

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 629**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/12** (2006.01)

**C07C 51/43** (2006.01)

**C07C 51/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2013 PCT/US2013/054915**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14031407**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2013 E 13751063 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2888220**

54 Título: **Procedimiento para recuperar compuestos reductores de permanganato de un procedimiento de producción de ácido acético**

30 Prioridad:

**21.08.2012 US 201213590389**

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

**17.07.2017**

73 Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION  
(100.0%)  
222 W. Las Colinas Blvd., Suite 900N  
Irving, TX 75039, US**

72 Inventor/es:

**GOLIGHTY, ROBERT GLENN;  
OYERINDE, OYEYEMI;  
SCATES, MARK O. y  
SHAVER, RONALD D.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 624 629 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 recuperar compuestos reductores de permanganato de un procedimiento de producción de ácido acético

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a procedimientos para producir ácido acético. Específicamente, la invención se refiere a procedimientos mejorados para recuperar compuestos reductores de permanganato (PRCs) formados durante la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de carbonilación para producir ácido acético. Más específicamente, es para procedimientos mejorados para retirar haluros de alquilo, tales como yoduro de metilo, de los PRCs recuperados.

**10 Antecedentes de la invención**

Un procedimiento comercial exitoso y ampliamente usado para sintetizar ácido acético implica la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono. La catálisis contiene rodio y/o iridio y un promotor de halógeno, típicamente yoduro de metilo. La reacción se realiza burbujeando continuamente monóxido de carbono a través de un medio líquido en el que está disuelto el catalizador. El medio de reacción comprende también acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y el catalizador. Los procedimientos comerciales convencionales para la carbonilación de metanol incluyen aquellos descritos en las patentes de EE.UU. No. 3.769.329; 5.001.259; 5.026.908; y 5.144.068.

Otro procedimiento de carbonilación de metanol convencional incluye el procedimiento Cativa™, que se discute en Jones, J.H. (2002), "The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid", Platinum Metals Review, 44 (3): 94-105.

20 El producto de ácido acético en bruto del reactor se procesa en una sección de purificación para retirar impurezas y recuperar ácido acético. Estas impurezas, que pueden estar presentes en cantidades de trazas, afectan a la calidad del ácido acético, especialmente cuando las impurezas se hacen circular por el procedimiento de reacción, que entre otras cosas, pueden dar como resultado la acumulación de estas impurezas con el tiempo. Las técnicas de purificación convencionales para retirar estas impurezas incluyen tratar las corrientes de producto de ácido acético con oxidantes, ozono, agua, metanol, carbono activado y aminas. Los tratamientos se pueden combinar también con la destilación del producto de ácido acético en bruto. Sin embargo, el tratamiento adicional del producto final añade coste al procedimiento, y la destilación del producto de ácido acético tratado puede dar como resultado que se formen impurezas adicionales.

30 Los procedimientos para retirar estas impurezas pueden retirar también compuestos en el medio de reacción, tales como el promotor de halógeno. Se han enseñado varios procedimientos para recuperar el promotor de halógeno que incluyen el tratamiento de corrientes descargadas y extracción.

El tratamiento de corrientes descargadas permite la recuperación de promotores de halógeno. Por ejemplo, el documento U.S. Pub. No. 2009/0270651 describe un sistema de carbonilación de metanol que incluye una torre de absorción adaptada para recibir una corriente de gas descargado y retirar el yoduro de metilo de la misma con un disolvente separador, estando la torre de absorción acoplada a la primera y segunda fuentes de disolvente separador que son capaces de suministrar diferentes primer y segundo disolvente separador. Un sistema de conmutación que incluye válvulas proporciona alternativamente primer o segundo disolvente separador para la torre de absorción y devuelve el disolvente usado y el material absorbido al sistema de carbonilación para acomodar diferentes modos de funcionamiento.

40 La extracción también puede recuperar los promotores de halógeno de los productos de carbonilación. Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 4.908.477 describe la separación de compuestos de yodo orgánico de productos de carbonilación de metanol, acetato de metilo y éter dimetilico y de mezclas de tales productos de carbonilación mediante un procedimiento en el que los compuestos de yodo se retiran por extracción en fase líquida con un hidrocarburo no aromático.

45 Los métodos para recuperar los promotores de halógeno no son capaces de retirar otras impurezas. En particular, las impurezas que disminuyen el tiempo de permanganato del ácido acético no se retiran cuando se recuperan los promotores de halógeno. El tiempo de permanganato es un ensayo de calidad comúnmente usado en la industria del ácido acético para determinar la cantidad de impurezas presentes en un producto de ácido acético. Estas impurezas incluyen compuestos de carbonilo saturados e insaturados, generalmente denominados compuestos reductores de permanganato (PRCs). Los PRCs pueden incluir, por ejemplo, compuestos tales como acetaldehído, acetona, metiletilcetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído, 2-etilbutiraldehído y similares, y sus productos de condensación de aldol. Estos compuestos se retiran por medio de una o más columnas y unidades de extracción.

55 La técnica ha descrito que los PRCs presentes en las corrientes de producto de ácido acético en bruto se concentran generalmente en la corriente de cabeza de la columna de fracciones ligeras. Por consiguiente, la corriente de cabeza de la columna de fracciones ligeras se ha tratado con un compuesto de amina (tal como

hidroxilamina), que reacciona con los compuestos de carbonilo para formar derivados que se pueden separar de la corriente de cabeza restante por destilación, dando como resultado un producto de ácido acético con tiempo de permanganato mejorado.

5 Se ha descrito en las patentes de EE.UU. Nos. 6.143.930 y 6.339.171 que es posible reducir significativamente las impurezas indeseables en el producto de ácido acético mediante la realización de una purificación multietapa en la corriente de cabeza de la columna de fracciones ligeras. Estas patentes describen un procedimiento de purificación en el que la corriente de cabeza de las fracciones ligeras se destila dos veces, tomando en cada caso el acetaldehído de cabeza y devolviendo un residuo rico en yoduro de metilo al reactor. El destilado rico en acetaldehído obtenido después de las dos etapas de destilación se extrae opcionalmente con agua para retirar la mayor parte del acetaldehído para su eliminación, dejando una concentración de acetaldehído significativamente inferior en el refinado que se recicla al reactor.

10 Además, se ha descrito en el documento U.S. Pub. No. 2006/0247466 que es posible reducir las impurezas indeseables en el producto de ácido acético sometiendo la corriente de cabeza de las fracciones ligeras a una única destilación para obtener una corriente de cabeza. La corriente de cabeza se somete a continuación a una extracción que retira selectivamente y/o reduce los PRCs.

15 La patente de EE.UU. No. 7.223.886 describe un método para reducir la formación de yoduros de alquilo y ácidos carboxílicos de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> mediante la retirada de los PRCs de la fase ligera de la corriente de cabeza de las fracciones ligeras condensadas, que incluye (a) la destilar la fase ligera para dar una corriente de cabeza enriquecida en PRC; y (b) extraer la corriente de cabeza con agua en por lo menos dos etapas consecutivas y separar de ella una o más corrientes acuosas que contienen PRCs.

20 La patente de EE.UU. No. 7.855.306 describe un procedimiento para la reducción y/o retirada de PRCs de un producto de carbonilación por (a) separar el producto de carbonilación para proporcionar una corriente de vapor de cabeza; (b) destilar la corriente de vapor de cabeza para dar una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición; (c) condensar y separar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición para formar una fase líquida ligera condensada; (d) destilar la fase líquida ligera condensada en una única columna de destilación para formar una segunda corriente en fase vapor enriquecida en PRCs; y (e) condensar y extraer la segunda corriente en fase vapor con agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído que comprende PRCs.

25 El documento U.S. Pub. No. 2012/0090981 describe un procedimiento para retirar los PRC de una composición de ácido acético en bruto por (a) extraer la fase ligera para obtener una corriente acuosa que comprende por lo menos un PRC y (b) separar la corriente acuosa en una columna de destilación para dar una corriente de cabeza enriquecida en PRCs.

30 El efluente de las unidades de extracción comprende los PRCs que se retiran del procedimiento de producción de ácido acético. El efluente puede comprender también impurezas que pueden dar como resultado una pérdida de los compuestos en el reactor y dar como resultado corrientes de efluente que son más caras y difíciles de tratar.

35 Aunque los procedimientos anteriormente descritos han tenido éxito para reducir y/o retirar PRCs del sistema de carbonilación, se pueden hacer aún mejoras adicionales para recuperar PRCs.

### Sumario de la invención

40 En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para recuperar compuestos reductores de permanganato (PRCs) de una composición de ácido acético en bruto, comprendiendo el procedimiento la etapa de separar la composición de ácido acético en bruto en una columna de fracciones ligeras en una corriente de cabeza y una corriente de producto de ácido acético. Preferentemente, la corriente de cabeza comprende yoduro de metilo, agua, acetato de metilo y por lo menos un PRC, y una corriente de producto de ácido acético. Los PRCs pueden incluir acetaldehído, acetona, metiletilcetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído, 2-etilbutiraldehído, sus productos de condensación de aldol, o sus mezclas. El procedimiento comprende además la etapa de separar una porción de la corriente de cabeza usando una primera columna de destilación para obtener una corriente enriquecida en el por lo menos un PRC, en el que la corriente enriquecida comprende además por lo menos algo del yoduro de metilo de la corriente de cabeza. El procedimiento comprende además separar una porción de la corriente enriquecida en una segunda columna de destilación para obtener un destilado que comprende yoduro de metilo y un residuo que comprende el por lo menos un PRC. Preferentemente, la relación de yoduro de metilo a PRCs en el residuo es menor que la relación de yoduro de metilo a PRCs en la corriente enriquecida.

50 El residuo puede comprender menos de 1% en peso de yoduro de metilo, por ejemplo, menos de 0,01% en peso. Por lo menos el 80%, y más preferentemente por lo menos el 95%, del yoduro de metilo en la porción de la corriente de PRCs se separa en el destilado. Por lo menos el 80%, y más preferentemente por lo menos el 95%, del por lo menos un PRC en la porción de la corriente de PRCs se separa en el residuo.

55 En una realización, el procedimiento comprende adicionalmente la etapa de usar un agente extractivo en la segunda columna de destilación, por ejemplo, una columna de destilación extractiva, para extraer por lo menos un PRC en el

residuo. Preferentemente, el agente extractivo se selecciona del grupo que consiste en agua, glicoles, glicerol, alcoholes de alto punto de ebullición o sus mezclas. En una realización, una relación de flujo de masa de la porción de la corriente de PRCs y el agente extractivo es por lo menos 1:1. El agente extractivo puede ser agua que se alimenta en la mitad superior de la columna de destilación extractiva. En una realización, el procedimiento comprende adicionalmente la etapa de recuperar el agente extractivo del residuo para dar un producto de PRCs que es reducido en contenido de agua. Una vez que el agente extractivo se retira del residuo, el procedimiento de la invención obtiene un producto de PRCs que tiene un reducido contenido de agua de menos del 10% en peso de agua.

El procedimiento comprende adicionalmente la etapa de extraer la corriente enriquecida en un extractor líquido-líquido con un disolvente extractivo para obtener una corriente de PRCs y un refinado que comprende yoduro de metilo. El disolvente extractivo puede comprender agua. En una realización, la corriente de PRCs comprende el por lo menos un PRC y de 0,01 a 5% en peso de yoduro de metilo.

En otra realización, la presente invención comprende recuperar compuestos reductores de permanganato (PRCs) de una composición de ácido acético en bruto, comprendiendo el procedimiento las etapas de: separar la composición de ácido acético en bruto en una columna de fracciones ligeras en una corriente de cabeza que comprende yoduro de metilo, agua, acetato de metilo y por lo menos un PRC, y una corriente de producto de ácido acético; separar una porción de la corriente de cabeza, ya sea una porción orgánica o acuosa de la misma, usando una o más columnas de destilación para obtener una corriente enriquecida en el por lo menos un PRC, en el que la corriente enriquecida comprende adicionalmente por lo menos algo del yoduro de metilo de la corriente de cabeza; extraer la corriente enriquecida en un extractor líquido-líquido con un disolvente extractivo para obtener una corriente de PRCs y un refinado que comprende yoduro de metilo, en el que la corriente de PRCs comprende el por lo menos un PRC y de 0,01 a 5% en peso de yoduro de metilo; y separar una porción de la corriente de PRCs en una columna de destilación extractiva usando un agente extractivo para obtener un destilado que comprende yoduro de metilo y un residuo que comprende el por lo menos un PRC y agente extractivo, en el que la relación de yoduro de metilo a PRCs en el residuo es menor que la relación de yoduro de metilo a PRCs en la corriente de PRCs.

#### Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor a la vista de las figuras no limitantes adjuntas, en las que:

La FIG. 1 ilustra un sistema de recuperación de PRC (PRS) ejemplar según una realización de la invención.

La FIG. 2 ilustra un PRS ejemplar que tiene una combinación de extracción líquido-líquido y una columna de destilación extractiva según una realización de la invención.

#### Descripción detallada de la invención

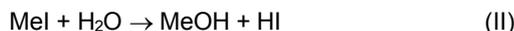
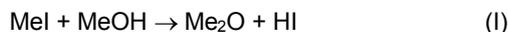
La presente invención se refiere en general a la recuperación de PRCs, tales como acetaldehído, y a la reducción de la cantidad de haluros de alquilo, tales como promotores de halógeno, de la corriente de residuo de PRC. En realizaciones preferidas, el haluro de alquilo es yoduro de metilo (MeI). Debido a las condiciones de reacción y al medio de reacción, los PRCs se pueden formar como subproductos que causan impurezas cuando se prepara ácido acético. Cuando se retiran los PRCs del producto de ácido acético en bruto, los promotores de halógeno pueden pasar a través a las corrientes de purga y como tal, la corriente de PRCs resultante comprende los promotores de halógeno. Aunque la cantidad de promotores de halógeno en las corrientes de purga puede ser relativamente pequeña, el coste asociado con la purga de los promotores de halógeno puede ser significativo. Las realizaciones de la presente invención aumentan ventajosamente las cantidades de promotores de halógeno que se pueden retirar de la corriente de PRCs para dar una corriente de PRCs purificada, reduciendo por ello los costes, mejorando la eficiencia y reduciendo la necesidad de tratar las corrientes de purga. La corriente de PRCs purificada con un nivel reducido de promotores de halógeno se puede usar como materia prima para otros procedimientos. Además, los promotores de halógeno recuperados de la misma se pueden reciclar al procedimiento de carbonilación.

En una realización de la presente invención, los PRC se recuperan preferentemente con un sistema de recuperación de PRC (PRS) que comprende una o más columnas de destilación. Los PRCs pueden incluir acetaldehído, acetona, metilacetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído, 2-etilbutiraldehído, sus productos de condensación de aldol, o sus mezclas. Los PRS ejemplares incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 7.855.306, 7.223.886; 7.855.306; 6,143,930 y 6,339,171, y el documento Pub. No. 2012/0090981. Una corriente enriquecida con PRCs se puede separar del procedimiento de producción de ácido acético e introducir en el PRS. Esta corriente puede comprender también haluros de alquilo.

En una realización, los haluros de alquilo se pueden recuperar de una o más corrientes tratadas del PRS. Generalmente, estas corrientes tratadas se purgan del sistema.

Ventajosamente, esta realización retira los haluros de alquilo de las corrientes de purga y puede reducir los costes para tratar las corrientes de purga.

Aunque se prefiere recuperar yoduro de metilo para devolverlo al reactor, también se pueden retirar de las corrientes de PRS otros haluros de alquilo tales como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, y sus isómeros. Los haluros de alquilo, incluyendo los promotores de halógeno, pueden causar corrosión en el sistema formando ácido yodhídrico (HI) en porciones de destilación del PRS como se describe en varias reacciones que implican al promotor de halógeno, yoduro de metilo. Como ejemplo:



En una realización, se usa una o más columnas de destilación para recuperar los PRCs. Preferentemente, se usan dos columnas de destilación para recuperar los PRCs. En una realización, se retira una cantidad substancial de acetato de metilo en el residuo de la primera columna de destilación y se devuelve a la zona de reacción. Además, el destilado se enriquece en PRCs y es deficiente en acetato de metilo, metanol y/o ácido acético. La corriente de destilado se envía a una segunda columna de destilación para retirar adicionalmente cualquier yoduro de metilo restante para dar una corriente de PRC en el residuo.

En otra realización, los haluros de alquilo se pueden retirar usando un disolvente extractivo en un extractor líquido-líquido y el extractante, que se enriquecería en PRCs, se purifica adicionalmente usando un agente extractivo en una columna de destilación extractiva. La combinación del extractor y la columna de destilación extractiva mejora en gran medida la recuperación de los haluros de alquilo y la purificación de la corriente de PRCs. El disolvente extractivo líquido-líquido comprende agua, éter dimetílico y sus mezclas. En una realización, se puede seleccionar un agente extractivo apropiado del grupo que consiste en agua, glicoles, glicerol, alcoholes de alto punto de ebullición, y sus mezclas. Preferentemente, el disolvente extractivo y el agente extractivo pueden ser agua.

En otra realización, se puede usar un agente extractivo con la segunda columna de destilación. El uso del agente extractivo, tal como agua, puede retirar el yoduro de metilo de la corriente enriquecida con PRC produciendo por ello una corriente de PRC enriquecida adicional. El agente extractivo se puede recuperar en una columna de recuperación de agente extractivo y se devuelve a la segunda columna de destilación para su uso.

Esta invención se refiere a procedimientos para la producción de ácido acético y, en particular, a procedimientos mejorados para la recuperación de compuestos reductores de permanganato (PRCs) formados durante la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de carbonilación de metal del Grupo VIII. Los PRCs pueden incluir, por ejemplo, compuestos tales como acetaldehído, acetona, metiletilcetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído y 2-etil-butiraldehído y sus productos de condensación de aldol. Más específicamente, esta invención se refiere a procedimientos mejorados para retirar y recuperar PRCs o sus precursores de un sistema de separación de ácido acético que se usa para purificar un producto de ácido acético en bruto. Más específicamente, esta invención se refiere a procedimientos mejorados para retirar y recuperar yoduro de metilo.

La presente invención se puede apreciar en relación, por ejemplo, con la carbonilación de metanol con monóxido de carbono en un sistema de reacción catalítica homogénea que comprende un disolvente de reacción, metanol y/o sus derivados reactivos, un catalizador del Grupo VIII, por lo menos una concentración finita de agua, y opcionalmente una sal de yoduro.

Los catalizadores del Grupo VIII apropiados incluyen catalizadores de rodio y/o iridio. Cuando se utiliza un catalizador de rodio, el catalizador de rodio se puede añadir en cualquier forma apropiada tal que el rodio esté en la disolución de catalizador en forma de una mezcla en equilibrio que incluye anión  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  como es bien conocido en la técnica. Las sales de yoduro opcionalmente mantenidas en las mezclas de reacción de los procedimientos descritos aquí pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o metal alcalinotérreo o una sal de amonio o fosfonio cuaternario o sus mezclas. En ciertas realizaciones, el co-promotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio, o sus mezclas. El co-promotor de sal se puede añadir en forma de una sal no yoduro que generará una sal de yoduro. El estabilizador del catalizador de yoduro se puede introducir directamente en el sistema de reacción. Alternativamente, la sal de yoduro se puede generar in situ dado que en las condiciones de funcionamiento del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sales no yoduro reaccionará con yoduro de metilo o ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar el correspondiente co-promotor de estabilizador de sal de yoduro. En algunas realizaciones, la concentración de catalizador de rodio en el medio de reacción líquido puede estar en el intervalo de 100 ppm en peso a 6.000 ppm en peso. Para detalles adicionales con respecto a la catálisis de rodio y la generación de sal de yoduro, véase las patentes de EE.UU. Nos. 5.001.259; 5.026.908; 5.144.068 y 7.005.541.

Cuando se utiliza un catalizador de iridio, el catalizador de iridio puede comprender cualquier compuesto que contiene iridio que sea soluble en la composición de reacción líquida. El catalizador de iridio se puede añadir a la composición de reacción líquida para la reacción de carbonilación en cualquier forma apropiada que se disuelve en la composición de reacción líquida o es convertible en una forma soluble. Los ejemplos de compuestos que contienen iridio apropiados que se pueden añadir a la composición de reacción líquida incluyen:  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,

[Ir(CO)<sub>2</sub>I]<sub>2</sub>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Br]<sub>2</sub>, [Ir(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>+</sup>H<sup>+</sup>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>H<sup>+</sup>, [Ir(CO)<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>+</sup>H<sup>+</sup>, [Ir(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>H<sup>+</sup>, Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, IrBr<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, iridio metálico, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir(acac)(CO)<sub>2</sub>, Ir(acac)<sub>3</sub>, acetato de iridio, [Ir<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][OAc], y ácido hexacloroirídico [H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>]. Usualmente se emplean como materiales de partida complejos de iridio libres de cloro tales como acetatos, oxalatos y acetoacetatos. La concentración de catalizador de iridio en la composición de reacción líquida puede estar en el intervalo de 100 a 6.000 ppm en peso. La carbonilación de metanol que utiliza catalizador de iridio es bien conocida y se describe generalmente en las patentes de EE.UU. Nos. 5.942.460; 5.932.764; 5.883.295; 5.877.348; 5.877.347 y 5.696.284.

Los promotores de halógeno se usan generalmente en combinación con el componente catalizador de metal del Grupo VIII. El yoduro de metilo es uno preferido como promotor de halógeno. Preferentemente, la concentración de promotor de halógeno en la composición de reacción líquida está en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferentemente de 2 a 30% en peso.

El promotor de halógeno se puede combinar con un compuesto co-promotor/sal estabilizante, que puede incluir sales de un metal del Grupo IA o del Grupo IIA, una sal de amonio cuaternario, fosfonio o sus mezclas. Son particularmente preferidas las sales de yoduro o acetato, por ejemplo, yoduro de litio o acetato de litio.

Se pueden usar otros promotores y co-promotores como parte del sistema catalítico de la presente invención, tal como se describe en la patente de EE.UU. No. 5.877.348. Los promotores apropiados se seleccionan de rutenio, osmio, wolframio, renio, cinc, cadmio, indio, galio, mercurio, níquel, platino, vanadio, titanio, cobre, aluminio, estaño, antimonio y se seleccionan más preferentemente de rutenio y osmio. Se describen co-promotores específicos en la patente de EE.UU. No. 6.627.770.

Un promotor puede estar presente en una cantidad efectiva hasta el límite de su solubilidad en la composición de reacción líquida y/o cualquier corriente líquida del procedimiento reciclada al reactor de carbonilación desde la etapa de recuperación de ácido acético. Cuando se usa, el promotor está apropiadamente presente en la composición de reacción líquida en una relación molar de promotor a catalizador metálico de 0,5:1 a 15:1, preferentemente de 2:1 a 10:1, más preferentemente de 2:1 a 7,5:1. Una concentración de promotor apropiada es de 400 a 5.000 ppm en peso.

En una realización, la temperatura de la reacción de carbonilación es preferentemente de 150°C a 250°C, por ejemplo, de 155°C a 235°C, o de 160°C a 220°C. La presión de la reacción de carbonilación es preferentemente de 10 a 200 bar, preferentemente de 10 a 100 bar, lo más preferentemente de 15 a 50 bar. El ácido acético se fabrica típicamente en una reacción de fase líquida a una temperatura de 160°C a 220°C y a una presión total de 20 a 50 bar.

El sistema de separación controla preferentemente el contenido de agua y ácido acético en el reactor, así como en todo el sistema y, opcionalmente, controla la retirada de los PRCs. Los PRCs pueden incluir, por ejemplo, compuestos tales como acetaldehído, acetona, metiletilcetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído, 2-etilbutiraldehído y sus productos de condensación de aldol.

Haciendo referencia a la FIG. 1, se obtiene un producto 100 de ácido acético en bruto de una sección de reacción (no mostrada) y se dirige a una sección 102 de purificación. Las secciones de reacción para la producción de ácido acético son conocidas en la técnica y se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.942.460; 5.932.764; 5.883.295; 5.877.348; 5.877.347 y 5.696.284. La sección 102 de purificación comprende la columna 106 de fracciones ligeras, decantador 108 de cabeza y sistema 104 de recuperación de PRC (PRS). En realizaciones adicionales, la sección 102 de purificación puede comprender columnas de secado, lechos de protección, separadores de descarga y/o columnas de fracciones pesadas. Los lechos de protección se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.615.806, 4.894.477 y 6.225.498.

En la columna 106 de fracciones ligeras, el producto 100 de ácido acético en bruto se separa en una corriente 110 de vapor de cabeza, un producto de ácido acético purificado que se retira preferentemente vía una corriente 112 lateral y una corriente 114 de fracciones ligeras opcional. El ácido acético retirado vía la corriente 112 lateral se somete preferentemente a purificación adicional, tal como en la columna de secado (no mostrada) para la separación selectiva de ácido acético del agua y/o una columna opcional de fracciones pesadas (no mostrada), como se describe en la patente de EE.UU. No. 6.627.770 y lechos de protección opcionales (no mostrados). Opcionalmente, una porción de la corriente 112 lateral se puede recircular a la columna de fracciones ligeras (no mostrada), preferentemente a un punto por debajo del cual se retiró la corriente 112 lateral de la columna de fracciones ligeras, para mejorar la separación.

La corriente 114 de residuo de fracciones ligeras comprenderá típicamente componentes pesados, ácido acético, agua y catalizador arrastrado, puede ser beneficioso reciclar toda o una porción de la corriente 114 de residuo de fracciones ligeras al procedimiento vía la corriente 116 de reciclado.

Una o más corrientes 116 de alimentación de reciclado, se pueden alimentar a la sección del reactor o en cualquier otro lugar en el procedimiento de carbonilación. Aunque se muestra una corriente 116 de alimentación de reciclado en la FIG. 1, pueden existir corrientes múltiples que se alimentan separadamente al reactor y/o procedimiento. Como

se discute a continuación, las corrientes 116 de alimentación de reciclado pueden comprender los componentes del medio de reacción, así como catalizador residual y/o arrastrado y ácido acético.

5 La corriente 110 de cabeza puede comprender un haluro de alquilo, acetato de metilo, hidrógeno, agua, metanol, PRCs, ácido acético o sus mezclas. Se ha descrito en las patentes de EE.UU. Nos. 6.143.930 y 6.339.171 que generalmente hay una mayor concentración de PRCs, y en particular acetaldehído, en la corriente 110 de cabeza que sale de la columna 106 de fracciones ligeras que en la corriente 114 de residuos que sale de la columna 106 de fracciones ligeras.

10 La corriente 110 de cabeza se condensa preferentemente y se dirige a una unidad de separación de fases de cabeza, como se muestra por el decantador 108 de cabeza. Las condiciones se mantienen deseablemente en el procedimiento de tal manera que la corriente 110 de cabeza, una vez en el decantador 108, se separará bifásicamente en una fase ligera (acuosa) y una fase pesada (orgánica). Generalmente, la corriente 110 de cabeza se enfría a una temperatura suficiente para condensar y separar el haluro de alquilo, acetato de metilo, PRCs, otros componentes de carbonilo y agua en dos fases. Los gases no condensables se pueden retirar mediante una corriente de descarga (no mostrada). En una realización, la corriente de vapor de cabeza de la columna 106 de fracciones ligeras puede puentear el condensador y el decantador 108 y ser alimentada directamente a la columna 122 de destilación.

20 La fase pesada condensada en el decantador 108 comprenderá generalmente un haluro de alquilo, acetato de metilo, PRCs, o sus mezclas. La fase líquida pesada condensada en el decantador 108 se puede recircular convenientemente, directa o indirectamente, al procedimiento vía la corriente 118 y devolver a la sección de reacción vía la conducción 116 de reciclado. Como se discute a continuación, en algunas realizaciones opcionales, una porción o toda la fase líquida pesada se puede alimentar al PRS 104. Esta puede estar en combinación con una porción o toda la fase líquida ligera en la corriente 120.

25 La fase ligera condensada en el decantador 108 comprende preferentemente agua, ácido acético y PRCs, así como cantidades del haluro de alquilo, por ejemplo, yoduro de metilo, acetato de metilo, metanol y/o yoduros de alquilo. La fase ligera sale del decantador 108 vía la corriente 120. Una porción, por ejemplo, una porción alícuota, de una corriente de fase ligera se recicla a la parte superior de la columna 106 de fracciones ligeras como corriente 120' de reflujo. Una segunda porción, por ejemplo, porción alícuota, de la corriente de fase ligera opcionalmente se puede reciclar al reactor como se muestra por la corriente de reciclado (no mostrada), cuando se desea o se necesita agua adicional en el reactor.

30 En una realización, una porción o toda la corriente 120 de fase ligera se introduce directa o indirectamente en el PRS 104. Opcionalmente, una parte o toda la corriente 118' de fase pesada se puede introducir directa o indirectamente en el PRS 104. En la FIG. 1, el PRS 104 comprende las columnas 122 y 124 de destilación. En la Fig. 2, el PRS 104 comprende además un extractor 138 líquido-líquido, una columna 124' de destilación extractiva y una columna 148 de recuperación. En otras realizaciones, el PRS puede comprender dos o más columnas de destilación y uno o más extractores. Una destilación PRS ejemplar de dos etapas que comprende uno o más extractores se describe en la Patente de EE.U. No. 7.223.886. Un PRS ejemplar de una sola etapa, similar a los mostrados en la FIG. 1, se describe en la patente de EE.UU. No. 7.855.306.

40 Como se muestra en la FIG. 1, la corriente 120 de fase ligera se dirige a la columna 122 de destilación para producir una corriente 126 de PRC de cabeza y una corriente 128 de colas. La corriente 126 de PRC de cabeza se enriquece en PRCs, por ejemplo, acetaldehído y la corriente 128 de residuo se enriquece en yoduro de metilo. La corriente 126 de PRC de cabeza es deficiente en acetato de metilo, metanol y/o ácido acético y más preferentemente deficiente en los tres, con respecto a la fase 120 ligera. La corriente 128 de colas se enriquece en acetato de metilo, metanol y/o ácido acético (deseablemente los tres) con respecto a la corriente 126 de PRC de cabeza. La corriente 128 de colas puede ser, y preferentemente es, reciclada de nuevo a la columna 106 de fracciones ligeras vía el decantador 108. En una realización, la corriente 128 de colas comprende menos de 500 ppm en peso de haluros de alquilo, Por ejemplo, menos de 200 ppm en peso o menos de 100 ppm en peso.

50 Una porción de la corriente 126 de PRC de cabeza se puede hacer fluir de nuevo a la columna 122 de destilación vía la corriente 130. En la FIG. 1, se puede introducir una segunda porción de corriente 132 de PRC de cabeza entre la parte central y la parte inferior de la segunda columna 124 de destilación. Aunque no se muestra, la segunda columna 124 de destilación puede ser una columna extractiva. La corriente 132 de PRC superior se separa para producir una corriente 134 de destilado y una corriente 136 de residuo. La corriente 134 de destilado es deficiente en los PRCs y está enriquecida con yoduro de metilo y acetato de metilo. La corriente 136 de residuos se enriquece con PRC y preferentemente está substancialmente libre de haluros de alquilo, por ejemplo, menos de 200 ppm en peso, menos de 100 ppm en peso, o menos de 50 ppm en peso.

55 En una realización, la relación de yoduro de metilo a PRCs en la corriente 136 de residuos es menor que la relación de yoduro de metilo a PRCs en la corriente 132 de PRC. Como tal, la cantidad de yoduro de metilo en el residuo 136 es menor que la cantidad de yoduro de metilo en la corriente 132 de PRC. En otras palabras, la mayor parte del yoduro de metilo en la corriente 132 de PRC se retira al destilado en la conducción 134.

La segunda columna 124 de destilación forma un destilado de cabeza, que se retira en la conducción 134, y que se puede condensar y volver a hacer fluir, por ejemplo, con una relación de 30:1 a 1:30, por ejemplo, de 25:1 a 1:25 o de 1:5 a 5:1. La corriente 134 de destilación de cabeza se enriquece en yoduro de metilo, acetato de metilo, éter dimetílico, metanol, agua y/o ácido acético con respecto al residuo en la corriente 136. El destilado en la conducción 134 comprende la mayoría de los promotores de halógeno y/o yoduros de alquilo en la corriente 132 de PRC, por ejemplo, por lo menos el 85% de los promotores de halógeno y/o yoduros de alquilo en la corriente 132 de PRC, por ejemplo, por lo menos el 90% o por lo menos el 95%. En cuanto a intervalos, el destilado en la conducción 134 puede comprender de 70 a 99,9% de promotores de halógeno y/o yoduros de alquilo en la corriente de PRC, por ejemplo, de 80 a 99,8%, o de 85 a 99,5%.

En la columna 124 de destilación, la mayoría de los PRCs se recuperan de la corriente 132 de PRC y se retiran, preferentemente continuamente, como residuo en la conducción 136. Por ejemplo, la corriente de residuo comprende por lo menos el 85% de los PRCs en la corriente 132 de PRC, por ejemplo, por lo menos el 90% o por lo menos el 95%. En cuanto a intervalos, la corriente 136 de residuos puede comprender de 70 a 99,9% de PRCs en la corriente de PRC, por ejemplo, de 80 a 99,8%, o de 85 a 99,5%. En una realización preferida, la corriente 136 de residuos no contiene substancialmente haluros de alquilo (yoduro de metilo), por ejemplo, contiene menos del 1% en peso, menos del 0,5% en peso, o menos del 0,1% en peso.

La corriente de destilado 134 comprende el promotor de halógeno restante y/o yoduros de alquilo en la corriente 132 de PRC y se condensa y devuelve al procedimiento de carbonilación. La corriente 134 de destilado comprende principalmente un promotor de halógeno y puede comprender también uno o más yoduros de alquilo seleccionados del grupo que consiste en yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, e isómeros y sus mezclas.

Dependiendo de la cantidad de yoduro de metilo en la corriente 132 de PRC, se puede usar un extractor líquido-líquido en el PRS para retirar el yoduro de metilo. Esto puede permitir una combinación de una extracción líquido-líquido y un procedimiento de destilación extractiva para eliminar haluros de alquilo de los PRCs recuperados. Como se muestra en la FIG. 2, se extrae una segunda porción de la corriente 132 de PRC de cabeza al extractor 138 líquido-líquido. La corriente 132 de PRC de cabeza se extrae con una corriente 144 de alimentación de disolvente extractivo para producir el refinado 140, que comprende principalmente un haluro de alquilo y una corriente 142 acuosa que comprende agua, por lo menos un PRC, un haluro de alquilo, o sus mezclas. La porción relativa de haluros de alquilo, incluyendo el yoduro de metilo, es más grande en el refinado 140 que en la corriente 142 acuosa. Además del yoduro de metilo, la corriente 142 acuosa puede comprender también uno o más haluros de alquilo de C<sub>2+</sub>. La cantidad de yoduro de metilo en la corriente 142 acuosa puede ser baja y es preferentemente menos de 6% en peso, por ejemplo, menos de 3% en peso o menos de 0,5% en peso. El disolvente extractivo se alimenta al extractor 138 líquido-líquido vía la corriente de alimentación 144 de disolvente extractivo. En algunas realizaciones el disolvente extractivo es agua. El refinado 140 se puede volver a reciclar al procedimiento vía la corriente 116 de reciclado. En algunas realizaciones, el refinado 140 se dirige al decantador 108 o a la corriente 118. En algunas realizaciones, el refinado 140 se dirige a un sistema de destilación aguas abajo (no mostrado).

Por consiguiente, es deseable que la extracción líquido-líquido se efectúe con una combinación de temperatura y presión de tal manera que el contenido del extractor se pueda mantener en estado líquido. Además, es deseable minimizar las temperaturas a las que se expone la corriente 142 acuosa para minimizar la probabilidad de reacciones de polimerización y condensación que implican acetaldehído. En algunas realizaciones, la extracción se efectúa a una temperatura de 10°C a 40°C.

Aunque las composiciones específicas de la corriente 142 acuosa pueden variar ampliamente, se prefiere que la mayoría de los haluros de alquilo en la corriente 132 pasen a través del refinado 140. En una realización, por lo menos el 70% de los haluros de alquilo en la corriente 132 pasan a través del refinado 140, por ejemplo, más preferentemente por lo menos el 85% o por lo menos el 95%. En particular para el yoduro de metilo, por lo menos el 70% del yoduro de metilo en la corriente 132 pasa a través del refinado 140, por ejemplo, más preferentemente por lo menos el 85% o por lo menos el 95%. Además, el refinado 140 preferentemente comprende un bajo porcentaje en peso de PRCs, por ejemplo, menos de 10% en peso, o más preferentemente menos de 5% en peso. En una realización, la corriente acuosa 142 preferentemente comprende substancialmente todos los PRCs en la corriente 132, por ejemplo, por lo menos el 90% de los PRCs de la corriente 132, o por lo menos el 99%.

Aunque la corriente 142 acuosa comprende substancialmente todos los PRCs en la corriente 132, una pequeña cantidad de los haluros de alquilo permanece en ella. En una realización, la corriente 142 acuosa puede comprender menos de 5% en peso de yoduro de metilo, menos de 3% en peso, o menos de 2% en peso. En una realización, la corriente 142 acuosa puede comprender menos de 5% en peso de acetato de metilo, por ejemplo, menos de 3% en peso o menos de 1% en peso. La corriente 142 acuosa puede comprender también menos del 10% en peso de éter dimetílico, menos del 8% en peso o menos del 5% en peso. De este modo, es beneficioso recuperar adicionalmente los haluros de alquilo de la corriente acuosa de manera que puedan ser reciclados a la zona de reacción de carbonilación. Además, la retirada de la cantidad restante de haluros de alquilo permitiría que una corriente de PRCs purificada fuera usada en otros procedimientos.

Para retirar haluro de alquilo, se puede usar una columna 124' de destilación extractiva en lugar de la columna 124 de destilación. En una realización, la corriente 142 acuosa se puede alimentar a la columna 124' de destilación junto con un agente 146 extractivo. La columna 124' de destilación separa la corriente 142 acuosa en un destilado en la conducción 134 y un residuo en la conducción 136. El destilado en la conducción 134 comprende una porción significativa de los haluros de alquilo en la corriente 142 acuosa, por ejemplo, comprende la mayor parte de los haluros de alquilo, más del 80%, más de 90% o más del 95%.

El residuo en la conducción 136 comprende la mayor parte de los PRCs en la corriente 142 acuosa y el agente extractivo. La corriente de residuos en la conducción 136 contiene PRCs y se puede separar adicionalmente en la columna 148 para recuperar una corriente de PRCs purificada en la conducción 150 y una corriente de agente extractivo en la conducción 152.

La corriente 142 acuosa se puede introducir entre la parte media y la parte inferior de la columna 124' de destilación extractiva. El agente extractivo, como se describe anteriormente, se introduce también en la columna 124' de destilación extractiva vía la conducción 146 para ayudar a la separación de PRCs y haluros de alquilo. Dependiendo del tipo de agente extractivo, el agente extractivo en la conducción 146 se puede introducir por encima del punto de alimentación de la corriente 142 acuosa. Alternativamente, el agente extractivo se puede mezclar con la corriente 142 acuosa y co-alimentar a la columna 124' de destilación extractiva. Preferentemente, el agente extractivo se alimenta en la mitad superior de la columna de destilación extractiva. En el caso en el que se use agua como agente extractivo, el contenido de agua en la alimentación a la columna puede ser suficiente para conseguir el efecto de destilación extractiva. La alimentación de agua a la unidad de extracción líquido-líquido puede variar para conseguir el contenido de agua deseado.

La cantidad de agente extractivo alimentado a la columna 124' de destilación extractiva puede variar ampliamente dependiendo de la concentración de PRCs en la corriente 142 acuosa. En cuanto a relaciones de flujo de masa de la corriente de PRCs y el agente extractivo alimentado a la columna 124' de destilación extractiva son por lo menos 0,01:1, por ejemplo, por lo menos 1:1 o por lo menos 4:1. Se pueden tolerar concentraciones más altas de agente extractivo en algunas realizaciones. En una realización, el agente extractivo apropiado se puede seleccionar del grupo que consiste en agua, glicoles, glicerol, alcoholes de alto punto de ebullición y sus mezclas.

Cuando la columna 124' de destilación extractiva funciona a 294 kPa, la temperatura del destilado que sale de la conducción 148 es preferentemente de 0°C a 60°C, por ejemplo, de 5°C a 40°C o de 10°C a 25°C. El residuo en la conducción 136 puede comprender PRCs y el agente extractivo. La temperatura del residuo que sale en la conducción 136 preferentemente es de 40°C a 140°C, por ejemplo, de 60°C a 120°C o de 80°C a 100°C. En algunas realizaciones, la presión de la columna 124' de destilación extractiva puede variar de 90 kPa a 450 kPa, por ejemplo, de 100 kPa a 400 kPa. Los intervalos de composición ejemplares para el destilado y el residuo de la columna 124' de destilación extractiva se muestran en la Tabla 1. También pueden estar presentes en el residuo y en el destilado componentes distintos de los listados en la Tabla 1.

Tabla 1. Columna de destilación extractiva

|                   | Concentración (% en peso) | Concentración (% en peso) | Concentración (% en peso) |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <u>Destilado</u>  |                           |                           |                           |
| Acetato de metilo | 0,001 a 5                 | 0,01 a 3                  | 0 a 1                     |
| Yoduro de metilo  | 5 a 65                    | 15 a 55                   | 25 a 40                   |
| Agua              | 0,01 a 10                 | 0,01 a 3                  | 0 a 1                     |
| PRCs              | 0 a 25                    | 0 a 20                    | 5 a 15                    |
| Éter dimetílico   | 0 a 70                    | 0 a 65                    | 0 a 55                    |
| <u>Residuo</u>    |                           |                           |                           |
| Acetato de metilo | 0,001 a 5                 | 0,01 a 3                  | 0 a 1                     |
| Yoduro de metilo  | 0 a 0,5                   | 0 a 0,1                   | 0 a 0,01                  |
| Agua              | 20 a 90                   | 30 a 85                   | 40 a 85                   |
| PRCs              | 1 a 50                    | 1,5 a 35                  | 5 a 25                    |
| Éter dimetílico   | 0,001 a 5                 | 0,01 a 3                  | 0 a 1                     |

En una realización, la corriente 134 de destilado se puede combinar con la corriente 140 de refinado o la corriente 128 de colas antes de volver al procedimiento de carbonilación.

5 El residuo 136 se dirige a la columna 148 de recuperación para producir una corriente de producto de PRCs purificada en la conducción 150 y la segunda corriente 152 de residuo que comprende el agente extractivo. La segunda corriente 152 de residuo se puede reciclar directamente a la columna 124' de destilación extractiva, o preferentemente se combina con la corriente 146 de alimentación del agente extractivo y se alimenta a la columna 124' de destilación extractiva.

10 En una realización, el agente extractivo se recupera del residuo 136 para dar una corriente de producto de PRCs que tiene un contenido de agua reducido. El residuo 136 se alimenta preferentemente a la columna 148 de recuperación para producir una corriente 150 de producto de PRCs de cabeza y una corriente 152 de colas. La corriente 150 de producto de PRCs de cabeza está enriquecida en PRCs, preferentemente acetaldehído, con respecto a la corriente 152 de colas. La corriente 150 de producto de PRCs es deficiente en acetato de metilo, metanol, agua y/o ácido acético, y más preferentemente deficiente en los cuatro, con respecto al residuo en la corriente 136, la corriente 142 acuosa o la corriente 132. En una realización, la corriente 150 de producto de PRCs de colas comprende menos de 50% en peso de agua, por ejemplo, menos de 25% en peso o menos de 10% en peso. La corriente 152 de colas comprende el agente extractivo y se puede reciclar, y preferentemente se recicla de nuevo a la columna 124' de destilación extractiva, o al procedimiento de carbonilación para mantener el equilibrio de agua. Preferentemente, la corriente 152 de colas comprende agua.

20 La corriente 150 de producto de PRCs de cabeza se puede condensar y volver a hacer fluir, por ejemplo, con una relación de 30:1 a 1:30, por ejemplo, de 25:1 a 1:25 o de 1:5 a 5:1. Cuando la columna 148 de recuperación se hace funcionar a 102 kPa, la temperatura de la corriente de PRCs de cabeza que sale en la conducción 150 preferentemente es de 0°C a 60°C, por ejemplo, de 5°C a 40°C o de 10°C a 30°C. El residuo 152 en la conducción puede comprender el agente extractivo. La temperatura del residuo que sale en la conducción 152 preferentemente es de 40°C a 140°C, por ejemplo, de 60°C a 120°C o de 80°C a 100°C. En algunas realizaciones, la presión de la columna 148 de recuperación puede variar de 70 kPa a 400 kPa, por ejemplo, de 90 kPa a 350 kPa o de 100 kPa a 300 kPa.

30 Como se indica anteriormente, el residuo en la conducción 136 alimentado a la columna 148 de recuperación contiene una cantidad significativamente reducida de haluros de alquilo respecto a la corriente 142 acuosa y, de este modo la corriente 150 de PRCs de cabeza contiene también poco o ningún haluro de alquilo. En una realización, la corriente de PRCs de cabeza comprende menos de 10% en peso de haluros de alquilo, por ejemplo, menos de 5% en peso o menos de 1% en peso. En una realización, la corriente 150 de PRCs de cabeza comprende menos de 500 ppm en peso de haluros de alquilo, por ejemplo, menos de 200 ppm en peso o menos de 100 ppm en peso. En una realización, la corriente 150 de PRCs de cabeza se puede usar en otros procedimientos que requieren PRCs.

35 Para que la invención descrita aquí se pueda entender más eficientemente, se proporcionan ejemplos a continuación. Se debe entender que estos ejemplos son sólo con fines ilustrativos y no se debe interpretar que limitan la invención de ninguna manera.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

40 Se efectuó una simulación de un procedimiento según la realización de la FIG. 2 usando el software ASPEN™. La simulación utilizó la corriente 142 de alimentación acuosa como se discute anteriormente. Se alimentó un agente extractivo, que comprende agua, por encima del punto de alimentación de la corriente de alimentación acuosa. Las composiciones de las diversas corrientes de la columna 124' de destilación extractiva y la columna 148 de recuperación se muestran en la Tabla 2

Tabla 2

| Composición       | Corriente alimentación en peso) | de (%) | Columna extractiva (% en peso) |         | Columna de destilación (% en peso) |         |
|-------------------|---------------------------------|--------|--------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
|                   |                                 |        | Destilado                      | Residuo | Corriente de PRCs                  | Residuo |
| Acetato de metilo | 0,1                             |        | 0,0                            | 0,0     | 0,2                                | 0,0     |
| Yoduro de metilo  | 0,9                             |        | 34,8                           | 0,0     | 0,1                                | 0,0     |
| Agua              | 66,6                            |        | 0,6                            | 77,4    | 0,1                                | 99,9    |
| Acetaldehído      | 31,0                            |        | 10,5                           | 22,4    | 98,9                               | 0,1     |
| Éter dimetílico   | 1,5                             |        | 54,1                           | 0,2     | 0,7                                | 0,0     |

Como se muestra en la simulación, la corriente de PRCs purificada comprende 98,9% en peso de acetaldehído y menos de 1,1% en peso de acetato de metilo, yoduro de metilo, agua y éter dimetílico combinados. De este modo, se puede separar efectivamente una corriente de PRCs purificada según la presente invención para conseguir una corriente de PRCs purificada que comprende más del 98% en peso de acetaldehído.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recuperar compuestos de reducción de permanganato (PRCs) de una composición de ácido acético en bruto, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5 separar la composición de ácido acético en bruto en una columna de fracciones ligeras en una corriente de cabeza que comprende yoduro de metilo, agua, acetato de metilo, y por lo menos un PRC, y una corriente de producto de ácido acético;
- separar una porción de la corriente de cabeza usando una primera columna de destilación para obtener una corriente enriquecida en el por lo menos un PRC, en el que la corriente enriquecida comprende adicionalmente por lo menos algo del yoduro de metilo de la corriente de cabeza; y
- 10 separar una porción de la corriente enriquecida en una segunda columna de destilación para obtener un destilado que comprende yoduro de metilo y un residuo que comprende el por lo menos un PRC y opcionalmente menos de 1% en peso de yoduro de metilo, en el que la relación de yoduro de metilo a PRCs en el residuo es menos que la relación de yoduro de metilo a PRCs en la corriente enriquecida, y en el que un agente extractivo, opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en agua, glicoles, glicerol, alcoholes de alto punto de ebullición, y sus mezclas, se usa opcionalmente en la segunda columna de destilación para extraer por lo menos un PRC en el residuo.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una relación de flujo de masa de la porción de la corriente enriquecida y el agente extractivo es por lo menos 0,01:1.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente recuperar el agente extractivo del residuo para dar un producto de PRCs que está reducido en contenido de agua y/o devolver por lo menos una porción del destilado a una zona de carbonilación para producir la composición de ácido acético en bruto.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el destilado comprende menos del por lo menos un PRC que la corriente enriquecida, basado en el flujo de masa relativo.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de cabeza comprende adicionalmente por lo menos un yoduro de alquilo seleccionado del grupo que consiste en yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, e isómeros y sus mezclas.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que por lo menos 80% del yoduro de metilo en la porción de la corriente enriquecida se separa en el destilado y/o por lo menos 80% del por lo menos un PRC en la porción de la corriente enriquecida se separa en el residuo.
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el por lo menos un PRC se selecciona del grupo que consiste en acetaldehído, acetona, metiletilcetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído, 2-etilbutiraldehído, sus productos de condensación de aldol, y sus mezclas.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la separación de la porción de la corriente enriquecida comprende extraer la corriente enriquecida en un extractor líquido-líquido con un disolvente extractivo, que comprende preferentemente agua, para obtener una corriente de PRCs y un refinado que comprende yoduro de metilo, en el que la corriente de PRCs comprende el por lo menos un PRC y de 0,01 a 5% en peso de yoduro de metilo.
- 35 9. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente condensar y separar bifásicamente la corriente de cabeza en una fase pesada y una fase ligera.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente separar la fase ligera en la una o más columnas de destilación para obtener la corriente enriquecida.
11. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente separar la fase pesada en la una o más columnas de destilación para obtener la corriente enriquecida.
- 45 12. Un procedimiento para recuperar compuestos reductores de permanganato (PRCs) de una composición de ácido acético en bruto, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- separar la composición de ácido acético en bruto en una columna de fracciones ligeras en una corriente de cabeza que comprende yoduro de metilo, agua, acetato de metilo, y por lo menos un PRC, y una corriente de producto de ácido acético;
- separar una porción de la corriente de cabeza usando una o más columnas de destilación para obtener una corriente enriquecida en el por lo menos un PRC, en el que la corriente enriquecida comprende adicionalmente por lo menos algo del yoduro de metilo de la corriente de cabeza; y
- 50

extraer la corriente enriquecida en un extractor líquido-líquido con un disolvente extractivo para obtener una corriente de PRCs y un refinado que comprende yoduro de metilo, en el que la corriente de PRCs comprende el por lo menos un PRC y de 0,01 a 5% en peso de yoduro de metilo; y

5 separar una porción de la corriente de PRCs en una columna de destilación extractiva usando un agente extractivo para obtener un destilado que comprende yoduro de metilo y un residuo que comprende el por lo menos un PRC y agente extractivo, en el que la relación de yoduro de metilo a PRCs en el residuo es menos que la relación de yoduro de metilo a PRCs en la corriente de PRCs.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende adicionalmente condensar y separar bifásicamente la corriente de cabeza en una fase pesada y una fase ligera.

10 14. El procedimiento de la reivindicación 13, que comprende adicionalmente separar la fase ligera en la una o más columnas de destilación para obtener la corriente enriquecida.

15. El procedimiento de la reivindicación 13, que comprende adicionalmente separar la fase pesada en la una o más columnas de destilación para obtener la corriente enriquecida.

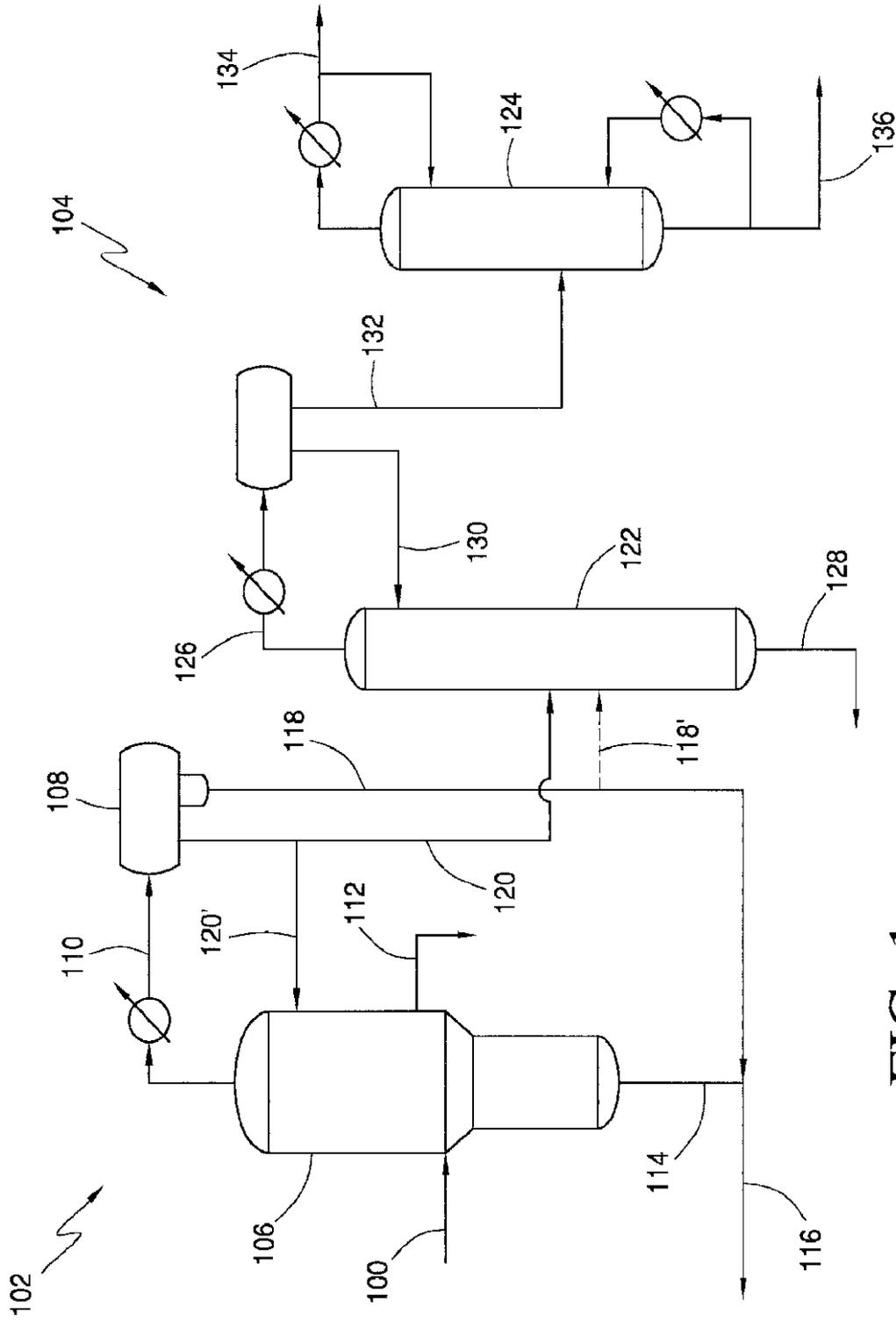


FIG. 1

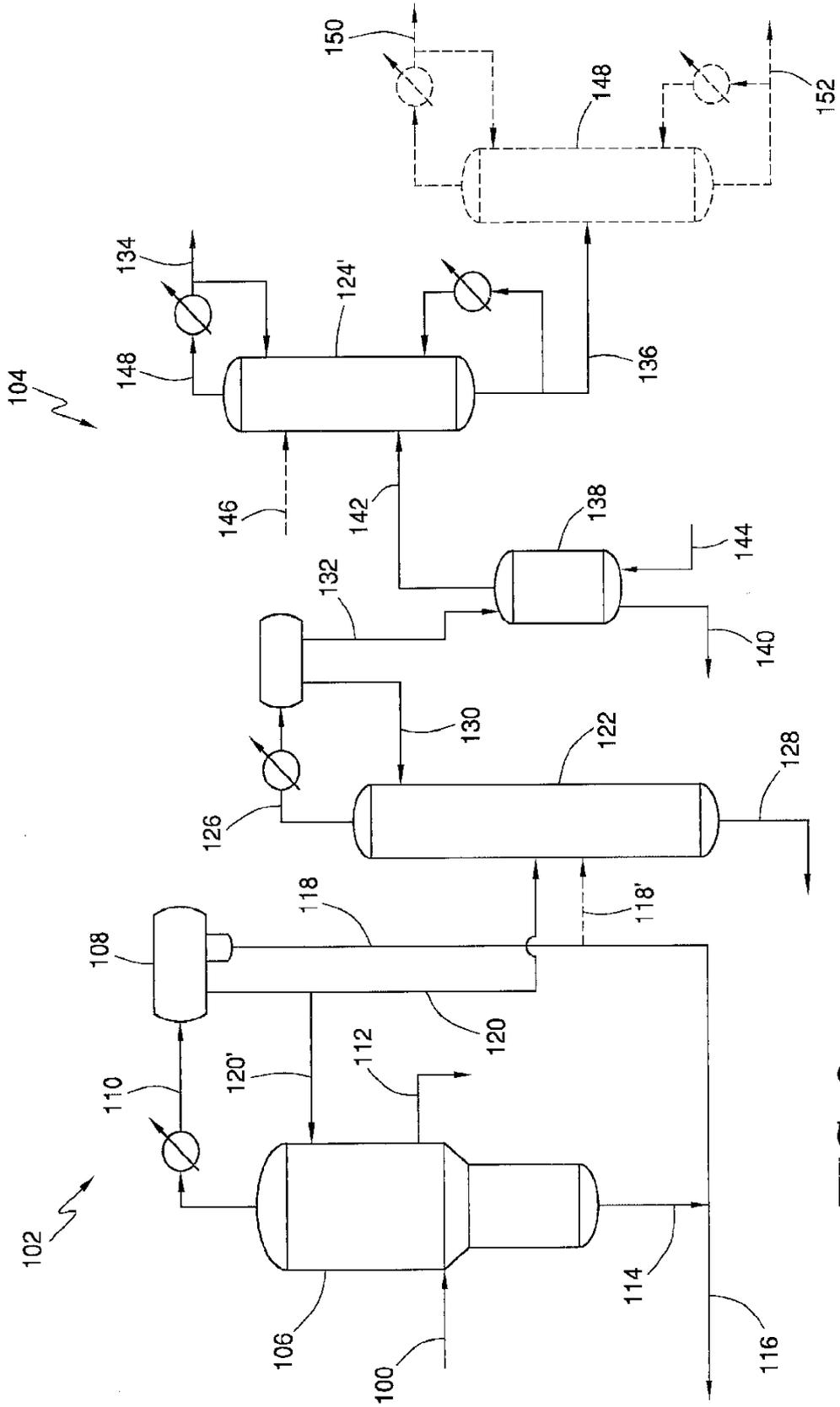


FIG. 2