metilo, y una porción del agua se condensan en el espacio superior en **30** para formar dos fases (orgánica y acuosa). Una o ambas fases se pueden tratar para eliminar aldehídos e impurezas de aldehído antes de retornar al reactor por medio de las líneas **42, 44, 46** indicadas en la **Figura 1**. Como se indicó antes, los procedimientos preferidos para tratar estas fases se describen en la Patente de Estados Unidos Núm 5.625.075 y la publicación WIPO WO 98/17619. Una porción de espacio superior, la fase acuosa, por ejemplos, se puede reciclar a la columna **16** como reflujo por medio de la línea **48**, mientras que el residuo de la columna **16** se 55 recicla al reactor **12** por medio de las líneas **50, 46**.

El ácido acético producto se extrae por medio de una corriente secundaria **52** y se incorpora a un lecho de la resina **20** a temperatura y presión elevada. La corriente secundaria se ubica cerca de la parte inferior de la columna y se puede extraer como una corriente secundaria de vapor o líquido. Si esta una corriente secundaria de vapor, se condensa antes de incorporarse al lecho **20**. Normalmente, el lecho **20** opera a una temperatura superior de



aproximadamente 170°C y consiste en una resina de intercambio iónico aniónica, polimérica que contiene anillo heterocíclico. Con máxima preferencia, el lecho de la resina **20** es un lecho de la resina de piridina o resina de pirrolidina particulada como se describió anteriormente, adecuadamente reticulada de modo que resista el procesamiento a temperaturas y presiones elevadas.

- 5 El producto deja el lecho de la resina de temperatura alta **20** por medio de la línea **54** y se transporta al intercambiador de calor **22** en el que el producto se enfría a una temperatura de aproximadamente 100°C o menos.

Se usan un lecho de la resina macroporosa catiónica de intercambio con plata **24** para extraer adicionalmente yoduros. El ácido acético producto sale del sistema en la línea **56**.

- 10 La **Figura 2** muestra un aparato alternativo **10** en el que se puede practicar el procedimiento de la invención. Las partes se numeran en la **Figura 2** como en la **Figura 1** y operan en forma sustancialmente igual, excepto que además se proporciona una columna de deshidratación separada **18** para recibir la corriente de ácido acético producto de la columna **16** por medio de la línea **52** así como un sistema de extracción de yoduro diferentes que se describe a continuación. El espacio superior del recipiente **18** se condensa en **58** y se convierte en dos fases, acuosa y orgánica, las cuales se reciclan al reactor **12**. La corriente acuosa también se refluja a la columna **18** por medio de la línea **62**. El ácido acético crudo seco sale de la columna **18** como una corriente residual en **64** y se proporciona al intercambiador de calor **22** que enfría el producto de modo que la temperatura promedio en el lecho de la resina **24** se mantenga preferentemente entre aproximadamente 50 y 70°. Si se desea operar en el lecho **24** a una temperatura superior, puede ser conveniente localizar el intercambiador de calor **22** corriente arriba del lecho **24**. Después de enfriar, la corriente se trata en el lecho de la resina **24** y se enfría nuevamente en el intercambiador de calor **26** antes de incorporarse al lecho de la resina **28**. El lecho de la resina **28** también es un lecho de medio de intercambio iónico catiónico de intercambio de plata o mercurio y opera normalmente a una temperatura de producto promedio de aproximadamente 35°C a aproximadamente 20°C.

- 25 Como se usa en la presente memoria, la expresión "tren de purificación primaria" y terminología similar se refiere al equipamiento de purificación que opera en la corriente de producto primario proveniente del vaporizador, que excluye el equipamiento de recuperación de tuberías, depuradores, extracción de alcanos y demás, con respecto a la **Figura 1**, el tren de purificación primaria consiste en la columna de fracciones livianas y deshidratación **16**, el lecho de la resina de temperatura alta **20**, el lecho de la resina **24** y los conductos asociados. Se observa que el vaporizador generalmente no se considera parte del tren de purificación primaria ni los depuradores y similares. En consecuencia con respecto a la **Figura 2**, el tren de purificación primaria incluye la columna de fracciones livianas **16**, columna de deshidratación **18** y lechos de la resinas **24** y **28**.

Los procedimientos particularmente preferidos de la operación en los lechos de la resina, especialmente el lecho **24**, se describen a continuación. Además, se observa que las impurezas de aldehído se controlan por la optimización de las condiciones en el reactor **12** como se describe de aquí en adelante de la presente.

### **Ejemplos**

- 35 Los siguientes Ejemplos 1-5 y Ejemplos comparativos A a F usados en los procedimientos se describen a continuación. A menos que indique lo contrario, la extracción de yoduro se realizó por medio de Amberlyst® intercambiada con plata, son resina 15. La resina (100 ml húmeda) se cargó en una columna de vidrio OD de 22 mm y el ácido acético que contiene yoduros se eluyó a una velocidad de flujo de 13,3 ml/min. Los niveles de yoduro en el eluato se midieron cada dos horas (2). Los yoduros totales se miden en el eluato por cualquier técnica adecuada.
- 40 Una técnica adecuada es por medio del análisis de activación neutrónica (NAA) que es bien conocido en la técnica. También se midieron los niveles de yoduro para las especies particulares. Un procedimiento preferido en este último aspecto es la cromatografía gaseosa que utiliza un detector de captura de electrones.

### **Ejemplos comparativos A y B**

- 45 Las muestras del residuo de la columna de secado de una planta de ácido acético tipo *Monsanto* convencional que contiene 540 ppb de yoduro total y 238 ppb de yoduro total se trataron a temperatura ambiente por medio de un lecho de intercambio de plata de la resina Amberlyst® y los yoduros totales en el eluato se midieron en función del tiempo como se muestra en la **Figura 3**. Como se puede observar en la **Figura 3**, la extracción de yoduro total normalmente fue menor que aproximadamente 90% en el inicio de la prueba y progresivamente decayó durante un período de 10 horas a eficiencias de extracción mucho menores.

- 50 Los diversos componentes de yoduro en la alimentación que se identificaron incluyen:

yoduro de metilo

yoduro de etilo

2-yodo-2-metil propano

yoduro de propilo

yoduro de 2-butilo

yoduro de butilo

yodo

yoduro de pentilo

5 yoduro de hexilo

yoduro de octilo

yoduro de decilo

yoduro de dodecilo

yoduro de hexadecilo

10 Los componentes de yoduro orgánico de alto peso molecular predominantes identificados fueron yoduro de decilo y yoduro de dodecilo.

#### **Ejemplos comparativos de C y D y Ejemplo 1**

15 Mediante el procedimiento descrito antes, se midió la dependencia de la temperatura del desempeño del lecho protector para niveles relativamente altos (ppm) de yoduros orgánicos en ácido acético. Los resultados para el yoduro de dodecilo (Ejemplo C) y yoduro de hexilo (Ejemplo D) a 25°C y para el yoduro de dodecilo a 100°C se muestran en la **Figura 4**. Los resultados indican que el desempeño del lecho protector está muy aumentado a 100°C sobre 25°C, en particular para yoduro de dodecilo. Las mejoras del desempeño incluyen la eficiencia de extracción y la vida útil del lecho.

#### **Ejemplos comparativos E,F**

20 Mediante el procedimiento descrito antes, se investigó el efecto de la ramificación de cadena sobre el desempeño del lecho protector por la comparación de la extracción del yoduro de hexilo con la extracción de yoduro de neopentilo (Ejemplo F). Los resultados aparecen en la **Figura 5**.

#### **Ejemplos 2 - 4**

25 Mediante el procedimiento descrito antes, se evaluó el desempeño del lecho protector de intercambio de plata Amberlyst® 15 para la extracción de yoduro de dodecilo a 25°C, 50°C, 75°C, y 100°C y para la extracción de yoduro de hexilo a 25°C. Los resultados aparecen en la **Figura 6** en la que los Ejemplos C y D también aparecen para los fines de comparación. En la presente memoria nuevamente, se puede observar que las eficiencias de extracción en la capacidad útil del lecho están muy aumentadas a temperaturas superior de aproximadamente 50°C.

#### **Ejemplo 5**

30 Mediante los procedimientos descritos antes, las muestras de ácido acético (residuo de la columna de secado) de una planta de ácido acético tipo *Monsanto* que contiene respectivamente de 540 ppb yoduro total (Ejemplo A), 238 ppb de yoduro total (Ejemplo B) y 259 ppb de yoduro total (Ejemplo 5). El ácido se trató, como antes, por medio de una lecho protector de intercambio de plata Amberlyst®15 a 25°C y 50°C. Como se puede observar en la **Figura 7**, el desempeño a 50°C fue muy superior a las eficiencias de extracción a 25°C. En efecto el lecho protector extrajo más de 99% (extracción casi cuantitativa) del yoduro total a 50°C.

35 Como parte de la presente invención es conveniente controlar la cantidad de impurezas de acetaldehído carbonilo que se incluyen en la corriente de producto. Algunas técnicas involucran el tratamiento de ácido acético con oxidantes, ozono, agua, metanol, aminas y similares. Estas técnicas podrían incluir, por ejemplo, la extracción de impurezas de carbonilo de las corrientes orgánicas por el tratamiento de la corriente orgánica con un compuesto amina tal como hidroxilamina que reacciona con los compuestos carbonilo para formar oximas seguido por la destilación para separar el producto orgánico purificado de los productos de reacción de oxima. Como se indicó antes, este procedimiento añade costo al procedimiento.

45 Se desvelan en la Patente de Estados Unidos Núm 5.625.095 de Miura et al. y la Solicitud Internacional PCT Núm PCT/US 97/18711 Publicación Núm WO98/17619 varios procedimientos de extracción de aldehídos y otras impurezas de un procedimiento de producción de ácido acético catalizado por rodio. En general estos procedimientos involucran la extracción de impurezas indeseables de las corrientes de reciclado del procedimiento para reducir las concentraciones de acetaldehído en el sistema. La descripción de la patente '095 y la Solicitud Internacional Núm PCT/US97/18711 y estas técnicas se pueden usar para controlar la concentración de acetaldehído en el sistema de la presente invención.

50 Otro procedimiento es controlar la concentración de acetaldehído en la corriente de producto por la minimización de

la producción de subproductos. Se ha descubierto que al mantener las presiones parciales de hidrógeno a o debajo de los niveles previamente reconocidos en la técnica es beneficioso. La producción de aldehído ácido y sus derivados, en particular crotonaldehído y 2-etil crotonaldehído se puede reducir drásticamente. Los siguientes ejemplos ilustran esta característica que se puede emplear en relación con la presente invención.

5 Un sistema de reacción que se emplea, en el que se demuestra la presente mejora, comprende (a) un reactor de carbonilación homogénea en fase líquida, (b) un llamado "vaporizador", y (c) una "columna separador de yoduro de metilo-ácido acético". El reactor de carbonilación normalmente es un autoclave agitado dentro del cual los contenidos líquidos de reacción se mantiene automáticamente a un nivel constante. En este reactor hay metanol fresco introducido en forma continua, agua suficiente para mantener al menos una concentración finita de agua en el medio de reacción, solución del catalizador reciclada de la base vaporizador, y yoduro de metilo y acetato de metilo reciclados de la parte superior de la columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético. Se pueden emplear sistemas de destilación alternativos siempre que proporcionen medios para recuperar el ácido acético crudo y reciclar al reactor la solución del catalizador, el yoduro de metilo, y el acetato de metilo. En el procedimiento, una alimentación mixta de monóxido de carbono/ hidrógeno se introduce en forma continua en el reactor de carbonilación justo debajo del agitador que se usa para agitar los contenidos. La alimentación gaseosa mixta, obviamente, se dispersa por completo a través del líquido de reacción por este medio. Una corriente de purga gaseosa se descarga del reactor para evitar el desarrollo de subproductos gaseosos y mantener una presión parcial de monóxido de carbono establecida en una presión de reactor total determinada. Por el control de la descarga de gases, también es posible controlar la presión parcial de hidrógeno en el reactor. La temperatura del reactor se controla automáticamente, y la alimentación de monóxido de carbono/hidrógeno se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión del reactor total deseada.

El producto líquido se extrae del reactor de carbonilación a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en este y se introduce en el vaporizador en un punto intermedio entre la parte superior e inferior de este. En el vaporizador la solución del catalizador se retira como una corriente base (predominantemente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo, y agua), mientras que la parte superior del vaporizador comprende en gran parte el ácido acético producto junto con yoduro de metilo, acetato de metilo, y agua. Una porción del monóxido de carbono e hidrógeno junto con subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno, y dióxido de carbono sale de la parte superior del vaporizador.

30 El ácido acético producto extraído de la base de la columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético (también se puede retirar como una corriente secundaria cerca de la base) posteriormente se extrae para la purificación final según se desee por procedimientos bien conocidos en la técnica y que están fuera del alcance de la presente invención. La parte superior de la columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético, que comprende principalmente yoduro de metilo y acetato de metilo, se recicla al reactor de carbonilación.

35 El procedimiento de control de la reacción principal comprende analizar continuamente los contenidos líquidos del reactor así como el contenido de monóxido de carbono e hidrógeno del gas en la tubería de salida del reactor y, sobre la base de estos análisis controlar el flujo del monóxido de carbono, hidrógeno, agua, metanol, y yoduro de metilo para mantener la composición del medio de reacción especificada. También se debe explicar que la adición de metanol al reactor de carbonilación no se basa es un análisis de sus contenidos para metanol sino, más bien en el análisis del contenido del acetato de metilo. La mayor parte del metanol se convierte casi inmediatamente a acetato de metilo cuando ingresa en el reactor de carbonilación.

45 En un proceso continuo que se describió anteriormente, el sistema catalizador se mantiene, con los reactivos que se suministran continuamente a la zona de reacción que contiene el sistema catalizador a la temperatura y presión deseadas. Los productos se extraen continuamente, como se describió anteriormente por la extracción de una porción de la solución que contiene el sistema catalizador, alimentación sin reaccionar, componentes en equilibrio, y el producto deseado. El producto deseado posteriormente se separa de tal solución para permitir el reciclado de la solución que contiene el catalizador que incluye alimentación sin reaccionar y también los componentes en equilibrio.

50 Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar procedimientos de control del nivel de impurezas de aldehído de acuerdo con la presente invención. Los expertos en la técnica deben apreciar que las técnicas desveladas en los ejemplos siguientes representan técnicas descubiertas por los inventores que funcionan bien en la práctica de la invención, y de este modo se puede considerar que constituyen modos preferidos para su práctica. Sin embargo, los expertos en la técnica, a la luz de la presente descripción, deben apreciar que se pueden realizar muchos cambios en las realizaciones específicas que se desvelan y también obtener un resultado parecido o similar sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención.

#### **Ejemplos 6-9**

Se usó una planta piloto continua equipada generalmente como se describió anteriormente con un reactor de 4 litros que opera con un volumen de reacción de 1,5 litros para investigar el efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la formación de subproductos mientras que se carbonila el metanol. Las condiciones operativas y los resultados

aparecen en la siguiente Tabla 2. "Impurezas residuales de la columna" se refiere a las impurezas en el producto de ácido acético crudo y "H2pp" se refiere a la presión parcial de hidrógeno en el recipiente de reacción en kPa.

Tabla 2. Datos de presión parcial de hidrógeno

Ejemplos	6	7	8	9
<i>Reactor H2pp (kPa)</i>	<i>13,78</i>	<i>22,73</i>	<i>64,77</i>	<i>100,59</i>
Alimentación de metanol (gramos/min)	14,9	15,0	15,0	15,0
<b>Composición del reactor</b>				
Yoduro de metilo, % en peso	10,6	11,0	10,8	10,9
Acetato de metilo, % en peso	2,6	2,5	2,5	2,5
Agua, % en peso	4,0	4,0	4,1	4,3
Rh, pp	631	652	657	651
Rx. Te	6,6	8,2	8,4	8,7
Rx, temp °	195,2	194,0	191,8	192,3
<b>Impurezas del residuo de la columna</b>				
Ácido propiónico, pp	140	197	363	500
Crotonaldehído, pp	1	4	6	8
2-etil-Crotonaldehído, pp	1	3	6	8
Acetato de butilo, pp	3	6	13	16

5 Como se puede observar, el perfil de impurezas mejora a menores presiones parciales de hidrógeno en el reactor.

Si bien los ejemplos precedentes demuestran la reducción de crotonaldehído y similares, los expertos en la técnica apreciarán que otras impurezas y subproductos en los sistemas de carbonilación catalizados por rodio incluyen butano, butanol, acetato de butilo, yoduro de butilo, etanol, acetato de etilo, yoduro de etilo, yoduro de hexilo e impurezas de punto de ebullición alto. La presente invención parece minimizar también la producción de estas impurezas.

10 Otro procedimiento de controlar el aldehído ácido involucra operar el procedimiento con concentraciones relativamente bajas de yoduro de metilo.

Un sistema de reacción homogénea típico que se emplea en los siguientes ejemplos es generalmente como se describió anteriormente y comprende (a) un reactor de carbonilación en fase líquida, (b) un vaporizador, y (c) una columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético. El reactor de carbonilación es normalmente un autoclave agitado dentro del cual los contenidos líquidos de reacción se mantiene automáticamente a un nivel constante. En este reactor hay metanol fresco introducido en forma continua, agua suficiente para mantener al menos una concentración finita de agua (>50 ppm y preferentemente al menos aproximadamente 0,1% en peso) en el medio de reacción, solución del catalizador reciclada de la base del vaporizador, y yoduro de metilo y acetato de metilo reciclados de la parte superior de la columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético. Se pueden emplear sistemas de destilación alternativos siempre que proporcionen medios para recuperar el ácido acético crudo y reciclar al reactor la solución del catalizador, el yoduro de metilo, y el acetato de metilo. Se puede emplear un sistema de destilación para procesar adicionalmente la corriente del espacio superior condensada proveniente del vaporizador. El residuo del vaporizador se hace recircular al reactor. El monóxido de carbono se introduce continuamente y se dispersa por completo en el reactor de carbonilación. Se descarga una corriente de purga gaseosa desde el cabezal del reactor para evitar el desarrollo de subproductos gaseosos y para mantener una

presión parcial de monóxido de carbono ajustadas a una presión total del reactor determinada. La temperatura y presión del reactor se controlan con procedimientos conocidos en la técnica.

El producto líquido crudo se extrae del reactor de carbonilación a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en este y se introduce en el vaporizador en un punto intermedio entre la parte superior e inferior de este. En el vaporizador la solución del catalizador se retira como una corriente base predominantemente ácido acético que contiene el catalizador de rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo, y agua, mientras que la parte superior del vaporizador comprende en gran parte el ácido acético producto junto con yoduro de metilo, acetato de metilo, y agua. Una porción del monóxido de carbono e hidrógeno junto con subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno, y dióxido de carbono sale de la parte superior del vaporizador.

El producto de ácido acético seco (<1500 ppm de agua) extraído de la base de la columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético (también se puede retirar como una corriente secundaria cerca de la base) posteriormente se extrae para la purificación final según se dese por procedimientos bien conocidos en la técnica y que están fuera del alcance de la presente invención. La parte superior de la columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético, que comprende principalmente yoduro de metilo y acetato de metilo, se recicla al reactor de carbonilación.

Los siguientes ejemplos específicos se suministran para el fin de ilustrar mejor la invención. Estos ejemplos no pretenden, sin embargo, limitar o restringir el ámbito de la invención de ninguna manera y no se debe interpretar que proporcionan condiciones, parámetros, o valores que se deben utilizar en forma exclusiva a fin de practicar la presente invención.

#### **Ejemplos 10-12**

Se realizaron carbonizaciones de metanol continuas en un sistema de reacción como se describió anteriormente, que incluye un reactor agitado, un vaporizador, y una columna separadora de yoduro de metilo-ácido acético. Excepto por la variación en la concentración de yoduro de metilo las condiciones de reacción se repitieron en cada uno de los siguientes ejemplos de modo de demostrar el efecto del yoduro de metilo reducido sobre acetaldehído.

Cada lote alcanzó las condiciones de estado estacionario antes de recolectar los datos de las impurezas por la operación del reactor en forma continua para mantener las composiciones y condiciones de reacción deseadas, como se indica en la Tabla 3. Posteriormente, durante al menos 12 horas a partir de ese momento, se recolectaron los datos y los gráficos se mantuvieron para indicar que la reacción de carbonilación estaba en modo de estado estacionario.

Los resultados de los Ejemplos 10-12 se proporcionan en la Tabla 3. Con respecto a la Tabla 3, los valores son datos de equilibrio de masa tomados durante al menos un período de 12 horas en condiciones de estado estacionario. Los resultados de los Ejemplos 10 y 12 representan una corrida de equilibrio de masa individual. Los resultados del Ejemplo 11 son un promedio de dos períodos operativos de equilibrio de masa.

Tabla 3: Resultados de la operación continua

	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b><u>CONDICIONES DE REACCIÓN</u></b>			
<b>Lil (% en peso)</b>	10	10	10
<b>Rh (ppm)</b>	630	610	620
<b>Agua (% en peso)</b>	4,0	4,1	3,9
<b>Acetato de metilo (% en peso)</b>	3,0	2,7	3,0
<b>Yoduro de metilo (% en peso)</b>	2,0	3,5	6,7
<b>Presión parcial de hidrógeno (kPa)</b>	82,68	75,79	75,79
<b>Ácido acético STY (mol/L-hr)</b>	7	11	16
<b><u>CONCENTRACIÓN DEL REACTOR</u></b>			
<b>Acetaldehído (ppm)</b>	540	610	660

Como se puede observar, se reduce la concentración de acetaldehído en el reactor con una reducción de MEI.

En aún otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para reducir las unidades del valor de color

(Pt-Co) del ácido acético, de aquí en adelante mencionado como valor de color APHA. Normalmente, este procedimiento involucra el tratamiento del ácido acético para obtener un nivel constantemente bajo de menos de aproximadamente de 5 unidades de color APHA. Para ilustrar, se examinaron 10 muestras de ácido acético a varios niveles de impurezas de yoduro y color. Solo una muestra, que se derivó del material que tiene un valor de color APHA de 65, exhibió un valor mayor que 5 unidades de color APHA después del tratamiento. Este aspecto de la presente invención se aprecia mejor en los Ejemplos.

**Ejemplos 13-22**

Se preparó un lecho de resina que utiliza la resina macroporosa Amberlyst®15 Rohm & Haas con 10% de los sitios convertidos en la forma de plata (Ag+). Se obtuvo ácido acético del residuo de la columna de secado de una planta tipo Monsanto (por ejemplo, línea 64 de la Figura 2) y de una corriente de residuo de una columna de fracciones pesadas de una planta de ácido acético tipo Monsanto. Los expertos en la técnica apreciarán que las fracciones pesadas tienen una concentración más alta de impurezas de yoduro y color de generalmente el mismo tipo presente en el residuo de la columna de secado, es decir, que incluyen yoduro de decilo y yoduro de dodecilo. El residuo de la columna de secado y el residuo de la columna de secado adicionado con 0,1% de residuos de las fracciones pesadas se trató por la contracción de este con la resina preparada como antes a 50°C detallada adicionalmente en la siguiente Tabla 4. Como se usa en la presente memoria, "Valor de Color", "Unidades de Color Pt-Co", "Unidades de Color", y expresiones similares se refieren a APHA, algunas veces mencionado como unidades de color Hazen Pt-Co determinada de acuerdo con la denominación del procedimiento de la prueba ASTM D1209-62 " Standard Method of Test for Color of Clear Liquids Using Platinum-Cobalt Color Standards", preferentemente por medio de la utilización de un espectrómetro adecuado.

Tabla 4 - Reducción de color para ácido acético

	Yoduro total (ppb)	Valor de color (unidades Pt- Co)
Material de residuo de la columna de secado inicial	197	5,6
Res de columna de secado +0,1% fracciones pesadas (para pruebas de agotamiento acelerado)	728	65
Producto de salida del lecho de la resina después de la alimentación continua del residuo de la columna de secado +0,1% de fracciones pesadas para:		
Alimentación	728,0	65,0
4 horas	12,3	4,6
9 horas	13,4	4,5
14 horas	3,6	5,6
20 horas	4,6	4,8
20,3 horas	8,1	4,5
promedio	8,4	4,8
Producto de salida del lecho de la resina después de la alimentación continua del residuo de la columna de secado sin fracciones pesadas para:		
Continuación de nueva alimentación	197,0	5,6
30 horas	5,3	4,4
36 horas	2,0	4,4
41 horas	8,3	4,2
promedio	5,2	4,3

Lecho de la resina = Rohm & Haas Amberlyst ®15 con 10% de sitios en la forma Ag+.

Condiciones de operación continua: Tasa de alimentación = 4 a 5 Volúmenes de lecho/hora

Temperatura del lecho = 75 grados C

La adición de 0,1% de fracciones pesadas al material de alimentación del residuo de la columna de secado se usó para acelerar el agotamiento de la resina por el aumento de la concentración de las mismas especies de yoduro y color ya presentes en la corriente.

5 El tratamiento con la resina es particularmente útil en relación con un proceso continuo para producir el ácido acético que comprende: (a) hacer reaccionar el metanol con una materia prima de monóxido de carbono en un reactor de carbonilación que contienen un medio de reacción catalítica a la vez que mantiene en el medio de reacción durante el curso de la reacción al menos una concentración finita de aproximadamente 0,1 por ciento en peso hasta menos de 14 por ciento en peso de agua; extracción de una corriente del medio de reacción del reactor y vaporización de una porción del medio extraído en una etapa de evaporación instantánea, (c) destilación del vapor evaporado para formar una corriente de producto de ácido acético líquido por medio de la utilización en un tren de purificación primaria hasta dos columnas de destilación mientras que se proporcionan una o más corrientes de reciclado a dicho reactor; y (d) extraer yoduros de dicha corriente de producto de ácido acético líquido y controlar simultáneamente el valor de color de dicha corriente de ácido acético de modo que el producto tenga un contenido de yoduro menor que aproximadamente 10 ppb de yoduro y un valor de color menor que aproximadamente 10, preferentemente menor que aproximadamente 5, en el que dicha etapa de extracción de yoduros y control del valor de color de dicha corriente de producto consiste esencialmente en poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio a una temperatura de al menos aproximadamente 50°C en el que al menos uno por ciento de los sitios activos de dicha resina se ha convertido a la forma de plata o mercurio.

20 El procedimiento de tratar la corriente de ácido acético se aplica normalmente a una corriente que tiene un valor de color mayor que aproximadamente 5 e incluye poner en contacto la corriente de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio a una temperatura de al menos aproximadamente 50°C en el que al menos uno por ciento de los sitios activos de dicha resina se ha convertido a la forma de plata o mercurio de modo que el ácido acético tratado tenga un valor de color menor que aproximadamente 5 después del tratamiento. Algunas veces el ácido acético tiene un valor de color mayor que aproximadamente 10 antes de poner en contacto la corriente con dicho sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio. Normalmente, la corriente de ácido acético contiene yoduros de decilo y yoduros de dodecilo antes del tratamiento con dicho sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio.

La presente invención se define en las Reivindicaciones anexas.

30

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para producir ácido acético que comprende:
- 5 (a) hacer reaccionar metanol con una materia prima de monóxido de carbono en un reactor de carbonilación que contiene un medio de reacción catalítica mientras que mantiene en dicho medio de reacción durante el curso de dicha reacción al menos una concentración finita de 0,1 por ciento en peso hasta menos de 14 por ciento en peso de agua en presencia de:
- (i) una sal soluble en el medio de reacción a la temperatura de reacción en una cantidad operativa para mantener una concentración de yoduro iónico en el intervalo de 2 a 20 por ciento en peso efectivo como un estabilizador y co-promotor del catalizador,
- 10 (ii) de 1 a 20 por ciento en peso yoduro de metilo,
- (iii) de 0,5 a 30 por ciento en peso de acetato de metilo,
- (iv) un catalizador de rodio, y
- (v) ácido acético;
- 15 (b) extraer una corriente de dicho medio de reacción de dicho reactor y vaporizar una porción de dicho medio extraído en una etapa de evaporación instantánea;
- (c) destilar el vapor evaporado rápidamente para formar una corriente de producto de ácido acético líquido que se utiliza en un tren de purificación primaria hasta dos columnas de destilación mientras que proporciona una o más corrientes de reciclado a dicho reactor; y
- 20 (d) extraer yoduros de dicha corriente de producto de ácido acético líquido y simultáneamente controlar el valor de color de dicha corriente de ácido acético de modo que el producto tenga un contenido de yoduro menor que 10 ppb de yoduro y un valor de color menor que 10, en el que dicha etapa de extraer yoduros y controlar el valor de color de dicha corriente de producto comprende poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio a una temperatura de al menos 50°C en el que al menos 1 por ciento de los sitios activos de dicha resina se han convertido a la forma de plata o mercurio.
- 25 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho ácido acético tiene un valor de color mayor que 10 antes de poner en contacto dicha corriente con dicho sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio, y un valor de color menor que 10 después de tal tratamiento.
- 30 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho ácido acético tiene un valor de color mayor que 5 antes de poner en contacto dicha corriente con dicho sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio, y un valor de color menor que 5 después de tal tratamiento.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de ácido acético contiene yoduros de decilo y yoduros de dodecilo antes de poner en contacto dicha corriente con dicho sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio.
- 35 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de extracción de yoduros de dicha corriente de producto de ácido acético de dicha etapa (d) se selecciona del grupo que consiste en:
- (i) poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con una resina de intercambio iónico aniónica a una temperatura de al menos 100°C, seguido por poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio en el que al menos 1 por ciento de los sitios activos de dicha resina se han convertido a la forma de plata o mercurio, y
- 40 (ii) poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con un sustrato de intercambio iónico intercambiado por plata o mercurio a una temperatura de al menos 50°C, en el que al menos uno por ciento de los sitios activos de dicha resina se han convertido a la forma de plata o mercurio,
- 45 y que además comprende controlar el nivel de impurezas de aldehído en dicha corriente de producto por la extracción de aldehídos de dicha corriente de reciclado.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dichos aldehídos se extraen de dicha corriente de reciclado por destilación.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que de 5 por ciento en peso o menos de yoduro de metilo está presente en la etapa (a); y en el que, en la etapa (d), el nivel de impurezas de aldehído en dicha corriente
- 50



de producto se controla al mantener en dicho reactor una concentración de yoduro de metilo de 5 por ciento en peso o menor.

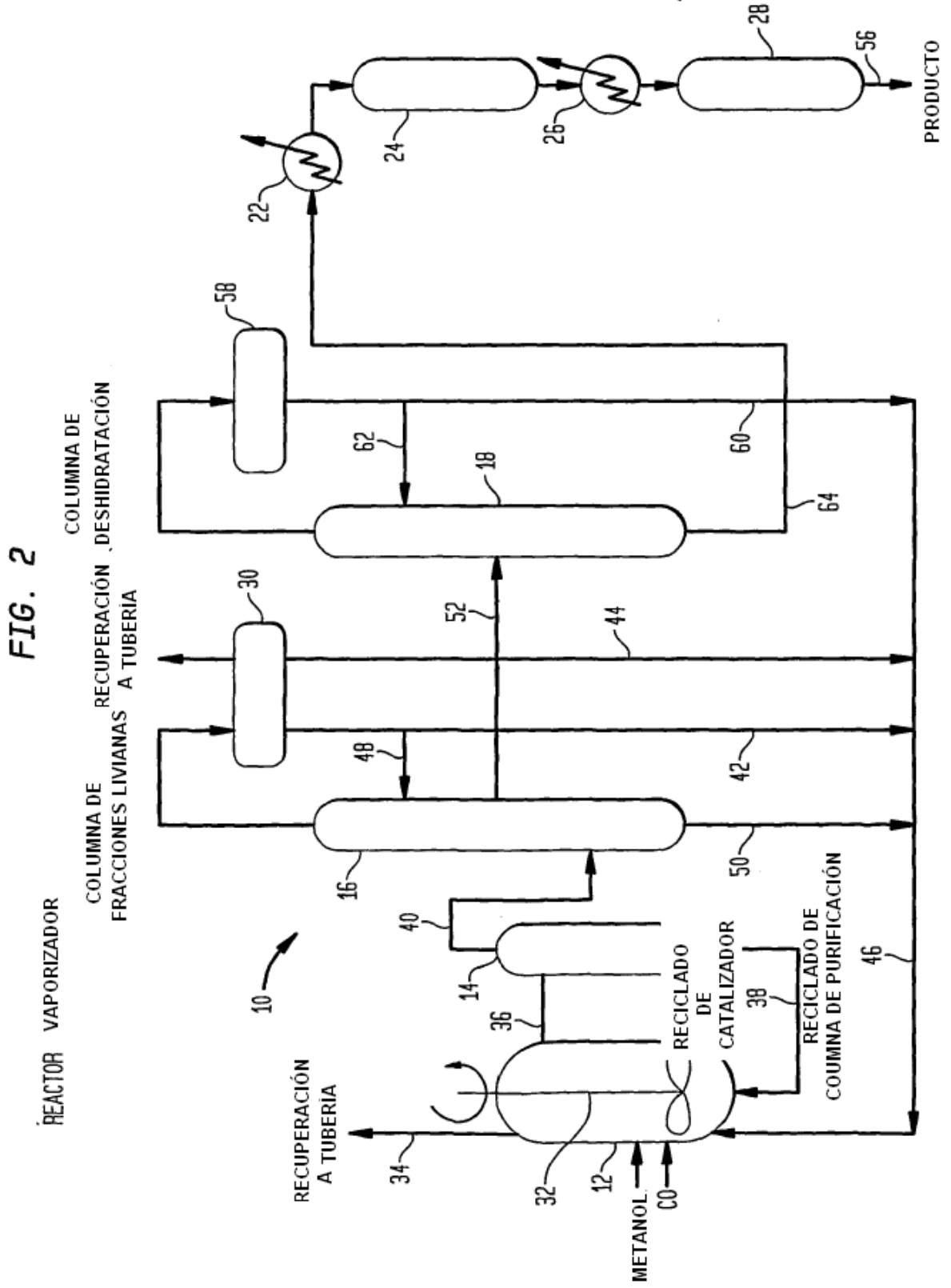
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el nivel de yoduro de metilo en dicho reactor se mantiene en un nivel de 1 a 5 por ciento en peso.
- 5 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el nivel de impurezas de yoduro en dicha corriente de producto se controla por el mantenimiento de una presión parcial de hidrógeno menor que 41,34 kPa en el reactor a una presión total de 1,52 a 4,0 MPa en el reactor;
- y en el que dicha corriente de producto comprende yoduros orgánicos con una longitud de la cadena alifática de C<sub>10</sub> o mayor.
- 10 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha corriente de producto comprende yoduros orgánicos, al menos 25% de los cuales tienen una longitud de la cadena alifática de C<sub>10</sub> o mayor.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha corriente de producto comprende yoduros orgánicos, al menos 50% de los cuales tienen una longitud de la cadena alifática de C<sub>10</sub> o mayor.
- 15 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dichos yoduros orgánicos comprenden yoduro de decilo (C<sub>10</sub>), yoduro de dodecilo (C<sub>12</sub>) yoduro, o una combinación de estos.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicha etapa de extracción de yoduros extrae al menos 90% de los yoduros de decilo (C<sub>10</sub>) y dodecilo (C<sub>12</sub>) presentes en dicha corriente de producto.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha etapa de extracción de yoduros de dicha corriente de producto de ácido acético líquido comprende poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con una resina de polivinilpiridina.
- 20 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha etapa de poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético con dicha resina de polivinilpiridina se lleva a cabo a una temperatura de al menos 150°C.
- 25 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha etapa de extracción de yoduros de dicha corriente de producto de ácido acético líquido comprende poner en contacto dicha corriente de producto de ácido acético líquido con una resina de polivinilpirrolidona.
17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicha etapa de poner en contacto dicha corriente residual de producto de ácido acético líquido con dicha resina de polivinilpirrolidona se lleva a cabo a una temperatura de al menos 150°C.
- 30 18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha etapa de extracción de yoduros de dicha corriente de producto de ácido acético líquido comprende poner en contacto dicha corriente de producto con una resina de intercambio iónico intercambiada con plata o mercurio macrorreticular en la que al menos 1% de los sitios activos se han convertido a la forma de plata o mercurio a una temperatura de al menos 50°C.
- 35 19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicha corriente de producto de ácido acético líquido se pone en contacto con dicha resina macrorreticular intercambiada con plata o mercurio a una temperatura de al menos 60°C.
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que dicha corriente de producto de ácido acético líquido se pone en contacto con dicha resina macrorreticular intercambiada con plata o mercurio a una temperatura de al menos 70°C.
- 40 21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que de 25 a 75% de los sitios activos de dicha resina macrorreticular se ha convertido a la forma de plata.
22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que al menos 50% de los sitios activos de dicha resina macrorreticular se ha convertido a la forma de plata.
- 45 23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha corriente de producto tiene de 10 a 1.000 ppb de yoduros totales antes del tratamiento con dicho sustrato de intercambio iónico catiónico intercambiado por plata o mercurio.
24. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dicha corriente de producto tiene de 20 a 750 ppb de yoduros totales antes del tratamiento con dicho sustrato de intercambio iónico catiónico intercambiado por plata o mercurio.
- 50 25. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que dicho tratamiento de poner en contacto dicha

corriente de producto con dicho sustrato de intercambio iónico catiónico intercambiado por plata o mercurio a una temperatura mayor que 50°C es efectivo para extraer al menos 99% del yoduro total presente en dicha corriente de producto.

- 5
26. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho sustrato de intercambio iónico es una resina funcionalizada con ácido sulfónico.
27. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha corriente de producto, antes de poner en contacto dicho sustrato de intercambio iónico; tiene un contenido de yoduro mayor que 100 ppb de yoduro orgánico.
28. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en el que dicha corriente de producto, después de poner en contacto dicho sustrato de intercambio iónico, tiene un contenido de yoduro orgánico menor que 10 ppb.

10

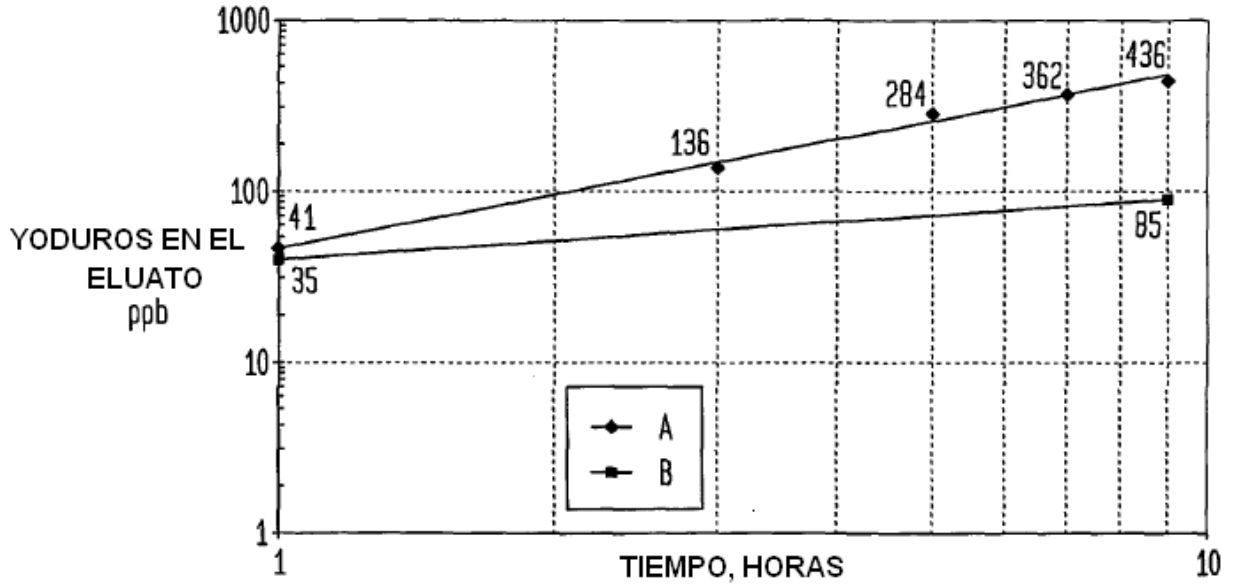




**FIG. 3**

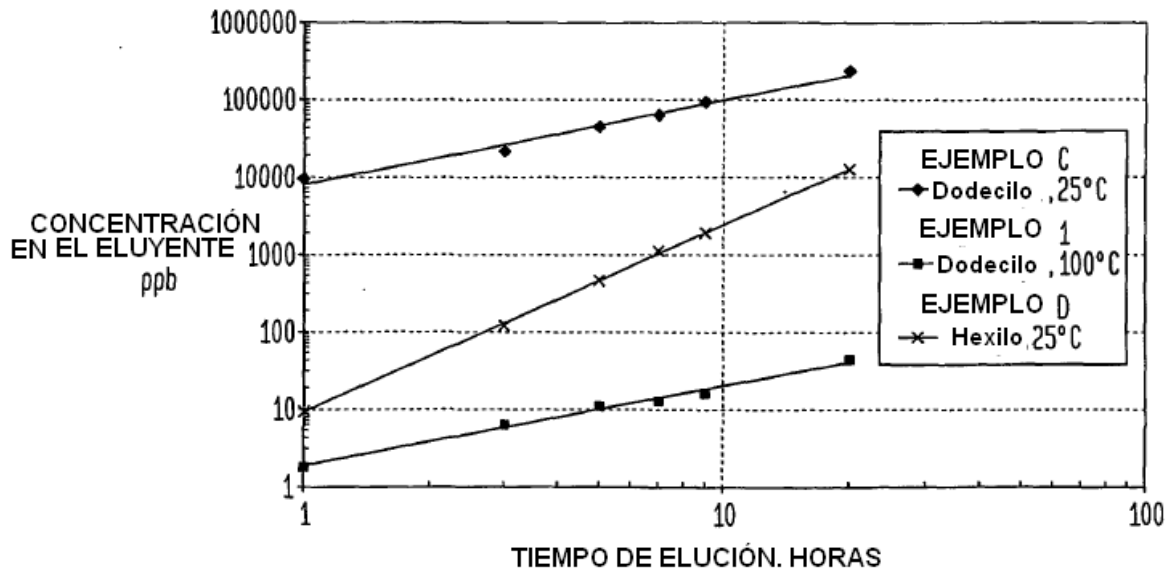
EJ. ALIMENTACIÓN A = 540 ppb

EJ. ALIMENTACIÓN B = 238 ppb



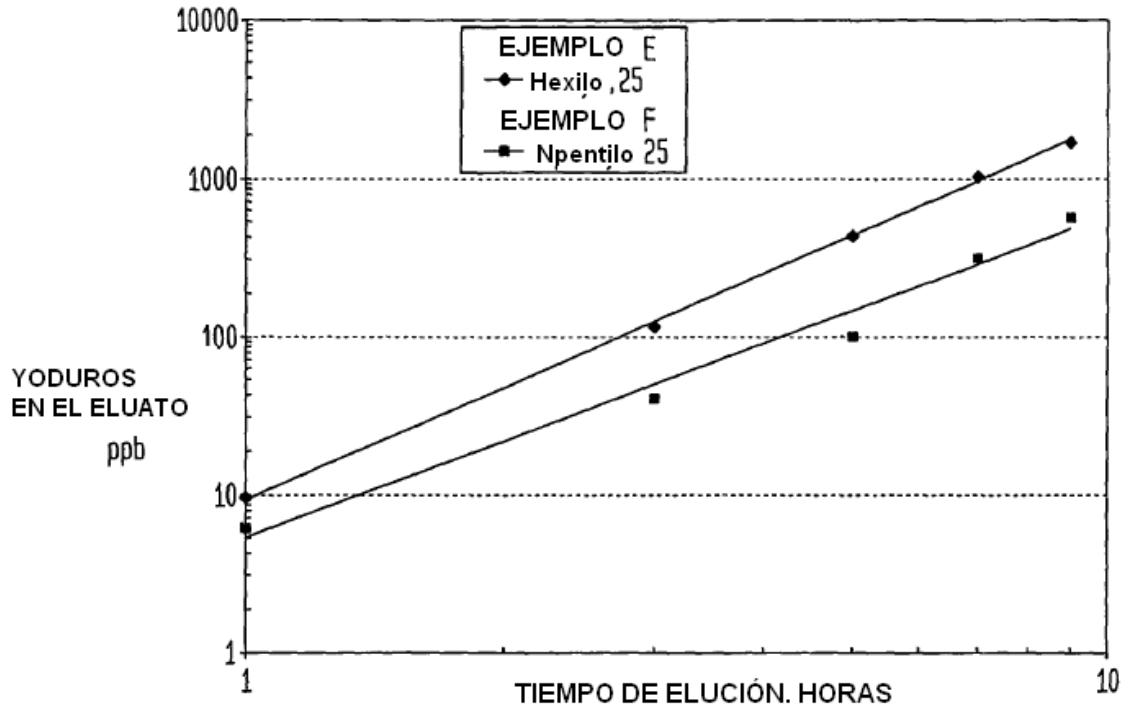
**FIG. 4**

EXTRACCIÓN DE YODURO DE DODECILO VERSUS TEMPERATURA



**FIG. 5**

EXTRACCIÓN DE YODURO DE NEOPENTILO A 25°C  
COMPARACIÓN CON YODURO DE HEXILO



**FIG. 6**

ISOTERMAS DE ELUCIÓN PARA YODURO DE DODECILO

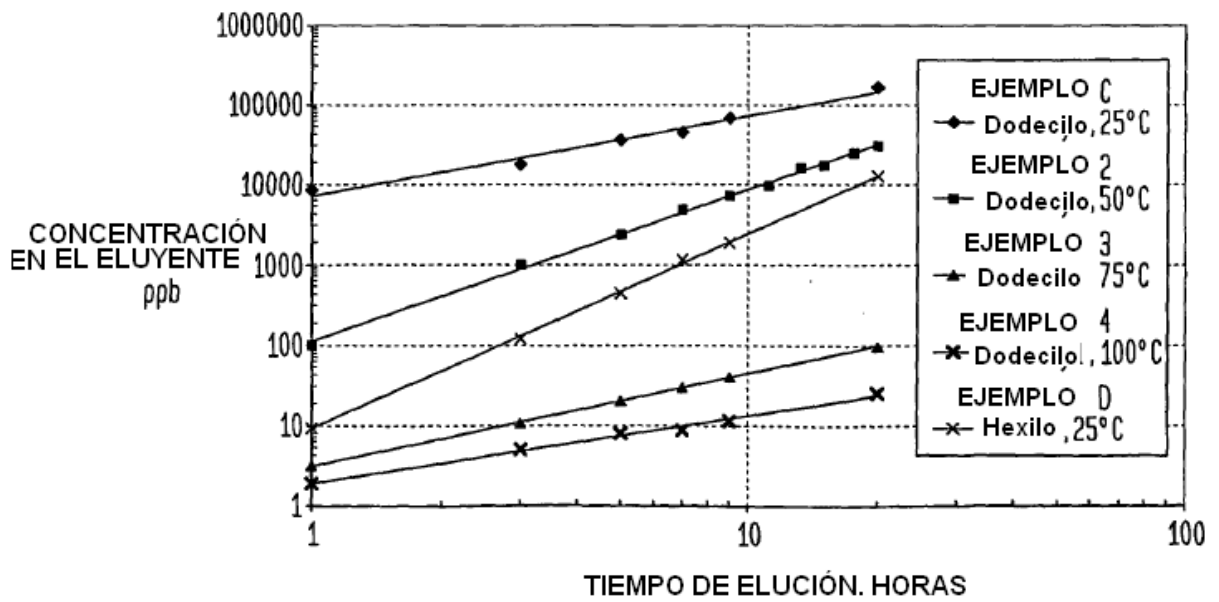


FIG. 7

