

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 234**

51 Int. Cl.:  
**C07C 51/12** (2006.01)  
**C07C 51/47** (2006.01)  
**C07C 53/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01956032 .5**  
96 Fecha de presentación: **30.07.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1326823**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA CAPTURAR ESPECIES CATALIZADORAS  
ARRASTRADAS Y VOLÁTILES EN UN PROCEDIMIENTO DE CARBONILACIÓN.**

30 Prioridad:  
**24.08.2000 US 645642**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.12.2011**

73 Titular/es:  
**Celanese International Corporation  
1601 West LBJ Freeway  
Dallas, TX 75234, US**

72 Inventor/es:  
**CHEUNG, Hung-Cheun;  
SANTILLAN, Valerie;  
SCATES, Mark, O.;  
SIBREL, Elaine, C. y  
TORRENCE, G., Paull**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 234 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 y aparato para capturar especies catalizadoras arrastradas y volátiles en un procedimiento de carbonilación

**Campo de la técnica**

5 La presente invención se refiere, en general, a procedimientos de carbonilación y, específicamente, a un procedimiento de captura de catalizadores de metales del grupo VIII, arrastrados o volátiles, en un aparato de carbonilación.

**Antecedentes de la técnica**

10 Los procedimientos de carbonilación son bien conocidos en la técnica. De particular importancia comercial son los procedimientos de carbonilación de metanol para producir un ácido ácido y los procedimientos de carbonilación de acetato de metilo para producir anhídrido acético. Véase Applied Homogeneous Catalyst With Organometallic Compounds, Cornils et al. Ed. (Bench Edition) (Wylie, Weinheim, República Federal de Alemania 2000), Capítulo 2, Partes 2.1.2 y pp 104-137 siguientes.

15 Para producir ácido ácido, un procedimiento de elección implica carbonilar metanol en un medio de reacción homogéneo, en el que se usa rodio como catalizador. Este procedimiento se denomina, generalmente, en la técnica, como el procedimiento Monsanto y fue desarrollado en la década de 1970. Un procedimiento particularmente preferente se explica en la patente US No. 5.144.068, de Smith et al. En este procedimiento llamado "agua baja", un alcohol, tal como metanol, se hace reaccionar con monóxido de carbono, en un medio de reacción líquido que contiene un catalizador de rodio estabilizado con una sal de yodo, especialmente yoduro de litio, junto con yoduro de alquilo, tal como yoduro de metilo y acetato de alquilo, tal como acetato de metilo en proporciones específicas. Con una  
20 concentración finita de agua en el medio de reacción, el producto es el ácido carboxílico en lugar de, por ejemplo, el anhídrido. El sistema de reacción de la patente US No. 5.144.068 no sólo proporciona un producto ácido de contenido inusualmente bajo de agua, en tasas inesperadamente favorables, sino que exhibe también una estabilidad catalizadora inesperadamente alta. Es decir, el catalizador es resistente a la precipitación de catalizador fuera del medio de reacción.

25 Otro procedimiento de elección para carbonilar metanol implica la utilización de un catalizador de iridio homogéneo en el reactor. Se divulga, por ejemplo, en la patente US No. 5.883.295, de Sunley et al., un procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilar con metanol y monóxido de carbono y/o un derivado reactivo del mismo, en ausencia sustancial de un promotor metálico y/o un co-promotor de yoduro iónico en un reactor de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, co-catalizador  
30 de yoduro de metilo, agua, ácido acético y acetato de metilo, en la que se mantiene en la composición de reacción líquida: (a) agua a una concentración de menos del 5% en peso, (b) yoduro de metilo en una concentración superior al 12% en peso y (c) en el reactor de carbonilación, una presión total de menos de 50 bar. Véase también, la patente US No. 5.877.348 de Ditzel et al., y la patente US No. 5.877.347, también de Ditzel et al.

35 Un inconveniente del sistema homogéneo catalizado por iridio, en particular, es la tendencia del catalizador a formar especies volátiles que conducen a una pérdida de catalizador. Véase, por ejemplo, la patente US No. 5.942.460, de Garland et al., en la Col. 4, líneas 3 y siguientes, así como la patente US No. 5.932.764, de Morris et al., en la Col. 3, línea 1 y siguientes, en las que se afirma:

40 ....Preferentemente, para evitar un aumento considerable en la volatilidad del catalizador de iridio y/o un promotor opcional, la cantidad de monóxido de carbono en la segunda composición líquida, retirada de la segunda zona de reacción, no debería reducirse demasiado, típicamente, para mantener al menos el 20% en volumen de los gases disueltos y/o arrastrados en la misma ...

45 Tal como apreciará una persona con conocimientos en la materia, siempre hay un incentivo para mejorar los procedimientos existentes, por ejemplo, la precipitación en el sistema homogéneo de rodio está sometida constantemente a mejoras, mientras que el problema de la volatilidad en el sistema de iridio es constantemente abordado. Un procedimiento propuesto y trabajado extensamente era introducir un catalizador soportado en los sistemas de carbonilación, para evitar problemas de estabilidad / de volatilidad / y de precipitación. Por ejemplo, en la patente US No. 5.466.874, de Scates et al., se divulga un sistema catalizador polimérico de carbonilación útil para la carbonilación de metanol, incluyendo un soporte polimérico que contiene grupos pirrolidona colgantes que soportan especies de rodio. Véase también la patente US No. 5.281.359, de Scates et al., así como la patente US No.  
50 5.334.755, de Yoneda et al., y la patente US No. 5.364.963, de Minami et al.

De esta manera, la patente US No. 5.155.261, de Marston et al., divulga también un procedimiento de tipo Monsanto mejorado para la preparación de ácido acético y un catalizador heterogéneo soportado para llevar a cabo el mismo. El procedimiento comprende hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono, bajo una presión de aproximadamente 65 a 80 bar, a una temperatura de 170 a 200°C, en presencia de yoduro de metilo, y el catalizador comprendiendo un

polímero insoluble que tiene una base libre colgante, N-óxido, o grupos piridina cuaternizados que soportan especies de rodio cargadas a menos del 10 por ciento (expresado como metal) del componente polimérico.

5 La publicación WIPO WO 98/57918 divulga un procedimiento de producción de ácido acético utilizando un catalizador de metal del Grupo VIII soportado por vinil piridina en una realización típica, aproximadamente un 9 por ciento en peso de vinil piridina es cargado en el reactor de carbonilación. Véase el ejemplo 1, p. 10.

10 También se han sugerido específicamente varios soportes para soportar un catalizador de iridio. En la patente US No. 5.892.110, de Ramprasad et al., se divulga un procedimiento de producción de anhídrido acético mediante la reacción de acetato de metilo, monóxido de carbono e hidrógeno, a temperaturas y presiones elevadas, en presencia de un haluro de alquilo y un catalizador heterogéneo bifuncional, que contiene un polímero insoluble que tiene grupos fosfina cuaternizados colgantes, algunos de cuyos grupos fosfina están unidos iónicamente a complejos de metal del Grupo VIII aniónicos, estando unidos los grupos fosfina restantes a yoduro. La patente US No. 5.892.110, informa que, a diferencia de procedimientos anteriores, no se necesita ningún acelerador (promotor) para conseguir la reacción catalítica y los productos pueden ser separados fácilmente del catalizador por medio de filtración. El catalizador puede ser reciclado para ejecuciones consecutivas sin pérdida de actividad. En general, el catalizador incluye un polímero, tal como un polímero con grupos fosfina colgantes y un metal del grupo VIII, tal como rodio o iridio. Véase la columna 2, líneas 55-60. Véase también Publicación WIPO 98-33590 y la patente US No. 4.127.506, de Gray et al.

15 El documento JP-A-52015059 divulga la eliminación de iones de metales pesados e iones de halógenos disueltos simultáneamente de una solución de un ácido monocarboxílico alifático inferior, tratando la solución con una resina de intercambio de aniones.

20 La presente invención utiliza sustratos poliméricos con unidades de repetición que contienen nitrógeno para capturar especies catalizadoras arrastradas o volátiles. De esta manera, el rodio arrastrado no "se acumulará" en el aparato de carbonilación y los complejos de iridio volátiles pueden ser recuperados.

### **Resumen de la invención**

25 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de carbonilación para carbonilar un reactivo que incluye un reactor que contiene una mezcla de reacción que incluye un componente catalizador metálico del Grupo VIII y un haluro de alquilo, cuyo reactor es acoplado a una cámara de evaporación configurada para recibir continuamente una corriente de la mezcla de reacción y separarla en una corriente de producto y una corriente de mezcla de reacción de reciclaje, en el que el procedimiento es mejorado poniendo en contacto la corriente de producto con una resina polimérica que tiene unidades de repetición heterocíclicas que contienen nitrógeno, operativas para capturar los componentes catalizadores metálicos del Grupo VIII presentes en la corriente de producto y recuperar el componente catalizador del Grupo VIII capturado de la resina polimérica. Particularmente preferentes son las resinas que contienen anillos piridina y las resinas que contienen anillos pirrolidona. Típicamente, se usan resinas vinil piridina y resinas vinil pirrolidona, y estas resinas son reticuladas, con un grado de reticulación de al menos el 20%, de manera que son insolubles en el medio de reacción. Más preferentemente, los reactivos carbonilables son metanol o acetato de metilo y el haluro de alquilo presente en la mezcla de reacción es yoduro de metilo. El componente catalizador del Grupo VIII es seleccionado, típicamente, de entre el grupo consistente en iridio, rodio, cobalto, rutenio o sus mezclas. La invención es particularmente útil en conexión con los sistemas catalizados por iridio.

30 Asimismo, la invención es particularmente útil para eliminar cantidades traza de un componente catalizador del Grupo VIII inicial de una corriente de producto. Típicamente, dichas cantidades traza pueden ser de 1 parte por billón (ppb) hasta aproximadamente 150 ppm, en base al contenido de metal del Grupo VIII. Más típicamente, la invención es empleada, ventajosamente, en una corriente de producto que tiene un contenido de metales del Grupo VIII dentro del intervalo de aproximadamente 5 ppb a aproximadamente 5 ppm, en base al contenido de metales del Grupo VIII.

35 En otro aspecto de la invención, se proporciona un sistema de carbonilación según se muestra en las reivindicaciones, En una realización del sistema de carbonilación, un reactor está acoplado a una cámara de evaporación que, a su vez, está acoplada a un sistema de purificación de producto, en el que:

- 45 (a) el reactor contiene una mezcla de reacción que incluye un componente catalizador de metal del Grupo VIII,
- (b) la cámara de evaporación está adaptada para recibir continuamente una corriente de la mezcla de reacción y separarla en una corriente de reciclaje líquida, que es devuelta al reactor, y una corriente de producto en forma de vapor, que incluye un componente catalizador de metal del Grupo VIII arrastrado,
- 50 (c) se proporciona además, aguas abajo de la cámara de evaporación, medios para capturar el componente catalizador de metal del Grupo VIII de la corriente de producto, que comprenden un sustrato polimérico que tiene unidades de repetición heterocíclicas que contienen nitrógeno; y unos medios para recuperar el componente catalizador de metal del Grupo VIII capturado del sustrato polimérico.

Típicamente, el sustrato polimérico es en forma de gránulos o de perlas y, más preferentemente, es resina de poli vinil pirrolidona reticulada, que es insoluble en el medio de reacción. Típicamente, las perlas de resina están en un lecho fijo entre la cámara de evaporación y el sistema de purificación, de manera que el lecho fijo de resina particulada hace contacto con la corriente de producto, cuando la misma está en forma de vapor.

5 En un aparato típico, la cámara de evaporación está configurada para vaporizar adiabáticamente la corriente de la mezcla de reacción proporcionada a la misma, para producir la corriente de producto en forma de vapor, tal como se explica más adelante, en la presente memoria.

En otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, por medio de una carbonilación de metanol, que incluye:

10 (a) hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en un reactor provisto de un medio de reacción homogéneo que comprende un componente de metal catalítico seleccionado de entre el grupo consistente en formas solubles de iridio, rodio, y sus mezclas, incluyendo, opcionalmente, un co-promotor seleccionado de entre el grupo consistente en rutenio, osmio, tungsteno, renio, cinc, cadmio, indio, mercurio y sus mezclas, e incluyendo además acetato de metilo, yoduro de metilo y agua,

15 (b) suministrar una corriente de la mezcla de reacción a una cámara de evaporación adaptada para separar la corriente de la mezcla de reacción en una corriente de reciclaje líquida y una corriente de producto;

(c) reciclar la corriente de reciclaje al reactor,

20 (d) poner en contacto la corriente de producto con una resina seleccionada de entre el grupo consistente en resinas de vinil piridina y resinas de vinil pirrolidona y sus mezclas, siendo operativa la resina para capturar los componentes metálicos catalíticos presentes en la corriente de producto;

(e) purificar la corriente de producto; y

(f) recuperar el componente metálico capturado de la resina.

### **Breve descripción del dibujo**

25 A continuación, la invención se describe en detalle, con referencia a la única figura, que es un diagrama esquemático que ilustra un aparato de carbonilación que puede ser usado en conexión con la presente invención.

### **Descripción de las realizaciones preferentes**

30 La presente invención se refiere generalmente a sistemas de carbonilación que emplean componentes catalizadores de metal del Grupo VIII. Sin desear estar limitados por ninguna teoría, se cree que el componente catalizador, en forma de un complejo carbonilo metálico aniónico, se une electrostáticamente a los sitios catiónicos del sustrato polimérico que se genera por la reacción de los yoduros de alquilo sobre el sustrato, para cuaternizar unidades de repetición heterocíclicas que contienen nitrógeno sobre un sustrato polimérico. De esta manera, según la invención, las especies de catalizador, arrastradas o volátiles, son inmovilizadas en la resina y pueden ser recuperadas digiriendo el polímero, es decir, mediante combustión o cualquier otro medio adecuado. La presente invención puede ser apreciada en conexión con, por ejemplo, la carbonilación de metanol, sus derivados reactivos con monóxido de carbono en un sistema de reacción catalítica homogéneo, que comprende un solvente de reacción (típicamente, ácido acético), metanol y/o sus derivados reactivos, un catalizador de iridio soluble, al menos una concentración finita de agua, así como un polímero que contiene anillos piridina o pirrolidona insolubles y que incluye, opcionalmente, un promotor de osmio o rutenio. La carbonilación de metanol utilizando un catalizador de iridio es bien conocida y se describe, en general, en las patentes US siguientes: 5.942.460, 5.932.764, 5.883.295, 5.877.348, 5.877.347 y 5.696.284.

40 Los derivados reactivos adecuados de metanol incluyen acetato de metilo, éter de dimetilo y yoduro de metilo. Una mezcla de metanol y sus derivados reactivos puede ser utilizada como reactivo en el procedimiento de la presente invención. Preferentemente, se usa metanol y/o acetato de metilo como reactivo. Al menos algunos de entre metanol y/o sus derivados reactivos serán convertidos en, y por lo tanto estarán presentes como, acetato de metilo en la composición de reacción líquida, por la reacción con el solvente o el producto ácido acético. La concentración en la composición de reacción líquida de un acetato de metilo está, de manera adecuada, en el intervalo del 1 al 70% en peso, preferentemente del 2 al 50% en peso, más preferentemente del 3 al 35% en peso.

50 Puede formarse in situ agua en la composición de reacción líquida, por ejemplo, mediante la reacción de esterificación entre el reactivo metanol y el producto ácido acético. Puede introducirse agua al reactor de carbonilación junto con, o por separado de, los otros componentes de la composición de reacción líquida. El agua puede ser separada de los otros componentes de la composición de reacción retirada del reactor y puede ser reciclada en cantidades controladas, para mantener la concentración de agua requerida en la composición de reacción líquida. Preferentemente, la

concentración de agua en la composición de reacción líquida está en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, más preferentemente del 1 al 15% en peso, más preferentemente del 1 al 10% en peso.

Un catalizador de iridio en la composición de reacción de carbonilación líquida puede comprender cualquier compuesto que contenga iridio, que sea soluble en la composición de reacción líquida. El catalizador de iridio puede ser añadido a la composición de reacción líquida para la reacción de carbonilación en cualquier forma adecuada en la que se disuelva en la composición de reacción líquida o puede convertirse en una forma soluble. Los ejemplos de compuestos que contienen iridio, que pueden ser añadidos a la composición de reacción líquida, incluyen:  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO}_2)]^+\text{H}^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , metal iridio,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , acetato de iridio,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  y ácido hexacloroirídico  $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ . Más preferentemente, se emplean complejos de iridio libre de cloruro, tales como acetatos, oxalatos y acetoacetatos.

Preferentemente, la concentración de catalizador de iridio en la composición de reacción líquida está en el intervalo de 100 a 6.000 ppm en peso de iridio.

Pueden usarse promotores y co-promotores como parte del sistema catalítico de la presente invención, tal como se describe en la publicación de patente europea EP 0 849 248. Los promotores adecuados son seleccionados de entre rutenio, osmio, tungsteno, renio, cinc, cadmio, indio, galio y mercurio, y son seleccionados, más preferentemente, de entre rutenio y osmio. El rutenio es el promotor más preferente. Preferentemente, el promotor está presente en una cantidad efectiva hasta el límite de su solubilidad en la composición de reacción líquida y/o cualquier corriente de procesamiento líquida reciclada al reactor de carbonilación desde la etapa de recuperación de ácido acético. El promotor está presente, de manera adecuada, en la composición de reacción líquida, en una relación molar de promotor a iridio de [0,5 a 15]:1, preferentemente [2 a 10]:1, más preferentemente [2 a 7,5]:1. Una concentración de promotor adecuada es de 400 a 5.000 ppm.

El promotor puede comprender cualquier compuesto que contenga un metal promotor adecuado, que sea soluble en la composición de reacción líquida. El promotor puede ser añadido 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 que pueda convertirse en una forma soluble. Los ejemplos de compuestos que contienen rutenio adecuados, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen cloruro de rutenio (III), trihidrato cloruro de rutenio (III), cloruro de rutenio (IV), bromuro de rutenio (III), metal rutenio, óxidos de rutenio, formato de rutenio (III),  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ , tetra(aceto)clororutenio(II,III), acetato de rutenio (III), propionato de rutenio (III), butirato de rutenio (III), pentacarbonil rutenio, triruteniododecacarbonilo y mezclas de halocarbonilos de rutenio, tales como dímero de diclorotricarbonilrutenio (II), dímero de dibromotricarbonilrutenio (II) y otros complejos de organorutenio, tales como tetraclorobis(4-cimeno)dirutenio, tetraclorobis(benceno)dirutenio (II), polímero de dicloro(cicloocta-1,5 dieno)rutenio(II) y tris(acetilacetato)rutenio (III).

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen osmio, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen cloruro de osmio (III) hidrato y anhidro, metal osmio, tetraóxido 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- $\mu$ -nitrodiosmio y mezclas de halocarbonilos de osmio, tales como dímero de tricarbonildicloroosmio (II) y otros complejos de organoosmio.

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen tungsteno, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WBr}_6$ ,  $\text{WI}_2$  o  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$  y cualquier compuesto cloro-, bromo- yodo-carbonil tungsteno.

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen renio, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ,  $\text{ReCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$  y  $\text{ReCl}_5 \cdot \text{yH}_2\text{O}$ .

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen cadmio, que pueden ser usados, incluyen  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  y acetilacetato de cadmio.

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen mercurio, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  y  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen cinc, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y acetilacetato cinc.

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen galio, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen acetilacetato de galio, acetato de galio,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{GaI}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  y  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ .

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen indio, que pueden ser usados como fuentes de promotor, incluyen acetilacetato de indio, acetato de indio,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{InI}_3$ ,  $\text{InI}$  e  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

Preferentemente, la concentración de yoduro de metilo en la composición de reacción líquida está en el intervalo del 1 al 50% en peso, preferentemente del 2 al 30% en peso.

5 El reactivo monóxido de carbono puede ser esencialmente puro o puede contener impurezas inertes, tales como dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. La presencia de hidrógeno en el monóxido de carbono y generado in situ por la reacción de desplazamiento de gas de agua se mantiene preferentemente baja, por ejemplo, menor de 1 bar de presión parcial, ya que su presencia puede resultar en la formación de productos de hidrogenación. La presión parcial del monóxido de carbono en la reacción está, de manera adecuada, en el intervalo de 1 a 70 bar, preferentemente de 1 a 35 bar y, más preferentemente, de 1 a 15 bar.

10 La presión de la reacción de carbonilación está, de manera adecuada, en el intervalo de 10 a 200 bar, preferentemente de 10 a 100 bar, más preferentemente de 15 a 50 bar. La temperatura de la reacción de carbonilación está, de manera adecuada, en el intervalo de 100 a 300°C, preferentemente en el intervalo de 150 a 220°C.

Típicamente, se usa ácido acético como solvente para la reacción.

15 La terminología "polímero que contiene anillos piridina" y "polímero de piridina", usada en la presente memoria, pretende hacer referencia a un polímero que contiene anillos piridina sustituidos o no sustituidos, anillos policondensados que contienen piridina, sustituidos o no sustituidos, tales como anillos quinolina. Los sustituyentes incluyen los que son inertes a la carbonilación de metanol, tales como un grupo alquilo y un grupo alcoxi. Los ejemplos típicos de polímeros que contienen anillos piridina, insolubles, incluyen los obtenidos por la reacción de vinil piridina con un monómero divinilo o por la reacción de vinil piridina con un monómero de vinilo que contiene monómero de divinilo, tales como copolímeros de 4-vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de 2-vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de estireno, vinilbenceno y divinilbenceno, copolímeros de vinilmetilpiridina y divinilbenceno y copolímeros de vinil piridina, acrilato de metilo y diacrilato de etilo. Los polímeros particularmente preferentes se describen en la patente US No. 5.334.755, de Yoneda et al. Grados relativamente altos de reticulación cruzada en el polímero son más preferentes.

25 La terminología "polímero que contiene anillos de pirrolidona", "polímero de pirrolidona", usada en la presente memoria, pretende hacer referencia a un polímero que contiene anillos pirrolidona sustituidos o no sustituidos. Los sustituyentes pueden incluir los que son inertes al medio de carbonilación de metanol, tales como grupos alquilo o alcoxi. Los ejemplos típicos de polímeros que contienen anillos pirrolidona, insolubles, incluyen los obtenidos por la reacción de vinil pirrolidona con un monómero de vinilo que contiene monómero de di-vinilo, tal como un co-polímero de vinil pirrolidona y divinilbenceno. Los polímeros de pirrolidona se exponen en la patente US No. 5.466.874, de Scates et al., así como en las patentes US Nos. 5.286.826, 4.786.699 y 4.139.688. Un sustrato de polímero de pirrolidona preferente está disponible bajo la marca comercial Reillex<sup>®</sup> en Reilly Tar and Chemical Corporation de Indianápolis, IND.

35 Es deseable que el polímero que contiene anillos heterocíclicos de nitrógeno, indicado anteriormente, tenga una reticulación cruzada de al menos el 10%, preferentemente de al menos aproximadamente el 15% o el 20% y hasta aproximadamente el 75%. Un grado de reticulación cruzada inferior al 10% es desventajoso, ya que la resistencia mecánica del polímero puede degradarse durante el uso. Conforme aumenta el grado de reticulación cruzada, la disponibilidad de la superficie del polímero puede ser restringida excesivamente. Por lo tanto, es preferente un grado máximo de reticulación cruzada del 50 o del 60 por ciento. La expresión "grado de reticulación cruzada", usada en la presente memoria, pretende hacer referencia al contenido, en términos de % en peso, de monómero de divinilo, por ejemplo.

40 Un polímero insoluble en piridina o pirrolidona puede estar en forma de base libre o N-óxido o en forma cuaternizada, tal como se ha indicado anteriormente. El polímero que contiene anillos de piridina o pirrolidona, insoluble, está, preferentemente, en forma granular o en forma de perlas, más preferentemente de forma esférica, que tienen 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 comercialmente, tales como Reillex-425 (producto de Reilly Tar and Chemical Corporation) y KEX-316, KEX-501 y Ex-212 (Productos de Koei Chemical Co., Ltd.) pueden ser usados, de manera adecuada, con el propósito de la presente invención. Tal como se ha indicado anteriormente, las pirrolidonas están disponibles también en Reilly Tar and un grado de reticulación cruzada de al menos el 10% es preferente.

50 La presente invención se aprecia mejor con referencia a la **Figura 1**, que es un diagrama esquemático que ilustra un sistema de carbonilación típico. En la **Figura 1**, se muestra un sistema **10** de carbonilación, que incluye un reactor **12** provisto de una salida **14**. El reactor **12** está acoplado a una cámara **16** de evaporación a través de un conducto **18**. La cámara de evaporación, a su vez, está acoplada a una sección **198** de purificación que comprende, generalmente, una columna **20** de residuos ligeros, una columna **22** de deshidratación y una columna **24** de residuos pesados. Según la invención, se proporciona un lecho fijo de resina de pirrolidona o de piridina en forma granular, indicado como **30**. El lecho fijo **30** es operativo para capturar especies de catalizador arrastradas o volátiles, tales como iridio volátil, que salen de la cámara de evaporación a través de la corriente de producto o vapor.

El ácido acético es fabricado en una reacción en fase líquida a una temperatura de 150 -200°C y una presión de 30 a 60 bar. El monóxido de carbono y metanol son introducidos continuamente en el reactor **12** con un mezclado adecuado, a una presión parcial de monóxido de carbono alta. Los productos secundarios no condensables son evacuados fuera del reactor para mantener una presión parcial óptima de monóxido de carbono. El reactor de gas evaporado es tratado para recuperar los materiales condensables del reactor, es decir, yoduro de metilo, antes de un procedimiento de quemado. Preferentemente, las eficiencias del metanol y del monóxido de carbono son mayores del 98 y el 90%, respectivamente. Tal como se puede apreciará a partir de la patente de Smith et al., indicada anteriormente, las ineficiencias principales del procedimiento son la fabricación simultánea de dióxido de carbono e hidrógeno, por medio de la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Desde el reactor, una corriente de la mezcla de reacción es suministrada continuamente, a través del conducto **18** a la cámara **16** de evaporación. Por medio de la cámara de evaporación, el ácido acético producto y la mayoría de los residuos ligeros (yoduro de metilo, acetato de metilo, agua) son separados de la solución de catalizador del reactor y son enviados con los gases disueltos a la sección de destilación o de purificación en una reacción adiabática, de una sola etapa. La solución del catalizador es reciclada al reactor a través del conducto **32**. Bajo las condiciones del procedimiento de la cámara de evaporación, el catalizador es susceptible a una desactivación a las bajas presiones parciales de monóxido de carbono en el recipiente de cámara de evaporación, y puede ser arrastrado al sistema **19** de purificación.

La purificación del ácido acético requiere, generalmente, una destilación en un procedimiento de tres columnas. El producto de vapor de la parte superior de la cámara de evaporación es pasado primero a través de un lecho fijo **30** de una resina que contiene pirrolidona, piridina u otro nitrógeno, para retirar las especies catalizadoras de metal del Grupo VIII, arrastradas o volátiles, presentes, antes de ser suministrado a una columna de residuos ligeros. El yoduro de metilo, acetato de metilo, y una porción del agua se condensan en la parte superior en las columnas de residuos ligeros, para formar dos fases (orgánica y acuosa). Ambas fases de la parte superior vuelven a la sección de reacción a través de la línea **34** de reciclaje. Los gases disueltos desde la columna de residuos ligeros salen a través de la sección de destilación. Antes de que esta corriente de salida sea quemada, los residuos ligeros residuales son depurados y reciclados en el procedimiento. La parte de ácido acético acuoso extraída desde la columna de residuos ligeros alimenta la columna **22** de deshidratación. El agua y parte del ácido acético de esta columna se separan y se reciclan al sistema de reacción a través de la línea **34** de reciclaje, tal como se muestra. El ácido acético crudo seco es una corriente de residuos desde esta columna, que alimenta la columna **24** de residuos pesados. El ácido acético producto se obtiene como una parte de vapor extraído de la columna de residuos pesados, tal como se muestra. Una mezcla de subproductos acéticos de alto punto de ebullición, principalmente ácido acético propiónico, es extraída, como fondos, de la columna.

Opcionalmente, se proporciona otro lecho fijo **36** que se emplea para controlar el contenido de yodo, especialmente yoduro de alquilo, del producto. Un tipo de lecho fijo puede ser un lecho fijo de vinil piridina, tal como se divulga en la publicación de la patente europea 0 685 445, de Fillers et al., mientras que un procedimiento de eliminación de yoduro, particularmente preferente, implica el uso de una resina de intercambio de iones, fuertemente ácida, intercambiada con plata, macro-reticular, tal como se describe en la patente US No. 4.615.806 de Hilton.

Se ha demostrado que las resinas de vinil pirrolidona se unirán a los componentes catalizadores de rodio, por ejemplo, en la patente US No. 5.466.874, de Scates et al., mientras que, las resinas de vinil piridina se unirán también a los componentes catalizadores de rodio, tal como se describe en la patente US No. 5.155.261, de Marston et al. Con el fin de determinar si los catalizadores de iridio y rutenio se unirían o no a estas resinas y si estas resinas podrían ser útiles como un medio para capturar componentes catalizadores de metal del Grupo VIII, arrastrados o volátiles, se llevaron a cabo los experimentos siguientes.

#### **Procedimiento General**

Se llevaron a cabo una serie de ejecuciones en un dispositivo de autoclave por lotes Hostalloy B, de 300 cc (Autoclave Engineering). Cada ejecución duró aproximadamente 30 minutos y se llevó a cabo a una temperatura de reactor de aproximadamente 195°C y una presión de monóxido de carbono de 2.758 kPa (aproximadamente 400 psig). El procedimiento para todas las ejecuciones en la Tabla I se describe a continuación.

Los reactivos fueron pesados y cargados en el reactor. En el reactor, la solución consistía en agua (3,8 g), ácido acético glacial (60,4 g), hidrato de óxido de iridio (IV) (3.000 ppm, 0,6 g,) (PPG Industries), acetato de metilo (33,7 g) (Aldrich) (que se equilibra con metanol y ácido acético) y yoduro de metilo (20,4 g) (Fisher). El reactor fue purgado varias veces con 345 kPa (50 psig) de monóxido de carbono. Después de asegurarse de que el reactor estaba libre de fugas, el reactor fue presurizado a 1.862 kPa (270 psig) y fue calentado a 195°C. La temperatura del reactor se mantuvo a 195°C, con una variación de menos de 1°C. La temperatura se mantuvo usando un calentador eléctrico y fue ajustada además por medio de agua de refrigeración. Conforme aumentó la temperatura, la presión del reactor se elevó a 2.158 kPa (400 psig) añadiendo monóxido de carbono desde el depósito. Cuando la solución del reactor

5 alcanzó las condiciones objetivo, el agitador fue activado a 800 rpm. El monóxido de carbono desde el depósito fue introducido al reactor, según la demanda de presión, para mantener 2.158 kPa (400 psig). Este tiempo fue registrado como el tiempo cero. Cada minuto, se registraron la captación de monóxido de carbono desde el depósito, la temperatura del reactor y la presión del reactor. Cuando se detuvo la captación de monóxido de carbono, la ejecución fue completada y la solución de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

La tasa de captación de gas fue medida, trazando una gráfica del monóxido de carbono consumido como una función del tiempo. A continuación, esta tasa de captación de gas fue usada para calcular la tasa de carbonilación, como el número de moles de reactivo consumido por litro de líquido del reactor desgasificado frío por hora (mol/l/h), como rendimiento espacio tiempo (STY), en una composición de reactor particular.

10 **Ejemplos**

**Ejemplo comparativo A**

Se siguió el procedimiento anterior sin la adición de un polímero que contiene heterociclo-nitrógeno. Los resultados se muestran en la Tabla I.

**Ejemplo 1**

15 Se siguió el procedimiento anterior, en el que se añadió 1,3 g de poli(4-vinilpiridina) ("PVP-I") (Aldrich, Reilly) reticulada al 25% , aproximadamente el 1%. La tasa de carbonilación fue medida aproximadamente como 43 STY bajo las mismas condiciones que el Ejemplo Comparativo A. Después de la terminación de la ejecución, el polímero fue digerido y analizado para metal iridio, con el fin de determinar la cantidad de iridio cargado que había sido anclado al polímero. Los resultados de este Ejemplo se muestran también en la Tabla I, junto con los resultados de los Ejemplos 2-8.

**Ejemplos 2-8**

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se llevaron a cabo una serie de ejecuciones con diferentes cantidades de poli(vinil piridina). Se suministró polivinil piridina de Aldrich o Reilly Industries (Indianapolis. Ind.). Las composiciones del reactor y los resultados, en cuanto a iridio anclado, se muestran en la Tabla I.

25 Tal como se puede observar, los mejores resultados, en términos de captura del catalizador, se obtienen cuando la relación de resina al catalizador de metal del Grupo VIII es relativamente alta, como es el caso en un lecho fijo dispuesto en una corriente de producto, según la invención.

**Tabla I**

Efecto del polímero, polivinil piridina sobre iridio 3.000 ppm

	<sup>1</sup> PVP-I (% en peso)	STY (mol/L-Hr)	<sup>2</sup> Ir en PVP-I (%Ir)
A	0,0%	31	0%
1	1,00%	43	10%
2	0,05%	37	3%
3	0,10%	43	4%
4	0,40%	47	7%
5	0,50%	43	8%
6	0,70%	36	8%
7	2,5%	20	33%
8	4,00%	11	97%

(Cont.)

<sup>1</sup>Cantidad de polivinil piridina (PVP-I) en % en peso en el reactor. Los experimentos se realizaron a 195°C, 2.800 kPa (400 psia). Los materiales del reactor incluían aproximadamente el 3,0% de H<sub>2</sub>O, el 27% de MeOAc, el 20% de MeI y 3.000 ppm de Ir.

<sup>2</sup>Ir en el polímero se muestra en% de Ir. Las muestras fueron digeridas en ácido y fueron analizadas para metal. %Ir = {(cantidad inicial de Ir) - (Ir anclado en el polímero)} / (cantidad inicial de Ir).

**Ejemplos 9-14**

5 Siguiendo en general, el procedimiento establecido anteriormente, la resina de polivinil pirrolidona reticulada fue cargada en un autoclave, junto con los diversos componentes indicados en la Tabla II, a continuación.

**Tabla II**

STY de carbonilación con catalizador Ir o Ir/Ru y polivinil pirrolidona.

Ejemplo	PVP-o	Ir	Ru	Ir anclado*	Ru anclado	STY (mol/L-hr)
9	4	1000	0	1000	0	0
10	4	2000	0	1970	0	0
11	4	6000	0	5900	0	0
12	0,4	6000	7000	2750	1000	53
13	4	6000	6000	5900	5500	14
14	4	2000	2000	2050	2000	3

\* Después de la reacción, el polímero fue filtrado, digerido y analizado para la cantidad de Ir y/o Ru en el polímero. ppm anclado se refiere a ppm presentes inicialmente en el reactor.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de carbonilación para carbonilar un reactivo carbonilable, que incluye un reactor que contiene una mezcla de reacción que comprende un componente catalizador de metal del Grupo VIII y un componente promotor de haluro de alquilo acoplado a una cámara de evaporación configurada para recibir continuamente una corriente de dicha mezcla de reacción y separarla en una corriente de producto y una corriente de mezcla de reacción reciclada, que comprende poner en contacto dicha corriente de producto con una resina polimérica que tiene unidades de repetición heterocíclicas que contienen nitrógeno, operativas para capturar dicho componente catalizador de metal del Grupo VIII presente en dicha corriente de producto y recuperar el componente catalizador del Grupo VIII capturado de la resina polimérica.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha resina es una resina que contiene anillos piridina o una resina que contiene anillos pirrolidona.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha resina es una resina de vinil piridina.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha resina es una resina vinil piridina reticulada que tiene un grado de reticulación de al menos el 10%.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha resina es una resina de polivinil pirrolidona.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha resina es una resina de vinil pirrolidona que tiene un grado de reticulación de al menos el 10%.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho haluro de alquilo es yoduro de metilo.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho componente catalizador de metal del Grupo VIII comprende iridio, rodio, cobalto, rutenio o sus mezclas.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho componente catalizador de metal del Grupo VIII comprende rodio.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho componente catalizador de metal del Grupo VIII comprende iridio.
- 25 11. Sistema de carbonilación que comprende:
- (a) un reactor que comprende una mezcla de reacción que comprende un componente catalizador de metal del Grupo VIII;
- (b) una cámara de evaporación adaptada para recibir continuamente una corriente de dicha mezcla de reacción y separarla en una corriente de reciclaje líquida y una corriente de producto en forma de vapor que comprende el  
30 componente catalizador de metal del Grupo VIII arrastrado;
- (c) un sustrato polimérico que comprende un polímero que tiene unidades de repetición heterocíclicas que contienen nitrógeno adaptadas para contactar al menos una porción de la corriente de producto en forma de vapor para capturar al menos una porción del componente catalizador de metal del Grupo VII arrastrado; y
- (d) un medio de recuperación del componente catalizador de metal del Grupo VII arrastrado del sustrato polimérico.
- 35 12. Sistema según la reivindicación 11, en el que dicho sustrato polimérico comprende una resina de vinil piridina reticulada o una resina de vinil pirrolidona reticulada.
13. Sistema según la reivindicación 12, en el que dicha resina es una resina de polivinil pirrolidona reticulada granular.
14. Sistema según la reivindicación 12, en el que dicha resina es una resina de vinil piridina reticulada granular.
- 40 15. Sistema según la reivindicación 12, en el que dichos medios para captura dicho componente catalizador de metal del Grupo VIII están dispuestos en dicha corriente de producto en forma de vapor entre dicha cámara de vaporación y dicho sistema de purificación y comprende un lecho fijo de resina de partículas.
16. Sistema según la reivindicación 15, en el que dicha cámara de evaporación está configurada para vaporizar adiabáticamente dicha corriente de la mezcla de reacción para producir dicha corriente de producto en forma de  
45 vapor.
17. Sistema según la reivindicación 12, en el que dicho reactivo carbonilable comprende metanol o acetato de

metilo.

18. Sistema según la reivindicación 17, en el que el promotor de haluro de alquilo comprende yoduro de metilo.

19. Procedimiento según la reivindicación 1, para producir ácido acético a través de la carbonilación de metanol, que comprende:

- 5 (a) hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en un reactor provisto de un medio de reacción homogéneo que comprende una forma soluble de iridio, rodio o una mezcla de los mismos, que incluye, opcionalmente, un co-promotor de rutenio, osmio, tungsteno, renio, cinc, cadmio, indio, mercurio o una mezcla de los mismos, un componente de metal catalítico y que incluye además acetato de metilo, yoduro de metilo y agua;
- 10 (b) suministrar una corriente de dicha mezcla de reacción a una cámara de evaporación, para separar dicha corriente de dicha mezcla de reacción al interior de una corriente de reciclaje líquida y una corriente de producto;
- (c) reciclar dicha corriente de reciclaje a dicho reactor;
- (d) poner en contacto dicho producto con una resina de vinil piridina reticulada o una resina de vinil pirrolidona reticulada o una mezcla de las mismas, estando operativa dicha resina para capturar el componente de metal catalítico presente en dicha corriente de producto;
- 15 (e) purificar dicha corriente de producto; y
- (f) recuperar el componente de metal capturado de la resina.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la etapa de poner en contacto dicha corriente de producto con dicha resina es llevada a cabo mientras dicha corriente de producto está en forma de vapor.

20 21. Procedimiento según la reivindicación 19 o la reivindicación 20, en el que dicha resina es una resina de vinil pirrolidona reticulada.

22. Procedimiento según una cualquiera de la reivindicaciones 19 a 21, en el que dicho componente de metal catalítico comprende iridio.

23. Procedimiento según una cualquiera de la reivindicaciones 19 a 21, en el que dicho componente de metal catalítico comprende rutenio.

25

FIG. 1

