

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 955**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2003 E 03727721 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1511711**

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

30 Prioridad:

12.06.2002 GB 0213485

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2013

73 Titular/es:

**BP CHEMICALS LIMITED (100.0%)
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP,
GB**

72 Inventor/es:

**LAW, DAVID JOHN;
POOLE, ANDREW DAVID;
SMITH, STEPHEN JAMES y
SUNLEY, JOHN GLENN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 398 955 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ácido acético

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido acético y en particular a un procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación en presencia de un catalizador de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo y un promotor.

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

10 El documento WO-A-95/31426 da a conocer un procedimiento para la producción de ácidos carboxílicos o sus ésteres que tienen (n+1) átomos de carbono mediante la reacción en fase líquida de monóxido de carbono con al menos un alcohol que tiene (n) átomos de carbono en presencia de un sistema catalítico a base de un compuesto de iridio y un cocatalizador halógeno. El procedimiento se caracteriza por mantener en el medio de reacción agua en un volumen de entre mayor del 0 y el 10%, normalmente entre el 0,5 y el 8%, preferiblemente entre el 2 y el 8%; correspondiendo el éster al ácido carboxílico y el alcohol en un volumen que varía entre el 2 y el 40%; y yoduros en forma soluble de una naturaleza tal que la razón atómica de los yoduros con respecto a iridio es de entre mayor de 0 y 10, normalmente entre mayor de 0 y 3, preferiblemente entre mayor de 0 y 1,5. El volumen de cocatalizador halógeno en el medio de reacción es de entre mayor del 0 y el 10%; normalmente entre el 0,5 y el 8%, y preferiblemente entre el 1 y el 6%. Los yoduros adecuados incluyen yoduros de metal alcalinotérreo y de metal alcalino, y específicamente yoduro de litio. El procedimiento del documento WO-A-95/31426 es por lo demás sin promotor.

25 El documento EP-A-0643034 describe un procedimiento para la carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo en presencia de ácido acético, un catalizador de iridio, yoduro de metilo, al menos una concentración finita de agua, acetato de metilo y un promotor seleccionado de rutenio y osmio. En el documento EP-A-0643034 se dice que contaminantes iónicos tales como, por ejemplo, (a) metales de corrosión, particularmente níquel, hierro y cromo y (b) fosfinas o compuestos que contienen nitrógeno o ligandos que pueden cuaternizar *in situ* deben mantenerse al mínimo en la composición de reacción líquida ya que éstos tendrán un efecto adverso sobre la reacción al generar I⁻ en la composición de reacción líquida que tiene un efecto adverso sobre la velocidad de reacción. De manera similar, se dice que contaminantes tales como yoduros de metal alcalino, por ejemplo yoduro de litio, deben mantenerse al mínimo.

30 En el documento WO-A-96/237757 que se refiere a la preparación de carboxilatos de iridio y su uso en, entre otras, reacciones de carbonilación, sin mencionar el uso de promotores, se menciona a diferencia del documento WO-A-95/314326 que preferiblemente se eliminan los iones alcalinos o alcalinotérreos, puesto que su presencia puede tener una influencia perjudicial sobre la cinética y selectividad de reacciones posteriores en las que se usará el carboxilato de iridio como catalizador.

35 En determinadas condiciones de funcionamiento, se ha observado que puede precipitar un sistema de catalizador (iridio y promotor de rutenio). Un método eficaz para garantizar que las pérdidas de catalizador y promotor se reduzcan es añadir un compuesto de estabilización que impide o al menos mitiga la precipitación del sistema de catalizador de las corrientes de procedimiento. Esto es particularmente importante en el corrientes de recuperación de producto de ácido acético puesto que, en algún punto tras la reacción, se reduce el nivel de presión de monóxido de carbono y por tanto aumenta la probabilidad de que precipite algo de sistema de catalizador de la disolución.

También se ha observado que se produce la precipitación del sistema de catalizador cuando el procedimiento se hace funcionar usando concentraciones relativamente altas de promotor, tal como una razón molar de Ru con respecto a Ir de al menos 2:1. De manera similar, la precipitación también puede ser un problema para otras especies de promotor tales como aquéllas que contienen osmio o renio.

45 Por tanto, sigue habiendo la necesidad de un procedimiento de carbonilación promovido catalizado por iridio mejorado en el que se impiden o retardan las pérdidas de catalizador y de promotor.

50 La presente invención soluciona el problema técnico definido anteriormente usando concentraciones bajas de determinados yoduros seleccionados. Estos yoduros reducen la generación de especies de sistema de catalizador insolubles o moderadamente solubles tales como complejos que contienen rutenio. El uso de concentraciones bajas de los yoduros seleccionados también proporciona la ventaja adicional de que puede mejorarse la estabilidad del sistema de catalizador sin provocar una disminución significativa en la velocidad de carbonilación. Además, el uso del compuesto de estabilización permite el uso de niveles reducidos de monóxido de carbono, particularmente en una segunda zona de reacción y/o sección de recuperación de producto de ácido acético, y por tanto permite conseguir beneficios económicos.

Ventajosamente, pueden usarse concentraciones bajas de yoduros seleccionados para reducir el nivel de precipitado de sistema de catalizador después de que se haya formado, es decir ayudan a resolubilizar el precipitado formado.

5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio y un compuesto de estabilización seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I⁻, sales que pueden generar I⁻, y mezclas de dos o más de los mismos, en el que la razón molar de promotor con respecto a iridio es mayor de 2:1, y la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio está en el intervalo [mayor de 0 a 5]:1 y en el que el procedimiento comprende las etapas adicionales de:

(a) retirar la composición de reacción líquida junto con el monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado y otros gases de dicha zona de reacción de carbonilación;

15 (b) hacer pasar dicha composición de reacción líquida retirada a través de una o más zonas de reacción adicionales para consumir al menos una parte del monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado;

(c) hacer pasar dicha composición de la etapa (a) y la etapa (b) por una o más fases de separación instantánea para formar (i) una fracción de vapor que comprende componentes condensables y gas de descarga de baja presión, comprendiendo los componentes condensables producto de ácido acético y comprendiendo el gas de descarga de baja presión monóxido de carbono y otros gases disueltos y/o arrastrados con la composición de reacción de carbonilación líquida retirada y (ii) una fracción líquida que comprende catalizador de carbonilación de iridio, promotor y disolvente de ácido acético;

(d) separar los componentes condensables del gas de descarga de baja presión; y

(e) recircular la fracción líquida de la fase de separación instantánea al reactor de carbonilación.

25 La presente invención también proporciona el uso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I⁻, sales que pueden generar I⁻, y mezclas de dos o más de los mismos para estabilizar el catalizador y/o promotor a niveles reducidos de monóxido de carbono en un procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo y al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio.

35 La presente invención proporciona además el uso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I⁻, sales que pueden generar I⁻, y mezclas de dos o más de los mismos para estabilizar el catalizador y/o promotor a niveles reducidos de monóxido de carbono en un procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio y en el que la razón molar de dicho compuesto con respecto a iridio está en el intervalo [mayor de 0 a 5]:1.

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

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

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

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

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

Puede introducirse en la segunda zona de reacción monóxido de carbono además del introducido en la segunda zona de reacción como monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado. Tal monóxido de carbono adicional puede juntarse con la primera composición de reacción líquida antes de la introducción en la segunda zona de reacción y/o puede alimentarse por separado a una o más ubicaciones dentro de la segunda zona de reacción. Tal monóxido de carbono adicional puede contener impurezas, tales como por ejemplo H₂, N₂, CO₂ y CH₄. El monóxido de carbono adicional puede estar compuesto de gas de descarga de alta presión de la primera zona de reacción, lo que puede permitir ventajosamente que la primera zona de reacción se haga funcionar a una presión de CO más alta alimentándose el flujo elevado resultante de monóxido de carbono a la segunda zona de reacción. Adicionalmente puede eliminar el requisito de un tratamiento de gas de descarga de alta presión.

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

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

En el procedimiento de la presente invención, los derivados reactivos adecuados de metanol incluyen acetato de metilo, dimetil éter y yoduro de metilo. Una mezcla de metanol y derivados reactivos del mismo puede usarse como reactantes en el procedimiento de la presente invención. Se requiere agua como correactante para reactantes de éter o éster. Preferiblemente, se usan como reactantes metanol y/o acetato de metilo.

Al menos parte del metanol y/o del derivado reactivo del mismo se convertirá en, y por tanto estará presente como, acetato de metilo en la composición de reacción líquida mediante la reacción con el disolvente o producto de ácido carboxílico. Preferiblemente, las concentraciones de acetato de metilo en las composiciones de reacción líquidas en las zonas de reacción primera y segunda están independientemente en el intervalo del 1 al 70% en peso, más preferiblemente del 2 al 50% en peso, lo más preferiblemente del 3 al 35% en peso.

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

Para maximizar la estabilidad del sistema de catalizador durante la recuperación de producto de ácido acético, la concentración de agua en corrientes de procedimiento que contienen sistema de catalizador para recircular a las zonas de reacción de carbonilación se mantiene preferiblemente a una concentración de al menos el 0,5% en peso.

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

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

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

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

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

25 Los ejemplos de compuestos que contienen osmio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen cloruro de osmio (III) hidratado y anhidro, metal de osmio, 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- μ -nitrodiosmio y halocarbonilos de osmio mezclados tales como dímero de tricarbonildicloroosmio (II) y otros complejos de organoosmio.

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

35 Preferiblemente, el promotor está presente en una cantidad eficaz hasta el límite de su solubilidad en la composición de reacción líquida y/o cualquier corriente de procedimiento líquida recirculada al reactor de carbonilación desde la fase de recuperación de ácido acético. El promotor está presente de manera adecuada en la composición de reacción líquida en una razón molar de promotor con respecto a iridio de [mayor de 2 a 15]:1, preferiblemente [mayor de 2 a 10]:1, más preferiblemente [de 4 a 10]:1. Una concentración de promotor adecuada es inferior a 8000 ppm, tal como de 400 a 7000 ppm.

40 Las composiciones de reacción líquidas también comprenden un compuesto de estabilización seleccionado de yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I^- , sales que pueden generar I^- , y mezclas de dos o más de los mismos. Los yoduros de metal alcalino adecuados incluyen yoduro de litio, yoduro de sodio y yoduro de potasio. Los yoduros de metal alcalinotérreo adecuados incluyen yoduro de calcio. Los complejos de metal que pueden generar I^- adecuados incluyen complejos de los metales lantánidos, por ejemplo, samario y gadolinio, cerio, y otros metales tales como molibdeno, níquel, hierro, aluminio y cromo. Las sales que pueden generar I^- incluyen, por ejemplo, acetatos que pueden convertir *in situ* en I^- normalmente, acetatos
50 de metal alcalino y metal alcalinotérreo tales como acetato de sodio y acetato de litio y sales orgánicas, tales como yoduros de amonio cuaternario y yoduros de fosfonio, que pueden añadirse como tales. Un compuesto de estabilización preferido es yoduro de litio.

De manera adecuada, la cantidad de compuesto de estabilización usada es tal que es eficaz proporcionando un aumento en la solubilidad del sistema de catalizador y preferiblemente, no reduce significativamente la velocidad de
55 reacción de carbonilación.

La cantidad de compuesto de estabilización introducida en las composiciones de reacción líquidas debe seleccionarse para tener en cuenta la presencia de I⁻ de otras fuentes porque se cree que una cantidad excesiva de I⁻ en las composiciones de reacción líquidas puede ser perjudicial. La proporción óptima del compuesto de estabilización se selecciona dependiendo de la naturaleza del compuesto de yoduro elegido, el contraión, el grado de disociación en el medio de carbonilación y la razón molar de promotor:iridio usada.

Se ha encontrado que una razón molar de compuesto de estabilización:iridio en el intervalo [mayor de 0 a 5]:1 es eficaz proporcionando estabilidad aumentada del sistema de catalizador y, en particular, cuando la razón molar de promotor con respecto a iridio es mayor de 2:1, por ejemplo al menos 3:1 tal como en el intervalo [de 4 a 12]:1.

Preferiblemente, cuando la razón molar de promotor con respecto a iridio es mayor de 2:1, tal como en el intervalo [mayor de 2 a 15]:1, por ejemplo, en el intervalo [mayor de 2 a 12]:1 o [mayor de 2 a 5]:1, la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio está en el intervalo [de 0,05 a 3]:1, tal como [de 0,05 a 1,5]:1.

De manera adecuada, cuando la razón molar de promotor con respecto a iridio es de 4:1 o mayor, tal como en el intervalo [de 4 a 10]:1, la razón molar de compuesto de estabilización:iridio está en el intervalo [de 0,05 a 5]:1, por ejemplo, [de 0,15 a 3]:1, tal como [de 0,15 a 2,5]:1 o [de 0,15 a 2]:1. De manera adecuada, para una razón molar de promotor con respecto a iridio de al menos 5:1, tal como en el intervalo [mayor de 5 a 12]:1, por ejemplo, [de 6 a 12]:1, la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio está preferiblemente en el intervalo [de 0,05 a 5]:1, por ejemplo [0,15:3]:1, tal como [de 0,15 a 2,5]:1 o [de 0,15 a 2]:1.

Preferiblemente, el promotor es rutenio y el compuesto de estabilización se selecciona de yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio y yoduros de fosfonio y amonio cuaternario, lo más preferiblemente yoduro de litio o yoduro de sodio. Cuando se usan estos compuestos de estabilización y la razón molar de rutenio:iridio está en el intervalo [de 2 a 5]:1, la razón molar del compuesto de estabilización con respecto a iridio es preferiblemente [de 0,05 a 1,5]:1. Cuando la razón molar de rutenio con respecto a iridio es aproximadamente 4:1 o mayor, tal como [de 4 a 10]:1, la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio puede estar de manera adecuada en el intervalo [de 0,05 a 1,5]:1, tal como en el intervalo [de 0,15 a 1,5]:1. Cuando la razón molar de rutenio:iridio es mayor de 5:1, tal como [de 6 a 12]:1, preferiblemente, la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio es [de 0,05 a 3]:1, tal como [de 0,05 a 2]:1.

El compuesto de estabilización puede introducirse en la(s) zona(s) de reacción en cualquier fase durante la reacción de carbonilación. El compuesto de estabilización puede introducirse directamente en una zona de reacción, por ejemplo, por medio de una corriente de alimentación de reactante o puede introducirse indirectamente en una zona de reacción, por ejemplo por medio de una corriente de recirculación tal como una corriente de recirculación de catalizador.

La presente invención también proporciona el uso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I⁻, sales que pueden generar I⁻, y mezclas de dos o más de los mismos para solubilizar un precipitado de sistema de catalizador, habiéndose formado el precipitado de sistema de catalizador a niveles reducidos de monóxido de carbono en un procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo y al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio.

Generalmente se forma precipitado de sistema de catalizador cuando las corrientes de procedimiento están sometidas a concentraciones reducidas de monóxido de carbono tal como en una segunda zona de reacción. También se encuentran concentraciones de monóxido de carbono reducidas en la sección de recuperación de producto de un procedimiento de ácido acético. Puede recuperarse producto de ácido acético de la segunda zona de reacción y opcionalmente junto con o por separado de la primera zona de reacción mediante separación instantánea. En la separación instantánea se hace pasar la composición de reacción líquida a una zona de separación instantánea por medio de una válvula de separación instantánea. La zona de separación instantánea puede ser un recipiente de separación instantánea adiabático o puede tener medios de calentamiento adicionales. En la zona de separación instantánea una fracción líquida que comprende la mayor parte del catalizador de iridio y la mayor parte del promotor se separa de una fracción de vapor que comprende ácido acético, reactante que puede someterse a carbonilación, agua y cocatalizador de carbonilación de yoduro de metilo y gases no condensables tales como nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono; recirculándose la fracción líquida a la primera zona de reacción y haciéndose pasar la fracción de vapor a una o más zonas de destilación. En una primera zona de destilación se separa producto de ácido acético de los componentes ligeros (yoduro de metilo y acetato de metilo). Los componentes ligeros se retiran por la parte superior y se recirculan a las zonas de reacción primera y/o segunda. También se retira por la parte superior un gas de descarga de baja presión que comprende los gases no condensables tales como nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono. Puede hacerse pasar una corriente de gas de descarga de baja presión de este tipo a través de una sección de tratamiento de gas de

descarga para retirar materiales condensables tales como yoduro de metilo, antes de purgarse a la atmósfera, por ejemplo, por medio de una campana.

5 Cuando el precipitado de sistema de catalizador ya se ha formado, por ejemplo, en la segunda zona de reacción y/o en la sección de recuperación de producto, el precipitado puede volver a disolverse en la disolución mediante la adición directa y/o indirecta del compuesto de estabilización a la(s) zona(s) de reacción. Opcionalmente pueden utilizarse calor, agitación y/o presión parcial de monóxido de carbono aumentada para ayudar adicionalmente a redisolver el precipitado.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de ácido acético, procedimiento que comprende:

10 a) someter a carbonilación metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una primera zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio y un compuesto de estabilización seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I^- , sales que pueden generar I^- , y mezclas de dos o más de los mismos, en el que la razón molar de promotor con respecto a iridio es mayor de 2:1, y la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio está en el intervalo [mayor de 0 a 5]:1 para producir ácido acético,

b) retirar la composición de reacción líquida de la zona de reacción junto con el monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado,

20 c) opcionalmente hacer pasar al menos una parte de dicha composición de reacción líquida retirada a una o más zonas de reacción adicionales para consumir al menos una parte del monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado,

25 d) hacer pasar dicha composición de reacción líquida de la etapa (b) y de la etapa (c) opcional por una o más fases de separación instantánea para formar una fracción de vapor que comprende producto de ácido acético y un gas de descarga de baja presión que comprende monóxido de carbono y una fracción líquida que comprende catalizador de carbonilación de iridio, promotor y disolvente de ácido acético,

e) recircular la fracción líquida de la fase de separación instantánea a la zona de reacción.

30 El ácido acético producido mediante el procedimiento según la presente invención puede purificarse adicionalmente mediante procedimientos convencionales, por ejemplo destilación adicional para retirar impurezas tales como agua, reactante de carbonilación sin reaccionar y/o derivado de éster del mismo y subproductos de mayor punto de ebullición.

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

35 La presente invención se ilustrará ahora sólo a modo de ejemplo y con referencia a los siguientes ejemplos y con referencia a las figuras 1 y 2. La figura 1 es un diagrama esquemático del aparato usado en los ejemplos. La figura 2 es un gráfico de los efectos de un compuesto de estabilización sobre la estabilidad del sistema de catalizador a concentraciones de monóxido de carbono en el gas de descarga de baja presión y concentraciones de rutenio variables.

Método experimental general para los experimentos A y B y ejemplos 1-7

40 Se realizaron todos los experimentos en un autoclave de zirconio de 300 cm^3 , equipado con un agitador y una instalación de inyección de líquido. Se puso a prueba de presión el autoclave hasta $4 \times 10^6\text{ N/m}^2$ con nitrógeno, entonces se purgó tres veces con monóxido de carbono hasta $1 \times 10^6\text{ N/m}^2$. Se puso una carga inicial consistente en acetato de metilo, ácido acético, yoduro de metilo, disolución de acetato de rutenio (el 5,08% de Ru p/p, en ácido acético: agua, 4:1) y agua en el autoclave, que entonces volvió a purgarse con monóxido de carbono y se purgó lentamente para evitar la pérdida de componentes volátiles.

45 Se alimentó monóxido de carbono (aproximadamente $6\text{-}7 \times 10^5\text{ N/m}^2$) al autoclave que entonces se calentó con agitación (1500 rpm) hasta 190°C . Se cebó el sistema de inyección de catalizador con aproximadamente 5,6 g de disolución de acetato de iridio (el 5,25% de Ir p/p en ácido acético:agua, 4:1) y ácido acético (aproximadamente 8,7 g) y se inyectó con una sobrepresión de monóxido de carbono para llevar la presión del autoclave hasta $2,8 \times 10^6\text{ N/m}^2$.

50 Se monitorizó la velocidad de reacción mediante la caída de la presión de monóxido de carbono de un recipiente de

regulación normalmente presurizado hasta 7×10^6 N/m². Se mantuvo el autoclave a una temperatura de 190°C y una presión de $2,8 \times 10^6$ N/m² constantes durante toda la reacción. La reacción terminó cuando la caída de la presión de regulación pasó a ser menor de 1×10^4 N/m² durante 5 minutos.

5 Tras el enfriamiento, se tomó una muestra de análisis de gas, y se purgó el autoclave. Se descargaron los componentes líquidos y se analizaron para determinar los subproductos líquidos mediante métodos conocidos de cromatografía de gases establecidos. Los componentes detectados se cuantifican mediante integración de los picos de los componentes respecto a un patrón externo y se expresan en partes por millón (ppm) en peso.

10 En las reacciones discontinuas, el ácido propanoico "total" se definió como la suma de ácido propanoico y sus precursores ((acetato de etilo y yoduro de etilo) convertidos en ppm de ácido propanoico) detectados en los productos líquidos extinguidos de la reacción discontinua expresados en ppm.

Se usó la velocidad de toma de gas en un determinado punto en una serie de reacción para calcular la velocidad de carbonilación, como el número de moles de reactante consumido por litro de la composición del reactor desgasificada fría por hora (mol/l/h) a una composición del reactor en particular (composición total del reactor basada en un volumen desgasificado frío).

15 Se calculó la concentración de acetato de metilo durante el transcurso de la reacción a partir de la composición inicial, asumiendo que se consumió un mol de acetato de metilo por cada mol de monóxido de carbono que se consumió. No se permitieron componentes orgánicos en el espacio de cabeza del autoclave.

Ejemplos

Experimento A

20 Se realizó un experimento de referencia con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,05 g), ácido acético (48,42 g), disolución de acetato de rutenio (12,28 g), agua (13,86 g) y yoduro de metilo (13,31 g). La disolución de catalizador consistía en disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p) con ácido acético (8,71 g). La razón aproximada de iridio con respecto a rutenio era 1:4. Se midió que la velocidad de reacción, basada en la toma de monóxido de carbono, era de 19,6 mol/l/h a una composición de reacción calculada del 11% de acetato de metilo y disminuyó de manera constante hasta que se consumió prácticamente todo el acetato de metilo. La conversión en ácido acético fue del 99,66% basada en el acetato de metilo consumido. El análisis de los precursores de ácido propanoico dio un contenido total en ácido propanoico de 467,8 ppm. Los subproductos gaseosos en el gas de descarga purgado en frío fueron H₂ 3,6 mmol; CO₂ 8,0 mmol y CH₄ 12,6 mmol. La mezcla de reacción enfriada mostró una cantidad claramente observable de material sólido. Estos resultados se muestran en la tabla 1.

30 Ejemplo 1

35 Se repitió el experimento A con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,05 g), ácido acético (57,2 g), disolución de acetato de rutenio (12,2 g), agua (13,83 g), yoduro de metilo (13,34 g) y yoduro de litio (0,11 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p). La conversión en ácido acético fue del 98,58% basada en el acetato de metilo consumido. No se observó ningún precipitado en la mezcla de reacción enfriada incluso después de varios días. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2

40 Se repitió el experimento A con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,05 g), ácido acético (57,2 g), disolución de acetato de rutenio (12,2 g), agua (13,83 g), yoduro de metilo (13,34 g) y yoduro de litio (0,0561 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p). La conversión en ácido acético fue del 98,94% basada en el acetato de metilo consumido. No se observó ningún precipitado en la mezcla de reacción enfriada, incluso después de varios días. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Expt.	Ru:Ir	Lil:Ir	Velocidad mol/l/h	Precipitado formado	Ácido propanoico /ppm	H ₂ /mmol	CO ₂ /mmol	CH ₄ /mmol
Expt. A	4:1	-	19,6	Sí	467,8	3,6	8,0	12,6
Ej. 1	4:1	0,5:1	17,9	No	296,5	3,0	8,1	13,8
Ej. 2	4:1	0,25:1	17,0	No	369,0	1,7	5,5	8,5

A partir de la tabla 1 puede verse que el compuesto de yoduro tiene un efecto solubilizante significativo sobre el sistema de catalizador y sin incurrir en una disminución significativa en la velocidad de carbonilación.

5 Experimento B

Se realizó un experimento de referencia con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,06 g), ácido acético (58,03 g), disolución de acetato de rutenio (24,35 g), agua (12,01 g), yoduro de metilo (13,30 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p). Se midió que la velocidad de reacción, basada en la toma de monóxido de carbono, era de 22,2 mol/l/h, con una composición de reacción calculada del 11% de acetato de metilo, y disminuía de manera constante hasta que prácticamente se consumió todo el acetato de metilo. La conversión en ácido acético fue del 98,80% basada en el acetato de metilo consumido. El análisis de precursores de ácido propiónico dio un contenido total de ácido propanoico de 399,7 ppm. La mezcla de reacción enfriada mostró una cantidad significativa de precipitado claramente visible. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 3

Se repitió el experimento B con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,14 g), ácido acético (58,08 g), disolución de acetato de rutenio (24,34 g), agua (12,00 g), yoduro de metilo (13,33 g) y yoduro de litio (0,1076 g). La conversión en ácido acético fue del 98,55% basada en el acetato de metilo consumido. No se observó ningún precipitado en la mezcla de reacción enfriada, incluso después de varios días. Los resultados se muestran en la tabla 2.

20 Ejemplo 4

Se repitió el experimento B con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,13 g), ácido acético (58,02 g), disolución de acetato de rutenio (24,35 g), agua (12,02 g), yoduro de metilo (13,30 g) y yoduro de litio (0,052 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p). La conversión en ácido acético fue del 98,63% basada en el acetato de metilo consumido. No pudo observarse ningún precipitado en la mezcla de reacción enfriada incluso después de varios días. Los resultados se facilitan en la tabla 2.

Ejemplo 5

Se repitió el experimento B con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,01 g), ácido acético (58,03 g), disolución de acetato de rutenio (24,34 g), agua (12,05 g), yoduro de metilo (13,34 g) y yoduro de litio (0,0333 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p). La conversión en ácido acético fue del 98,81% basada en el acetato de metilo consumido. No pudo observarse ningún precipitado en la mezcla de reacción enfriada incluso después de varios días. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 6

Se repitió el experimento B con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,04 g), ácido acético (58,03 g), disolución de acetato de rutenio (24,37 g), agua (12,45 g), yoduro de metilo (13,34 g) y yoduro de litio (0,0115 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p). La conversión en ácido acético fue del 98,50% basada en el acetato de metilo consumido. La mezcla de reacción enfriada era ligeramente turbia pero no se detectaron sólidos visualmente. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 7

Se repitió el experimento B con el autoclave cargado con acetato de metilo (48,03 g), ácido acético (46,79 g),

disolución de acetato de rutenio (24,39 g), agua (12,51 g), yoduro de metilo (13,31 g) y acetato de magnesio tetrahidratado (0,114 g). La disolución de catalizador consistía en una disolución de iridio (el 5,25% de Ir p/p). La conversión en ácido acético fue del 99,2% basada en el acetato de metilo consumido. La mezcla de reacción enfriada era ligeramente turbia pero no se detectaron sólidos visualmente. Los resultados se muestran en la tabla 2.

5

Tabla 2

Expt.	Ru:Ir	MI:Ir	Velocidad mol/l/h	Precipitado formado	Ácido propanoico /ppm
Expt. B	8:1	-	22,2	Sí	399,7
Ejemplo 3	8:1	0,5:1	21,0	No	365,5
Ejemplo 4	8:1	0,25:1	20,8	No	348,6
Ejemplo 5	8:1	0,15:1	21,8	No	354,4
Ejemplo 6	8:1	0,05:1	22,0	No	320,9
Ejemplo 7	8:1	0,35:1	21,1	No	320,0
MI = Lil o Mg(acetato) ₂ ·4H ₂ O					

A partir de la tabla 2 puede observarse que en los ejemplos 3 a 7 la adición de un compuesto de yoduro tiene un efecto estabilizador significativo sobre el sistema de catalizador. Además, no hubo ninguna disminución significativa en la velocidad de reacción en comparación con los experimentos A y B en los que no se añadió ningún compuesto de estabilización. En el ejemplo 6, en el que se usa yoduro de litio a una razón molar Li:Ir de 0,05:1 se logra un efecto estabilizador sobre el sistema de catalizador pero el efecto es menos marcado que con razones Li:Ir mayores. El ejemplo 7 demuestra que el uso de un compuesto que puede generar un compuesto de yoduro en la reacción de carbonilación, en este caso acetato de magnesio, tiene un efecto estabilizador significativo sobre el sistema de catalizador.

15 Método experimental general para los experimentos C a G y ejemplos 8 a 23

El aparato usado se muestra en la figura 1. Con referencia a la figura 1, el aparato comprendía un reactor (1) de carbonilación primario agitado, un reactor (2) de carbonilación secundario, un tanque (3) de separación instantánea y una columna de destilación (no mostrada).

Se sometió a carbonilación metanol de calidad comercial, que se usó para lavar el gas de descarga, en el reactor (1) primario de 6 litros en presencia de un catalizador de carbonilación de iridio y un promotor de rutenio a una presión de $2,76 \times 10^6$ N/m² y una temperatura de 190°C. Se equipó el reactor (1) primario con un agitador/agitador (4) de hélice y una cámara deflectora (no mostrada) para garantizar la mezcla íntima de los reactantes líquidos y gaseosos. Se suministró monóxido de carbono al reactor (1) primario mediante un difusor (5) ajustado por debajo del agitador (4). Para minimizar la entrada de hierro al reactor (1) primario se hizo pasar el monóxido de carbono a través de un filtro de carbono (no mostrado). Una camisa (no mostrada), a través de la que se hace circular el aceite caliente, permitió mantener al líquido de reacción en el reactor (1) primario a una temperatura de reacción constante. Se analizó la composición de reacción líquida mediante análisis de infrarrojo cercano y cromatografía de gases. Para purgar los componentes inertes, se retiró el gas de descarga de alta presión del reactor (1) primario a través de un tubo (6). Se hizo pasar a través de un condensador (no mostrado) antes de que se hiciera caer la presión a lo largo de la válvula (7) y se mezclase con el gas de descarga de baja presión para alimentarse al sistema de lavado. Se retiró la composición de reacción líquida del reactor (1) primario bajando por una cámara (8) de destilación, a través del reactor (2) secundario, y entonces mediante el tubo (9) al tanque (3) de separación instantánea bajo el control de nivel de reactor. En el tanque (3) de separación instantánea se redujo de manera instantánea la composición de reacción líquida hasta una presión de $1,48 \times 10^5$ N/m². Se separó la mezcla resultante de vapor y líquido; se devolvió el líquido rico en catalizador al reactor (1) primario mediante el tubo (10) y una bomba (no mostrada) y se hizo pasar el vapor a través de un coalescedor (12) de nieblas y entonces directamente a una columna de destilación (no mostrada) como vapor.

El reactor (2) secundario comprendía una tubería de 2,5 cm de diámetro, 30 cm de longitud y junto con las tuberías asociadas tenía un volumen de aproximadamente el 8% del reactor (1) primario. La tubería se puso en paralelo al tubo (9) de separación instantánea, y se le proporcionó un suministro de monóxido de carbono adicional mediante el

40

tubo (14). El reactor (2) secundario se hizo funcionar a aproximadamente la misma presión que el reactor (1) primario.

5 El vapor procedente del coalescedor (12) de nieblas entra en la columna de destilación (no mostrada), en la que se recupera el ácido acético del vapor y se hace pasar un gas de descarga de baja presión que comprende monóxido de carbono a un lavador químico (no mostrado) antes de purgarse.

Se midió el grado de precipitación del catalizador junto con la composición de reacción líquida mediante espectroscopía de infrarrojo cercano. Se ha hallado que el aumento en la absorbancia de referencia (medida en unidades de absorbancia por día (ua/día)) se correlaciona directamente con la cantidad de precipitación.

Experimento C

10 Usando el aparato y método tal como se describe con referencia a la figura 1, se sometió metanol a carbonilación en el reactor (1) primario a una velocidad de 20 mol/l/h (basada en el volumen de reacción desgasificado frío). La composición de reacción líquida en el reactor (1) primario comprendía aproximadamente el 7% en peso de yoduro de metilo, el 12% en peso de acetato de metilo, el 5% en peso de agua, aproximadamente el 76% en peso de ácido acético, 1250 ppm de iridio y 2720 ppm de rutenio. Se sometió adicionalmente a carbonilación la composición de
15 reacción líquida en el segundo reactor (2) a una temperatura media de 190°C y una presión total de aproximadamente 27×10^5 N/m² con un tiempo de residencia de 40-60 segundos.

Se alimentó monóxido de carbono adicional al reactor secundario para mantener la concentración de monóxido de carbono en los componentes no volátiles que salían del tanque de separación instantánea a un 40% en moles. Los resultados se muestran en la tabla 3.

20 Experimento D

Se repitió el procedimiento del experimento C excepto que no se alimentó CO al reactor de carbonilación secundario. Los resultados se muestran en la tabla 3. No se añadió litio al reactor de carbonilación.

Experimentos E a G

25 Se repitieron los procedimientos de los experimentos C y D excepto que se aumentó la razón Ru:Ir en el reactor de carbonilación hasta una razón molar de 6:1 y se varió la cantidad de CO alimentado al reactor de carbonilación secundario. Los resultados se muestran en la tabla 3. No se añadió litio al reactor de carbonilación en los experimentos E a G.

Ejemplos 8 a 23

30 Se repitieron los procedimientos de los experimentos C a G excepto que se añadieron diversas cantidades de litio al primer reactor de carbonilación. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

Expt./Ej.	Ir (ppm)	Ru:Ir (molar)	Lil:Ir (molar)	[CO] en gas de descarga de baja presión (% en moles)	Velocidad de precipitación	Velocidad de CO ₂ (% de carbono)	Ácido propanoico /ppm
C	1250	4,1	0,0	40	-0,003	0,9	490
D	1190	4,1	0,0	12	0,080	0,9	520
E	1160	6,0	0,0	41	0,003	0,9	550
F	1160	5,8	0,0	20	0,072	0,9	540

(continuación)

Expt./Ej.	Ir (ppm)	Ru:Ir (molar)	Lil:Ir (molar)	[CO] en gas de descarga de baja presión (% en moles)	Velocidad de precipitación	Velocidad de CO ₂ (% de carbono)	Ácido propanoico /ppm
G	1110	5,9	0,0	15	0,125	0,9	570
8	1170	6,0	0,7	41	0,001	0,8	520
9	1150	5,9	0,7	20	0,024	0,8	520
10	1210	5,7	0,6	19	0,056	0,9	550
11	1370	4,1	0,4	40	0,003	0,9	550
12	1400	4,0	0,4	19	0,029	1,0	530
13	1350	4,0	0,5	15	0,047	0,9	540
14	1490	4,1	0,8	40	-0,001	0,9	510
15	1500	4,0	0,7	20	0,009	0,9	520
16	1490	4,0	0,7	13	0,025	0,9	530
17	1450	5,9	1,2	40	0,000	0,9	470
18	1430	6,0	1,1	21	0,017	0,8	510
19	1400	5,8	1,1	19	0,051	0,9	490
20	1800	5,9	2,5	41	0,000	0,9	470
21	1670	5,7	2,5	22	0,002	1,0	500
22	1880	4,2	2,1	41	0,002	0,9	470
23	1910	4,2	2,0	19	0,000	0,9	510

5 La figura 2 ilustra en un gráfico el efecto estabilizador del yoduro de litio sobre un sistema de catalizador a concentraciones de rutenio y concentraciones de monóxido de carbono del gas de descarga de baja presión variables. Los puntos de datos en el gráfico se derivan de los resultados de los experimentos en la tabla 3 anterior. Cuando la velocidad de incrustación es mayor de 0,001 ua/día se asume que tiene lugar la formación de sólidos.

10 Como puede observarse a partir del gráfico, el uso de un compuesto de estabilización según la presente invención permite (a) para una concentración de rutenio dada, reducir la concentración de monóxido de carbono del gas de descarga de baja presión sin incurrir en precipitación significativa del sistema de catalizador y (b) para una concentración de monóxido de carbono dada en el gas de descarga de baja presión, aumentar la concentración de promotor de catalizador sin incurrir en precipitación significativa del sistema de catalizador.

Método experimental general para los experimentos H e I y ejemplos 24 a 32

15 Se llevaron a cabo todos los experimentos usando un aparato Fischer-Porter que comprendía un recipiente de reacción de vidrio de 30 ml rodeado por una jaula metálica y encerrado con una cabina reforzada. Se conectó la única abertura en la cabeza del recipiente mediante tuberías de acero inoxidable a un calibrador de presión. Se

equipó el aparato con una válvula de alivio, un sistema de toma de muestras de líquidos, una abertura de lavado y un colector de entrada. Se agitó la mezcla de reacción por medio de una barra agitadora magnética. Se calentó el recipiente de reacción de vidrio por medio de su inmersión en un baño de aceite.

Experimento H

- 5 Se transfirió una cantidad conocida de precipitado del sistema de catalizador que comprendía iridio y rutenio (1,0 g) y una disolución de reacción de carbonilación sintetizada (25,0 g) al recipiente de reacción de vidrio del aparato Fischer Porter. Entonces se montó el aparato y se sometió a prueba la presión durante 20 minutos a aproximadamente 6×10^5 N/m². Entonces se purgaron los recipientes 3 veces con nitrógeno. Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta la temperatura (190°C y 130°C) durante 24 horas a 2×10^5 N/m² de nitrógeno. Se dejó enfriar la disolución resultante hasta menos de 30°C, se despresurizó (si era necesario) y se centrifugó a 4400 rpm durante 5 minutos. Se analizó una muestra de la disolución resultante mediante fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar la concentración de iridio y rutenio. La composición de la disolución de reacción de carbonilación sintetizada se facilita en la tabla 4. Los resultados del experimento se facilitan en la tabla 5.

Experimento I

- 15 Se repitió el experimento H excepto que se usó una disolución de recirculación de catalizador (CRS) sintetizada en lugar de una disolución de reacción de carbonilación sintetizada. La composición de la disolución de recirculación de catalizador sintetizada se facilita en la tabla 4. Los resultados del experimento se facilitan en la tabla 6.

Tabla 4

	Composición (g)		Composición (cm ³)		% p/p	
	Disolución de reacción	CRS	Disolución de reacción	CRS	Disolución de reacción	CRS
MeOAc	63,15	46,25	67,75	49,62	12,00	9,00
AcOH	400,00	440,00	318,316	419,44	76,00	85,60
H ₂ O	26,30	20,55	26,30	20,55	5,00	4,00
MeI	36,85	7,20	16,16	3,15	7,00	1,40

20 Ejemplos 24 a 26

Se repitió el experimento H excepto que antes de la adición de la disolución de reacción de carbonilación sintetizada al aparato Fischer Porter, se añadió una cantidad de yoduro de litio a la disolución. Los resultados de los experimentos se facilitan en la tabla 5.

Tabla 5

	Cantidad de LiI añadida a la disolución de reacción sintetizada (g)	Concentración de Ir final (ppm)	Concentración de Ru final (ppm)
Experimento H	0	170	830
Ejemplo 24	0,02	170	900
Ejemplo 25	0,03	250	1230
Ejemplo 26	0,05	500	2310

25

Ejemplos 27 a 29

Se repitió el experimento I excepto que antes de la adición de la disolución de recirculación de catalizador sintetizada al aparato Fischer Porter, se añadió una cantidad de yoduro de litio a la disolución. Los resultados de los experimentos se facilitan en la tabla 6.

5

Tabla 6

	Cantidad de Lil añadida a la CRS sintetizada (g)	Concentración de Ir final (ppm)	Concentración de Ru final (ppm)
Experimento I	0	120	550
Experimento 27	0,02	310	1260
Experimento 28	0,02	300	1280
Experimento 29	0,05	570	2290

A partir de una inspección de las tablas 4 y 5 puede observarse que la adición de yoduro de litio a las disoluciones de carbonilación y recirculación de catalizador ayuda a redissolver el precipitado del sistema de catalizador en las disoluciones tanto de reacción de carbonilación (tabla 4) como de recirculación de catalizador (tabla 5).

10 Ejemplos 30 a 32

Se repitió el experimento I excepto que antes de la adición de la disolución de recirculación de catalizador sintetizada al aparato Fischer Porter, se añadió una cantidad de un compuesto de estabilización de yoduro a la disolución. Los detalles del compuesto de estabilización añadido se facilitan en la tabla 7. Los resultados de los experimentos se facilitan también en la tabla 7.

15

Tabla 7

	Compuesto de estabilización	Masa de compuesto de estabilización añadida (g)	Concentración de Ir final (ppm)	Concentración de Ru final (ppm)
Ejemplo 30	Yoduro de sodio	0,03	350	1400
Ejemplo 31	Yoduro de potasio	0,03	400	1600
Ejemplo 32	Yoduro de molibdeno (II)	0,07	200	850

Una comparación de los ejemplos 30 a 32 con el experimento I demuestra que los compuestos de estabilización distintos del yoduro de litio también pueden ayudar a solubilizar el precipitado del sistema de catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo, al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio y un compuesto de estabilización seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I^- , sales que pueden generar I^- , y mezclas de dos o más de los mismos, en el que la razón molar de promotor con respecto a iridio es mayor de 2:1, y la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio está en el intervalo [mayor de 0 a 5]:1, y comprendiendo el procedimiento las etapas adicionales de:
- (a) retirar la composición de reacción líquida junto con el monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado y otros gases de dicha zona de reacción de carbonilación;
- (b) hacer pasar dicha composición de reacción líquida retirada a través de una o más zonas de reacción adicionales para consumir al menos una parte del monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado;
- (c) hacer pasar dicha composición de la etapa (a) y la etapa (b) por una o más fases de separación instantánea para formar (i) una fracción de vapor que comprende componentes condensables y gas de descarga de baja presión, comprendiendo los componentes condensables producto de ácido acético y comprendiendo el gas de descarga de baja presión monóxido de carbono y otros gases disueltos y/o arrastrados con la composición de reacción de carbonilación líquida retirada y (ii) una fracción líquida que comprende catalizador de carbonilación de iridio, promotor y disolvente de ácido acético;
- (d) separar los componentes condensables del gas de descarga de baja presión; y
- (e) recircular la fracción líquida de la fase de separación instantánea al reactor de carbonilación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón molar de promotor: iridio está en el intervalo [mayor de 2 a 15]:1.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón molar de promotor: iridio está en el intervalo [mayor de 2 a 5]:1.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la razón molar de promotor: iridio está en el intervalo [de 4 a 10]:1
5. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la razón molar de promotor: iridio está en el intervalo [de 6 a 12]:1
6. Procedimiento según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la razón molar de compuesto de estabilización: iridio está en el intervalo [de 0,05 a 3]:1.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la razón molar de compuesto de estabilización: iridio está en el intervalo [de 0,05 a 1,5]:1.
8. Procedimiento según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que la razón molar de compuesto de estabilización: iridio está en el intervalo [de 0,15 a 2,5]:1.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la razón molar de compuesto de estabilización: iridio está en el intervalo [de 0,15 a 2]:1.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el compuesto de estabilización se selecciona del grupo que consiste en yoduro de metal alcalino, yoduro de metal alcalinotérreo, sales de metal alcalino que pueden generar iones yoduro y sales de metal alcalinotérreo que pueden generar iones yoduro.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el compuesto de estabilización es un yoduro de metal alcalino o una sal de metal alcalino que puede generar iones yoduro.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto de estabilización se selecciona de yoduro de litio, acetato de litio, yoduro de sodio y acetato de sodio.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el compuesto de estabilización se introduce directamente en la zona de reacción o se introduce indirectamente en una zona de reacción.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el compuesto de estabilización se introduce en la zona de reacción por medio de una corriente de recirculación.
- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la corriente de recirculación es una corriente de recirculación de catalizador.
- 10 16. Uso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I⁻, sales que pueden generar I⁻, y mezclas de dos o más de los mismos para estabilizar el catalizador y/o promotor a niveles reducidos de monóxido de carbono en un procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo y al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio.
- 15 17. Uso según la reivindicación 16, en el que la razón molar de compuesto de estabilización con respecto a iridio está en el intervalo [mayor de 0 a 5]:1.
- 20 18. Uso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino, yoduros de metal alcalinotérreo, complejos de metal que pueden generar I⁻, sales que pueden generar I⁻, y mezclas de dos o más de los mismos para solubilizar un precipitado de sistema de catalizador, comprendiendo el precipitado de sistema de catalizador iridio y/o al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio y habiéndose formado a niveles reducidos de monóxido de carbono en un procedimiento para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en una zona de reacción de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida que comprende un catalizador de carbonilación de iridio, cocatalizador de yoduro de metilo, una concentración finita de agua, ácido acético, acetato de metilo y al menos un promotor seleccionado de rutenio, osmio y renio.
- 25 19. Uso según la reivindicación 18, en el que el precipitado de sistema de catalizador se forma en una segunda zona de reacción y/o en la sección de recuperación de producto de ácido acético.

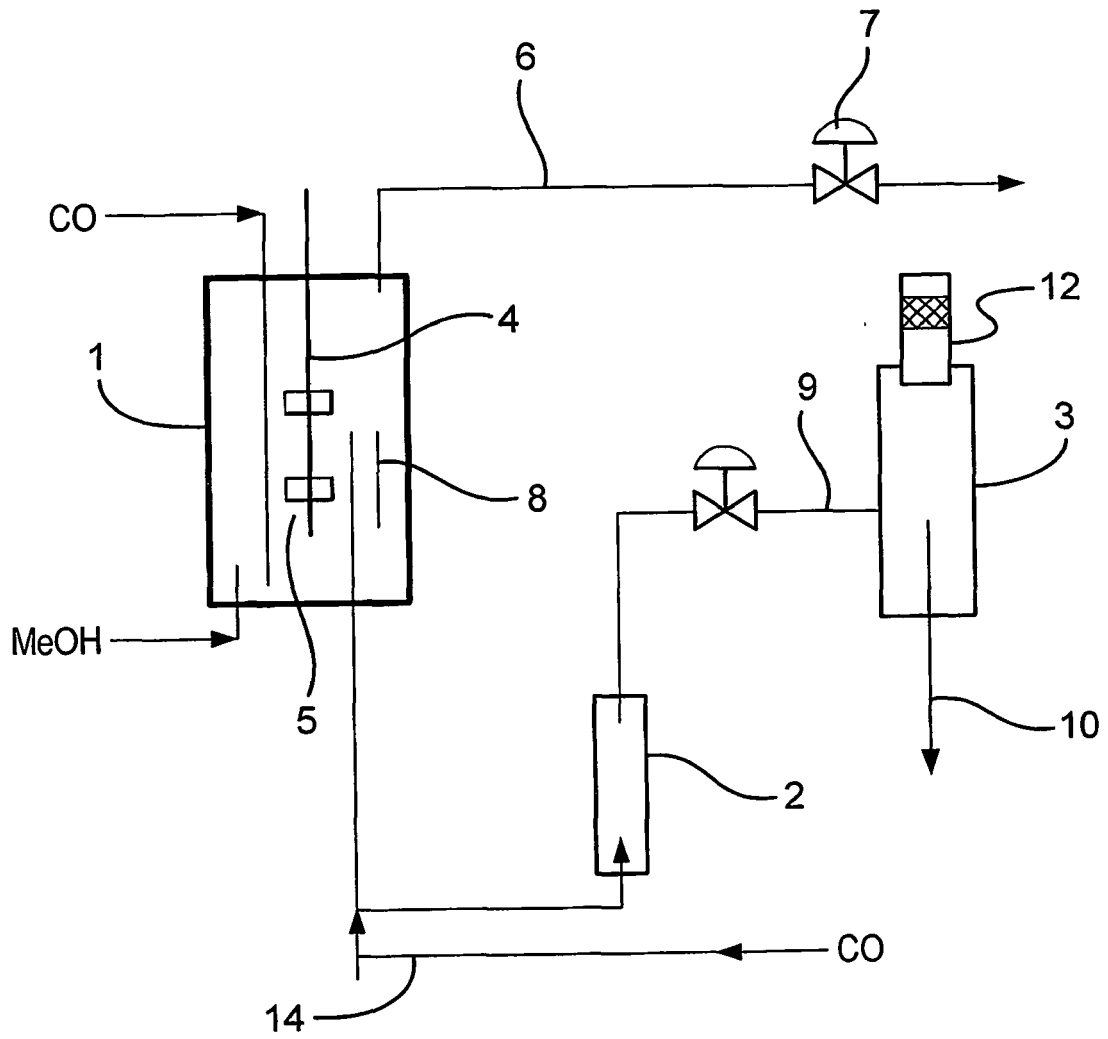


Fig. 1

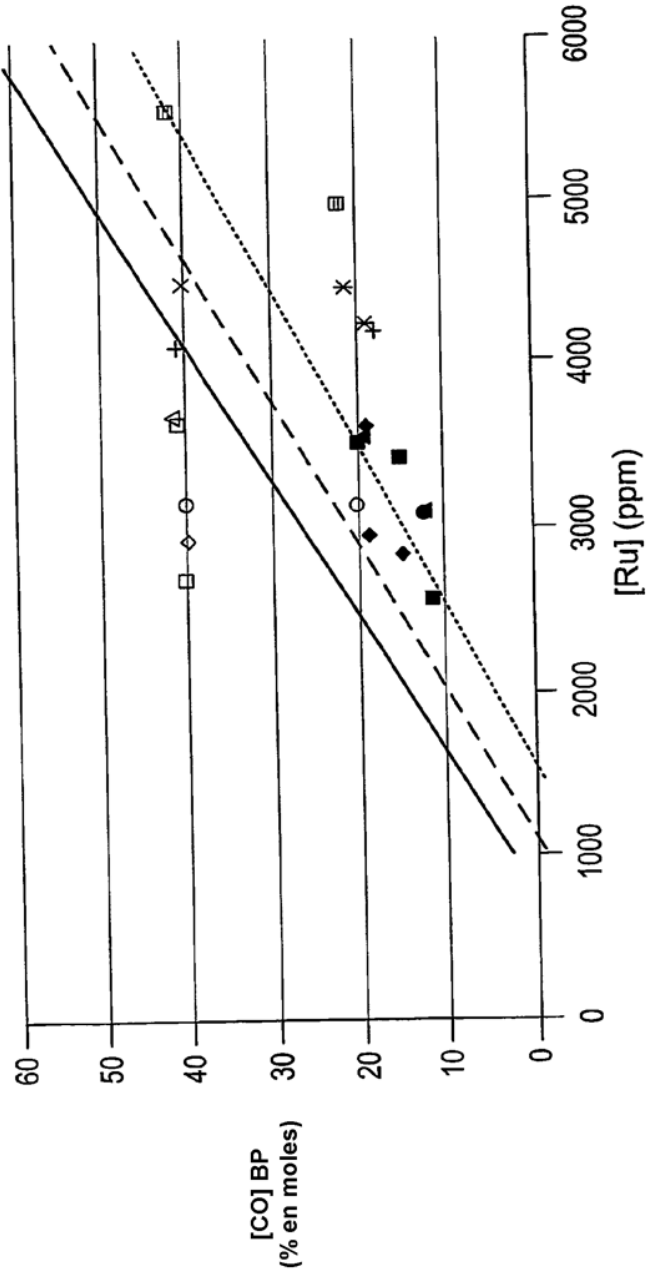


Fig.2

- Leyenda:**
- Sin adición de yoduro, sin incrustación
 - Sin adición de yoduro, incrustación
 - ◇ Con adición de 400 ppm de yoduro, sin incrustación
 - ◆ Con adición de 400 ppm de yoduro, incrustación
 - △ Con adición de 550 ppm de yoduro, sin incrustación
 - ▲ Con adición de 550 ppm de yoduro, incrustación
 - Con adición de 750 ppm de yoduro, sin incrustación
 - Con adición de 750 ppm de yoduro, incrustación
 - × Con adición de 1050 ppm de yoduro, sin incrustación
 - ✱ Con adición de 1050 ppm de yoduro, incrustación
 - + Con adición de 2500 ppm de yoduro, sin incrustación
 - ⊞ Con adición de 2850 ppm de yoduro, sin incrustación
 - Sin adición de yoduro
 - - - Con adición de 500 ppm de yoduro
 - · - Con adición de 1000 ppm de yoduro