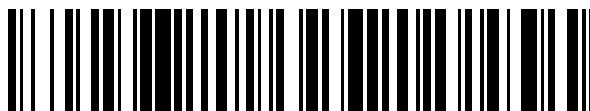


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 452**

51 Int. Cl.:

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

B01D 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2008 PCT/US2008/004824**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2008 WO08133816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2008 E 08742880 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2148852**

54 Título: **Método de carbonilación con pérdida reducida de catalizador**

30 Prioridad:

25.04.2007 US 789768

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

25.04.2018

73 Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)**

**222 W. Las Colinas Blvd., Suite 900N
Irving, TX 75039, US**

72 Inventor/es:

**SCATES, MARK, O. y
WAGNER, JOSHUA, GREGORY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 665 452 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

Método de carbonilación con pérdida reducida de catalizador

Campo técnico

5 La presente invención se refiere en general a un método para producir ácido acético y secuestrar el metal catalizador que se arrastra en la corriente de proceso.

Antecedentes de la técnica

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

15 Para preparar ácido acético, un método de elección implica carbonilar metanol en un medio de reacción homogéneo en el que se utiliza rodio como catalizador. Este método se denomina algunas veces en la técnica como el proceso Monsanto y se desarrolló en la década de 1970. Un procedimiento de carbonilación más preferido se muestra en la Patente de Estados Unidos N° 5.144.068 de Smith et al. En este llamado procedimiento de "bajo contenido de agua", un alcohol como el metanol se hace reaccionar con monóxido de carbono en un medio de reacción líquido que contiene un catalizador de rodio estabilizado con una sal de yoduro, especialmente yoduro de litio, junto con un yoduro de alquilo tal como yoduro de metilo y un acetato de alquilo tal como acetato de metilo en proporciones especificadas. Con una concentración finita de agua en el medio de reacción, el producto es el ácido carboxílico en lugar de, por ejemplo, el anhídrido. El sistema de reacción de la patente '068 no solo proporciona un producto ácido con un contenido de agua inusualmente bajo a velocidades inesperadamente favorables, sino que también exhibe una estabilidad inesperadamente alta del catalizador. Es decir, el catalizador es resistente a la separación del catalizador del medio de reacción por precipitación.

25 Otro método de elección para carbonilar metanol implica utilizar un catalizador de iridio homogéneo en el reactor. Por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 5.883.295, de Sunley et al., se describe un procedimiento para la producción de ácido acético que comprende la carbonilación con monóxido de carbono de metanol y/o un derivado reactivo del mismo, en la ausencia sustancial de un promotor metálico y/o un copromotor tipo yoduro iónico en un reactor de carbonilación que contiene una composición de reacción líquida con un catalizador de carbonilación de iridio, un cocatalizador de yoduro de metilo, agua, ácido acético y acetato de metilo, donde en la composición de reacción líquida se mantiene: (a) agua en una concentración de menos que 5% en peso; (b) yoduro de metilo en una concentración superior a 12% en peso y (c) una presión total en el reactor de carbonilación de menos que 50 bar. Véase también la Patente de Estados Unidos N° 5.877.348 de Ditzel et al. y la Patente de Estados Unidos N° 5.887.347 también de Ditzel et al.

35 Una desventaja de los sistemas homogéneos es la tendencia del catalizador a formar especies volátiles que conduce a la pérdida de catalizador. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 5.942.460 de Garland et al. en la Col. 4, líneas 3 y siguientes, así como la patente de los Estados Unidos N° 5.932.764 de Morris et al. en la Col. 3, línea 1 y siguientes, en donde se especifica:

40 Preferiblemente para evitar un significativo aumento de la volatilidad del catalizador de iridio y/o del promotor opcional, la cantidad de monóxido de carbono en la segunda composición de líquido extraída de la segunda zona de reacción no debe reducirse a valores demasiado bajos, típicamente para mantener al menos un 20% en volumen de los gases disueltos y/o arrastrados en la misma ...

45 Se han propuesto sistemas de catalizadores soportados para evitar la pérdida excesiva de catalizador por arrastre. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos N° 5.466.874 de Scates et al., la Patente de los Estados Unidos N° 5.281.359 de Scates et al., la Patente de los Estados Unidos N° 5.334.755 de Yoneda et al., la Patente de los Estados Unidos N° 5.364.963 de Minami et al., la Patente de los Estados Unidos N° 5.155.261 de Marston et al., la patente de los Estados Unidos N° 5.892.110 de Ramprasad y otros, la patente de los Estados Unidos N° 4.127.506 de Gray et al., la publicación de la OMPI WO 98/57918 y la publicación de la OMPI 98-33590. Un inconveniente significativo de usar sistemas de catalizadores soportados en procesos de carbonilación ha sido la lixiviación del catalizador del polímero; este inconveniente puede evitarse, al menos en parte, mediante la utilización de la presente invención como se explica más adelante.

55 En lugar de utilizar un catalizador soportado, otro enfoque ha sido secuestrar el catalizador que se arrastra en corrientes de proceso mediante el uso de sustratos poliméricos. Los métodos de este tipo se describen, por ejemplo, en la Memoria Descriptiva de Patente Europea N° 1315693 de Johnson Matthey y en la patente de Estados Unidos N° 6.662.770 de Cheung et al., las cuales describen procesos que emplean lechos de resina para secuestrar el catalizador de corrientes de proceso en las que el catalizador arrastrado está presente en el intervalo de partes por millón.

5 En conexión con la presente invención, se ha descubierto que se puede proporcionar un método conveniente y efectivo para recuperar el catalizador metálico en procesos de carbonilación generando en primer lugar una corriente de proceso que tenga menos que 100 ppb en peso de metal catalizador, y tratando la corriente de proceso con un polímero que tenga unidades repetidas heterocíclicas que contengan nitrógeno. Debido a que el catalizador está presente en bajas concentraciones, se pueden usar lechos de polímero de tamaño moderado sin la necesidad de un reemplazo constante del polímero. Además, los métodos y el aparato de la invención permiten la regeneración y la reutilización de un catalizador valioso que, de lo contrario, se perdería por arrastre y/o volatilización.

Sumario de la invención

La presente solicitud está dirigida a un procedimiento de carbonilación para producir ácido acético que comprende:

- 10 (a) carbonilar metanol o sus derivados reactivos en presencia de agua, un catalizador seleccionado de catalizadores de rodio, catalizadores de iridio y mezclas de los mismos, y un promotor tipo yoduro de metilo para formar en un reactor una mezcla de reacción de ácido acético;
- (b) separar la corriente de la mezcla de reacción de ácido acético en al menos una primera corriente de reciclado líquida y una corriente de proceso bruta;
- 15 (c) alimentar la corriente de proceso bruta a una columna de productos finales ligeros;
- (d) destilar la corriente de proceso bruta para eliminar componentes de bajo punto de ebullición y generar una corriente de proceso purificada y, opcionalmente, una segunda corriente de reciclado líquida, en donde las etapas (a), (b), (c) y (d) están controladas tal que la corriente de proceso purificada tiene un contenido de metal catalizador de menos que 100 ppb en peso; y
- 20 (e) tratar la corriente de proceso purificada, que tiene un contenido de metal catalizador de menos que 100 ppb en peso, con un polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno operativas para secuestrar, en el polímero, el metal catalizador presente en la corriente de proceso purificada.

25 El catalizador metálico puede recuperarse posteriormente del polímero y reciclarse. En otro aspecto de la invención, se regenera un lecho polimérico usando una composición regenerante que es compatible con la mezcla de reacción, de carbonilación de manera que el catalizador recuperado se puede reciclar directamente al reactor del licor de regeneración, es decir, no hay necesidad de aislar el metal catalizador del licor de regeneración antes de devolver el metal catalizador al reactor.

Otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la discusión que sigue.

Breve descripción de las figuras

30 La invención se describe en detalle a continuación con referencia a los siguientes dibujos:

La Fig. 1 es un gráfico que muestra niveles típicos de catalizador de rodio arrastrado en una corriente lateral de productos finales ligeros de un proceso de ácido acético;

35 La Fig. 2 es un diagrama esquemático que ilustra una realización de un sistema de carbonilación que puede usarse en conexión con la presente invención en la que un lecho de resina de polímero en partículas se coloca en una corriente lateral de la columna de productos finales ligeros.

La Fig. 3 es un diagrama esquemático que ilustra una segunda realización de un sistema de carbonilación que puede usarse en conexión con la presente invención en la que un lecho de resina de polímero particulado se coloca en la corriente de residuo de una columna de deshidratación;

40 La Fig. 4 es un gráfico que muestra la absorción del catalizador de rodio en un lecho de resina polimérica colocado en una corriente de alimentación a una columna de deshidratación; y

La Fig. 5 es un gráfico que ilustra la absorción del catalizador de rodio en un lecho de resina polimérica colocado en la corriente de residuos de la columna de deshidratación.

Descripción de las realizaciones preferidas

45 La invención se describe en detalle a continuación con referencia a numerosas realizaciones, solamente con fines de ejemplificación e ilustración. Las modificaciones de realizaciones particulares dentro del espíritu y alcance de la presente invención, expuestas en las reivindicaciones adjuntas, serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica.

50 A menos que se defina más específicamente a continuación, la terminología tal como se usa en la presente memoria tiene su significado ordinario. %, ppb y términos similares se refieren, a menos que se indique lo contrario, al porcentaje en peso, partes por billón en peso, etc.

"Predominantemente" se refiere a más que 50% sobre una base molar a menos que se especifique lo contrario. Cuando se hace referencia, por ejemplo, a un polímero de vinilpiridina o vinilpirrolidona que está predominantemente en la forma cuaternizada, se quiere decir que más que 50% en moles de las funcionalidades amina de la piridina o la pirrolidona están cuaternizadas.

5 Como se usa en el presente documento, la "corriente de proceso purificada" incluye la corriente de proceso alimentada hacia adelante desde la columna de los productos finales ligeros, y cualquier purificación posterior de la corriente de proceso de los productos finales ligeros. Se apreciará a partir de la discusión que sigue que cualquier corriente con una baja concentración de metal catalizador arrastrado o fugitivo puede ser objetivo para la recuperación de acuerdo con la presente invención.

10 Los caudales a través de un lecho de resina en volúmenes de lecho por hora (BV/hora) se calculan en base al volumen total de resina empleado al dividir el caudal volumétrico del producto a través del lecho entre el volumen del lecho. Una corriente que se alimenta a 100 litros por hora a través de un lecho de resina de 20 litros está siendo purificada en el lecho a un caudal de 5 volúmenes de lecho por hora, teniendo así un tiempo de residencia de 12 minutos en el lecho de tratamiento. Tiempos de residencia más bajos (caudales más altos) son económicamente deseables ya que se pueden usar lechos más pequeños, lo que reduce los costes de los equipos.

15 El componente catalizador de metal del Grupo VIII puede estar presente en la corriente de proceso purificada en cantidades de menos que 50 ppb en peso; pero puede estar presente en la corriente de proceso en cantidades de menos que 40 ppb en peso o menos que 30 ppb en peso. De 5 a 30 ppb se pueden eliminar fácilmente de acuerdo con la presente invención. El polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en resinas que contienen anillos de piridina, resinas que contienen anillos de pirrolidona o combinaciones de las mismas. Resinas típicas pueden ser una resina de vinilpiridina reticulada que tiene un grado de reticulación de al menos aproximadamente 5% (preferiblemente 10% o más) o una resina de vinilpirrolidona que tiene un grado de reticulación de al menos aproximadamente 5% (preferiblemente 10% o más). Un promotor tipo haluro de alquilo es, por ejemplo, yoduro de metilo, y el reaccionante es metanol o un derivado reactivo del mismo. El componente catalizador de metal del Grupo VIII comprende rodio, iridio o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el polímero es operativo para eliminar de la corriente de proceso al menos el 50% del metal catalizador del Grupo VIII. Más preferiblemente, el polímero es operativo para eliminar de la corriente de proceso al menos el 75% del metal catalizador del Grupo VIII, tal como al menos el 85% del metal catalizador del Grupo VIII de la corriente de proceso o al menos el 90% del metal catalizador del Grupo VIII de la corriente de proceso. Se logra fácilmente la eliminación de la corriente del 95% y más del metal catalizador del Grupo VIII.

20 Típicamente, la corriente de proceso purificada se trata en el lecho de resina para eliminar el metal catalizador del Grupo VIII a un caudal de al menos 5 BV/hora. Más preferiblemente, la corriente de proceso purificada se trata en el lecho de resina para eliminar el metal catalizador del Grupo VIII a un caudal de al menos 10 BV/hora, tal como a un caudal de al menos 20 BV/hora o a un caudal de al menos 40 BV/hora. En muchos casos, la corriente de proceso purificada se trata en el lecho de resina para eliminar el metal catalizador del Grupo VIII a un caudal de aproximadamente 5 BV/hora a aproximadamente 75 BV/hora; mientras que, en aún otros casos, el caudal de la corriente de proceso líquida a través del lecho puede ser de 5-100 BV/hora o más.

25 En aún otro aspecto más de la invención, existe una mejora en los procedimientos que usan catalizadores metálicos del Grupo VIII soportados de la clase descrita en la Patente de Estados Unidos N° 5.334.755 de Yoneda et al. Generalmente, la mejora incluye: (a) generar una corriente de proceso de manera que tenga un contenido de metal del Grupo VIII de menos que 100 ppb en peso; y (b) tratar la corriente de proceso que tiene un contenido de metal del Grupo VIII de menos que 100 ppb en peso con un polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno, operativas para secuestrar en el polímero el metal catalizador del Grupo VIII presente en la corriente de proceso.

30 En otro aspecto de la descripción, se proporciona un proceso de carbonilación con un metal con reciclado del catalizador metálico que incluye las etapas de: (a) carbonilar un reactivo carbonilable en presencia de un catalizador de un metal del Grupo VIII y un promotor tipo haluro de alquilo para formar una mezcla de reacción de producto carbonilado; (b) suministrar la mezcla de reacción a un equipo de vaporización súbita y generar una corriente de proceso que contiene metal catalizador del Grupo VIII arrastrado; (c) alimentar la corriente de proceso a un sistema de purificación que incluye un lecho de resina de polímero provisto de unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno, operativas para secuestrar el metal catalizador del Grupo VIII arrastrado con polímero; (d) aislar periódicamente el lecho de resina del sistema de purificación y regenerar la resina con una composición regenerante para recuperar el metal catalizador secuestrado en un licor de regeneración, así como regenerar la resina. La composición regenerante incluye preferiblemente un disolvente regenerante y un agente regenerante seleccionados de modo que el licor de regeneración sea compatible con la mezcla de reacción, para que el metal catalizador del Grupo VIII recuperado pueda reciclarse directamente a la mezcla de reacción con un licor regenerante. Alternativamente, el metal recuperado puede precipitarse en el licor y reutilizarse.

35 El componente metal catalizador del Grupo VIII que es el objetivo del sistema secuestrante de la invención puede ser un catalizador de rodio y/o iridio. El catalizador de rodio metálico puede añadirse en cualquier forma adecuada de modo que el rodio esté en la disolución de catalizador como una mezcla en equilibrio que incluye el anión

- [Rh(CO)₂I₂] como es bien conocido en la técnica. Cuando la disolución de rodio está en el ambiente del reactor rico en monóxido de carbono, generalmente la solubilidad del rodio se mantiene debido a que las especies aniónicas de yoduro de rodio/carbonilo son generalmente solubles en agua y ácido acético. Sin embargo, cuando se transfieren a los ambientes agotados de monóxido de carbono que típicamente existen en el equipo de vaporización súbita, la columna de productos finales ligeros y demás equipos, la composición del catalizador de rodio en equilibrio cambia ya que hay menos monóxido de carbono disponible. El rodio precipita como RhI₃, por ejemplo; no se conocen bien los detalles sobre la forma del rodio arrastrada aguas abajo del reactor. Las sales de yoduro ayudan a aliviar la precipitación en el equipo de vaporización súbita en las llamadas condiciones de "bajo contenido de agua", como apreciará un experto en la técnica.
- Las sales de yoduro mantenidas en las mezclas de reacción de los procedimientos descritos en este documento pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o alcalinotérreo o una sal de amonio cuaternario o fosfonio. En ciertas realizaciones, el copromotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de los mismos. El copromotor tipo sal se puede agregar como una sal diferente del yoduro que generará una sal de yoduro. El estabilizador del catalizador tipo yoduro se puede introducir directamente en el sistema de reacción.
- Alternativamente, la sal de yoduro puede generarse *in situ* ya que bajo las condiciones de operación del sistema de reacción reaccionarán con yoduro de metilo una amplia gama de precursores tipo sal diferente del yoduro para generar el correspondiente estabilizador copromotor tipo sal de yoduro. Para detalles adicionales con respecto a la generación de una sal de yoduro, véanse las Patentes de los Estados Unidos 5.001.159 de Smith et al.; 5.026.908 de Smith et al.; y 5.144.068, también de Smith et al.
- De forma similar, un catalizador de iridio en la composición líquida de reacción de carbonilación puede comprender cualquier compuesto que contenga iridio que sea soluble en la composición líquida de reacción. El catalizador de iridio se puede añadir 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 se pueda convertir en una forma soluble. Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen iridio que pueden añadirse a la composición de reacción líquida incluyen: IrCl₃, IrI₃, IrBr₃, [Ir(CO)₂I]₂, [Ir(CO)₂Cl]₂, [Ir(CO)₂Br]₂, [Ir(CO)₂I₂]⁺H⁻, [Ir(CO)₂Br₂]⁺H⁻, [Ir(CO)₂I₄]⁺H⁻, [Ir(CH₃)₃(CO)₂]⁺H⁻, Ir₄(CO)₁₂, IrCl₃·3H₂O, IrBr₃·3H₂O, Ir₄(CO)₁₂, iridio metal, Ir₂O₃, Ir(acac)(CO)₂, Ir(acac)₃, acetato de iridio, [Ir₃O(OAc)₆(H₂O)₃][OAc], y ácido hexacloroirídico [H₂IrCl₆]. Como materiales de partida se emplean habitualmente complejos de iridio exentos 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 6000 ppm. La carbonilación de metanol que utiliza un catalizador de iridio es bien conocida y se describe en general en las siguientes patentes de los Estados Unidos: 5.942.460; 5.932.764; 5.883.295; 5.877.348; 5.877.347 y 5.696.284.
- En general se usa un cocatalizador/promotor de haluro de alquilo en combinación con el componente catalizador de metal del Grupo VIII. El yoduro de metilo es un promotor preferido tipo haluro de alquilo. Preferiblemente, la concentración de haluro de alquilo en la composición de reacción líquida está en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 2 a 30% en peso.
- El promotor de haluro de alquilo puede combinarse con un compuesto estabilizador/copromotor tipo sal, el cual puede incluir sales de un metal del Grupo IA o Grupo IIA, o una sal de amonio cuaternario o fosfonio. Particularmente preferidas son las sales de yoduro o acetato, por ej., yoduro de litio o acetato de litio.
- Se pueden usar otros promotores y copromotores como parte del sistema catalítico de la presente invención como se describe en la Publicación de Patente Europea EP 0 849 248, cuya descripción se incorpora a la presente memoria como referencia. Los promotores adecuados se seleccionan de rutenio, osmio, wolframio, renio, zinc, cadmio, indio, galio, mercurio, níquel, platino, vanadio, titanio, cobre, aluminio, estaño, antimonio, y se seleccionan más preferiblemente entre rutenio y osmio. Los copromotores específicos se describen en la Patente de Estados Unidos N° 6.627.770.
- Puede estar presente un promotor en una cantidad efectiva hasta el límite de su solubilidad en la composición de reacción líquida y/o cualquier corriente de proceso líquida reciclada al reactor de carbonilación desde la etapa de recuperación de ácido acético. Cuando se usa, el promotor está presente adecuadamente en la composición de reacción líquida en una relación molar de promotor a catalizador metálico de [0,5 a 15]:1, preferiblemente [2 a 10]:1, más preferiblemente [2 a 7,5]:1. Una concentración promotora adecuada es de 400 a 5000 ppm.
- El aparato o proceso de carbonilación que es el objeto de la descripción incluye en general al menos una sección de reacción, y una sección de purificación. La presente invención se puede apreciar en relación con, por ejemplo, la carbonilación de metanol con monóxido de carbono en un sistema de reacción catalítico homogéneo que comprende un disolvente de reacción (típicamente ácido acético), metanol y/o sus derivados reactivos, un catalizador de rodio soluble, en al menos una concentración finita de agua, así como también un polímero insoluble que contiene anillos de pirrolidona o piridina. La reacción de carbonilación transcurre a medida que el metanol y el monóxido de carbono se alimentan continuamente al reactor. El reaccionante monóxido de carbono puede ser esencialmente puro o puede contener impurezas inertes tales como dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos de C1 a C4. La presencia de hidrógeno en el monóxido de carbono, y generado *in situ* por la reacción de desplazamiento con vapor de agua, se mantiene preferiblemente baja, por ejemplo, menos que una presión parcial de 1 bar, ya que su presencia puede dar como resultado la formación de productos de hidrogenación. La presión

parcial de monóxido de carbono en la reacción está adecuadamente en el intervalo de 1 a 70 bar, preferiblemente de 1 a 35 bar, y lo más preferiblemente de 1 a 15 bar.

5 La presión de la reacción de carbonilación está adecuadamente en el intervalo de 10 a 200 bar, preferiblemente de 10 a 100 bar, lo más preferiblemente de 15 a 50 bar. La temperatura de la reacción de carbonilación está adecuadamente en el intervalo de 100 a 300°C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 220°C. El ácido acético se fabrica típicamente en una reacción en fase líquida a una temperatura de aproximadamente 150-200°C y una presión total de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 bar.

El ácido acético está típicamente incluido en la mezcla de reacción como disolvente de la reacción.

10 Los derivados reactivos adecuados de metanol incluyen acetato de metilo, dimetil éter, formiato de metilo y yoduro de metilo. Una mezcla de metanol y derivados reactivos del mismo se puede usar como reaccionantes en el procedimiento de la presente invención. Preferiblemente, como reaccionantes se usan metanol y/o acetato de metilo. Al menos una parte del metanol y/o un derivado reaccionante del mismo se convertirá en, y por tanto estará presente, acetato de metilo en la composición de reacción líquida, por reacción con el ácido acético producto o disolvente. La concentración de acetato de metilo en la composición de reacción líquida está adecuadamente en el intervalo de 0,5 a 70% en peso, preferiblemente de 0,5 a 50% en peso, más preferiblemente de 1 a 35% en peso y lo más preferiblemente de 1-20% en peso.

20 En la composición de reacción líquida se puede formar agua *in situ*, por ejemplo, mediante la reacción de esterificación entre el reaccionante metanol y el producto ácido acético. En el reactor de carbonilación se puede introducir agua junto con o por separado de otros componentes de la composición de reacción líquida. El agua puede separarse de otros componentes de la composición de reacción extraída del reactor y puede reciclarse en cantidades controladas para mantener la concentración requerida de agua en la composición de reacción líquida. Preferiblemente, la concentración de agua mantenida en la composición de reacción líquida está en el intervalo de 0,1 a 16% en peso, más preferiblemente de 1 a 14% en peso, lo más preferiblemente de 1 a 10% en peso.

25 El líquido de reacción típicamente se extrae del reactor y se evapora súbitamente en un proceso de una etapa o de múltiples etapas usando un convertidor, así como un recipiente de evaporación súbita como se describe más adelante en la presente memoria. La corriente de proceso de vapor crudo del dispositivo del equipo de vaporización súbita se envía a un sistema de purificación que generalmente incluye al menos una columna de productos finales ligeros y una columna de deshidratación. Como se señaló anteriormente, la forma de cualquier metal catalizador que sea arrastrado a la columna de los productos finales ligeros y más allá no se comprende bien; sin embargo, en los sistemas convencionales el metal catalizador arrastrado se pierde.

30 De acuerdo con la invención, se trata una corriente de proceso (ubicada en la sección de purificación) que tiene menos que 100 ppb en peso del componente metal catalizador con un sustrato polimérico que incluye un polímero con unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno. Las resinas específicamente preferidas incluyen polímeros de vinilpirrolidona, polímeros de vinilpiridina y polímeros similares.

35 Se ha demostrado que las resinas de vinilpirrolidona se unirán a los componentes del catalizador de rodio, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 5.466.874 de Scates et al.; mientras que las resinas de vinilpiridina se unirán también a los componentes del catalizador de rodio como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.155.261 de Marston et al.

40 La terminología "polímero que contiene anillos de piridina", "polímero de piridina" y expresiones similares usadas en la presente memoria se refiere a un polímero que contiene anillos de piridina sustituidos o no sustituidos o anillos policondensados que contienen piridina, sustituidos o no sustituidos, tales como anillos de quinolina. Ejemplos típicos de los polímeros insolubles que contienen anillos de piridina incluyen los obtenidos por reacción de vinilpiridina con un monómero divinílico o por reacción de vinilpiridina con un monómero vinílico que contiene monómero divinílico, tales como copolímeros de 4-vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de 2-vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de vinilpiridina con estireno, vinilbenceno y divinilbenceno, copolímeros de vinilmetilpiridina y divinilbenceno y/o copolímeros de vinilpiridina, acrilato de metilo y diacrilato de etilo. Polímeros de poli(vinilpiridina) adecuados están disponibles en Reilly Industries, Indianapolis, IN. Polímeros adecuados también se describen en la Patente de Estados Unidos N° 5.334.755 de Yoneda et al.

50 Los niveles relativamente altos de reticulación en el polímero son los más preferidos para mantener la estabilidad física y limitar la solubilidad del polímero.

55 La terminología "polímero que contiene anillos de pirrolidona", polímero de pirrolidona y expresiones similares usadas en la presente memoria pretende referirse a un polímero que contiene anillos de pirrolidona sustituidos o no sustituidos. Ejemplos típicos de polímeros insolubles que contienen anillos de pirrolidona incluyen los obtenidos por reacción de vinilpirrolidona con un monómero divinílico tal como un copolímero de una vinilpirrolidona y divinilbenceno. Polímeros de pirrolidona se tratan en la Patente de Estados Unidos N° 5.466.874 de Scates et al., así como en las Patentes de los Estados Unidos N° 5.286.826; 4.786.699 y 4.139.688.

Es deseable que el polímero con repetición de anillos heterocíclicos que contienen nitrógeno se debe reticular en al

menos 10%, preferiblemente al menos 15% ó 20% y hasta 75%. Un grado de reticulación por debajo del 10% es desventajoso debido a que la resistencia mecánica del polímero puede degradarse durante el uso. Sin embargo, a medida que aumenta el grado de reticulación, disminuye la disponibilidad y el número de grupos funcionales reactivos en el polímero. Se prefiere entonces un grado máximo de reticulación de 50 ó 60 por ciento. La expresión "grado de reticulación" utilizada en la presente memoria pretende referirse al contenido, en términos de % en peso, del monómero de divinilo, por ejemplo.

Un polímero insoluble de piridina o pirrolidona puede estar en forma de base libre o de N-óxido o en forma cuaternizada. Asimismo, los polímeros pueden incluir un polímero de vinilpiridina alquilada o de vinilpirrolidona alquilada tal como están disponibles en ISP, Wayne, NJ. Los polímeros de crospovidona altamente porosos y densamente entrecruzados (vinilpirrolidonas) también están disponibles en ISP. El polímero insoluble que contiene anillos de piridina o pirrolidona está preferiblemente en forma de perlas o partículas granulares, preferiblemente en forma esférica, que tienen un diámetro de partícula de 0,01-2 mm, preferiblemente 0,1-1 mm, más preferiblemente 0,25-0,7 mm. Para el propósito de la presente invención pueden usarse convenientemente polímeros comercialmente disponibles que contienen piridina, tales como Reillex®-425 (producto de Reilly Industries, Indianápolis, IN) y KEX-316™, KEX-501™ y KEX-212™ (productos de Koei Chemical Co., Ltd.).

Las resinas indicadas anteriormente son inesperadamente eficaces para secuestrar metales catalíticos del producto parcialmente purificado y se cree que funcionan por medio de quelación, así como también intercambio iónico, dadas las diversas condiciones y probablemente muy diversas especies de metal catalizador en el tren de purificación. En la salida de la columna de productos finales ligeros, puede haber suficiente yoduro de metilo introducido en un lecho de purificación para cuaternizar parcial o totalmente la resina, lo que la hace efectiva para separar especies aniónicas; sin embargo, a la salida de la columna de deshidratación es poco probable que se llegue a cuaternizar una porción sustancial de la resina y, sin embargo, la resina sigue siendo muy efectiva. La resina puede estar predominantemente en forma cuaternizada, predominantemente en la forma de N-óxido o predominantemente en la forma de base libre y, sin embargo, sigue siendo efectiva.

La efectividad aparentemente universal de las resinas de heterociclos de nitrógeno para secuestrar especies de catalizador en tales concentraciones de trazas de ppb y la eficacia global del procedimiento de la invención es sorprendente. Las resinas son tan efectivas que los lechos pueden operarse a tiempos de residencia relativamente bajos, minimizando el tamaño requerido del lecho y, por lo tanto, los costes de capital. En términos generales, en la operación de la invención, se genera una corriente de proceso purificada y se envía a través de un lecho de polímero, donde la corriente de proceso incluye el metal catalizador en bajas concentraciones, es decir, menos que 100 ppb en peso. Por ejemplo, en un proceso de ácido acético, la corriente lateral de los productos finales ligeros incluye de aproximadamente 1 a 50 ppb en peso de metal del Grupo VIII, y más típicamente de 2 a 40 ppb o de 5 a 30 ppb en condiciones de estado estacionario.

La cantidad de catalizador arrastrado en la corriente de proceso enviada al sistema de purificación depende en gran medida del equipo específico empleado y su efectividad para minimizar el arrastre. Sin embargo, se ha encontrado que incluso la mejor tecnología mecánica deja trazas de metales catalíticos en la corriente de proceso purificada que posteriormente se pierden. Además, en el caso del catalizador de iridio, se sabe que algunas especies de iridio son volátiles y se destilan indeseablemente en el sistema de purificación.

La Fig. 1 de esta solicitud muestra la concentración de rodio de una corriente típica de proceso de productos finales ligeros, tomada durante un período de más que seis (6 meses) desde el lado de la columna en un proceso de ácido acético. Como se puede ver, la concentración varía, pero permanece en el intervalo de ppb y no excede de 40 ppb en un período prolongado de tiempo; aunque cuando se produce un trastorno del proceso, los valores pueden ser más altos. Para las corrientes de proceso que están aguas abajo, por ejemplo la corriente de residuos de la columna de deshidratación, la concentración de metal catalizador es incluso más baja; las cantidades típicas son de aproximadamente 2 a 15 ppb.

De acuerdo con la invención, las especies de catalizador arrastradas o volátiles se secuestran de la corriente de proceso y se inmovilizan en la resina, que se puede proporcionar como un lecho de resina de polímero en partículas. Generalmente, el polímero es eficaz para eliminar al menos aproximadamente el 50% del metal catalizador de la corriente de proceso, y más preferiblemente elimina al menos aproximadamente el 75% o al menos aproximadamente el 95%. Preferiblemente, el polímero elimina sustancialmente de manera cuantificable el metal catalizador de la corriente, de modo que la salida del lecho de resina de polímero contiene menos que aproximadamente 2 ppb de metal catalizador del Grupo VIII. Generalmente, se prefieren lechos más pequeños desde una perspectiva de costes.

El catalizador metálico puede recuperarse posteriormente digiriendo el polímero, por ej., mediante incineración, o mediante otros procedimientos conocidos en los que se ahorra el polímero, tales como el uso de técnicas convencionales de regeneración de intercambio iónico con sales de amonio, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico y recuperando posteriormente el metal del licor de regeneración. Más preferiblemente, el metal catalizador secuestrado se elimina de la resina usando un regenerante que incluye un disolvente regenerante y uno o más agentes regenerantes compatibles con el sistema de reacción. El metal catalítico recuperado puede luego reciclarse directamente al reactor y reutilizarse la resina para mejorar la economía del sistema y reducir el impacto ambiental.

Disolventes regenerantes adecuados para regenerar la resina incluyen agua, ácido acético, acetato de metilo, formiato de metilo, metanol y mezclas de los mismos. Los agentes de regeneración adecuados incluyen sales e hidróxidos de metales del Grupo IA y del Grupo IIA, así como haluros de hidrógeno. Ejemplos de composiciones regenerantes para regenerar el lecho de resina incluyen, por lo tanto, disoluciones acuosas de: acetato de litio; carbonato de litio; hidróxido de litio; yoduro de litio; yoduro de hidrógeno; hidróxido de potasio; yoduro de potasio; acetato de sodio; yoduro de sodio; carbonato de sodio; hidróxido de sodio y otros.

El lecho de resina se regenera por tratamiento con cantidades adecuadas de tales composiciones. El licor regenerante recuperado después de regenerar el lecho puede reciclarse directamente al reactor; es decir, sin aislar el metal catalizador del mismo, con la condición de que el licor regenerador sea compatible con la mezcla de reacción. Preferiblemente, el licor regenerante contiene componentes normalmente añadidos al reactor durante una campaña de fabricación. Típicamente, tales componentes son HI, sales de yoduro del Grupo I o IIA que se añaden al reactor para compensar el arrastre u otras pérdidas fugitivas de material. Opcionalmente, algunos de los disolventes regenerantes se pueden eliminar antes de reciclarlos al sistema.

La presente invención se aprecia adicionalmente con referencia a la Fig. 2 que es un diagrama esquemático que ilustra un proceso de carbonilación típico que incluye un sistema secuestrante de catalizador de la invención. En la Fig. 2, se muestra un sistema de carbonilación **10** que incluye un reactor **12** provisto de un venteo **14**. El reactor **12** está acoplado con un equipo de evaporación súbita **16** por medio de un conducto **18**. El equipo de evaporación súbita, a su vez, está acoplado con una sección de purificación **19** que comprende generalmente una columna de productos finales ligeros **20**, una columna de deshidratación **22** y un lecho **36** de resina tipo ácido fuerte de intercambio iónico de cationes intercambiados con plata que elimina los yoduros del producto. En lugar de una resina tipo ácido fuerte de intercambio iónico de cationes intercambiados con plata, se ha informado que para eliminar los yoduros puede usarse una resina de intercambio iónico aniónica. Véase la Patente Británica N° G2112394A, así como la Patente de Estados Unidos N° 5.416.237, Col. 7, líneas 54+, que enseña el uso de resinas de 4-vinilpiridina para la eliminación de yoduros.

Típicamente, una corriente de purga gaseosa se ventea desde el cabezal del reactor para evitar la acumulación de subproductos gaseosos tales como metano, dióxido de carbono e hidrógeno y para mantener una presión parcial de monóxido de carbono programada a una presión total dada del reactor. Opcionalmente (como se ilustra en la Patente China n. ° ZL92108244.4), se puede emplear un reactor denominado "convertidor" que está ubicado entre el reactor y el recipiente del equipo de evaporación súbita mostrado en las Figuras 2 y 3. El "convertidor" produce una corriente de venteo que comprende componentes gaseosos que se lavan típicamente con un disolvente compatible para recuperar componentes tales como yoduro de metilo y acetato de metilo. Las corrientes gaseosas de purga del reactor y el convertidor pueden combinarse o lavarse por separado y se lavan típicamente con ácido acético, metanol o mezclas de ácido acético y metanol para evitar la pérdida del proceso de componentes de bajo punto de ebullición tales como yoduro de metilo. Si se usa metanol como disolvente líquido de limpieza del venteo, el metanol enriquecido del sistema de lavado normalmente se retorna al proceso al combinarse con el metanol de nueva aportación que alimenta el reactor de carbonilación, aunque también se puede retornar a cualquiera de las corrientes que se reciclan al reactor, tales como el residuo del equipo de evaporación súbita o los productos finales ligeros o las corrientes de cabeza de la columna de deshidratación. Si se usa ácido acético como disolvente líquido de lavado del venteo, el ácido acético enriquecido del sistema de lavado típicamente se extrae de los productos finales ligeros absorbidos y el ácido acético empobrecido resultante se recicla a la etapa de absorción. Los componentes del producto final ligero extraídos del disolvente de lavado enriquecido en ácido acético se pueden retornar al proceso principal directa o indirectamente en varias ubicaciones diferentes que incluyen el reactor, el equipo de evaporación súbita o las columnas de purificación. Opcionalmente, las corrientes gaseosas de purga pueden ventearse a través del líquido base del equipo de evaporación súbita o la parte inferior de la columna de productos finales ligeros para mejorar la estabilidad del rodio y/o pueden combinarse con otros respiraderos de gases de proceso (tales como los respiraderos del techo de la columna de purificación) antes del lavado. Estas variaciones están dentro del alcance de la presente invención, como se apreciará a partir de las reivindicaciones adjuntas y la descripción que sigue.

De acuerdo con una primera realización ilustrativa de la invención, se proporciona un lecho fijo de resina de pirrolidona o de piridina en forma de gránulos o perlas indicadas como **30** en la corriente **40** de proceso purificada de la columna de los productos finales ligeros.

Como apreciará un experto en la técnica, los diferentes entornos químicos encontrados en el tren de purificación pueden requerir una metalurgia diferente. Por ejemplo, un lecho de resina en la salida de la columna de productos finales ligeros probablemente requerirá un recipiente de zirconio debido a la naturaleza corrosiva de la corriente del proceso, mientras que un recipiente de acero inoxidable puede ser suficiente para los lechos de resina colocados aguas abajo de esta columna de deshidratación donde las condiciones son mucho menos corrosivas.

El monóxido de carbono y el metanol se introducen continuamente en el reactor **12** con un mezclado adecuado a una presión parcial de monóxido de carbono elevada. Los subproductos no condensables se expulsan por venteo del reactor para mantener una presión parcial de monóxido de carbono óptima. El gas de salida del reactor se trata para recuperar los productos condensables del reactor, es decir, el yoduro de metilo antes de la quema. Las eficiencias de metanol y monóxido de carbono son preferiblemente mayores que aproximadamente 98 y 90%, respectivamente. Como se apreciará por la patente de Smith et al. mencionada anteriormente, las principales

ineficiencias del proceso son la fabricación concurrente de dióxido de carbono e hidrógeno por medio de la reacción de desplazamiento con vapor de agua.

Desde el reactor, una corriente de la mezcla de reacción se alimenta continuamente a través del conducto **18** al equipo de evaporación súbita **16**. A través del equipo de evaporación súbita, el ácido acético producto y la mayoría de los productos finales ligeros (yoduro de metilo, acetato de metilo, agua) se separan de la disolución de catalizador del reactor, y la corriente de proceso bruta **17** se transmite con gases disueltos a la sección de destilación o de purificación **19** en una única etapa de evaporación súbita. La disolución de catalizador se recicla al reactor a través del conducto **32**. Bajo las condiciones del proceso del equipo de evaporación súbita, el rodio es susceptible de desactivación a las bajas presiones parciales de monóxido de carbono en el recipiente de evaporación súbita, y puede ser arrastrado al sistema de purificación **19**.

La purificación del ácido acético incluye típicamente destilación en una columna de productos finales ligeros, una columna de deshidratación y, opcionalmente, una columna de productos finales pesados. La corriente de proceso de vapor bruto **17** del equipo de evaporación súbita se alimenta a la columna de productos finales ligeros **20**. El yoduro de metilo, acetato de metilo y una porción del agua se condensan por cabeza en las columnas de producto final ligero para formar dos fases (orgánica y acuosa). Ambas fases de cabeza vuelven a la sección de reacción vía la línea de reciclado **34**. Los gases disueltos de la columna de los productos finales ligeros se ventean a través de la sección de destilación. Antes de que esta corriente de venteo se quemé, los productos finales ligeros residuales se lavan y se reciclan al proceso. Opcionalmente, también puede ser devuelta al reactor una corriente **35** de reciclado de líquido de la columna de productos finales ligeros.

La corriente de proceso purificada **40** se extrae del lado de la columna de productos finales ligeros **20** y se alimenta a un lecho fijo **30** que contiene pirrolidona, piridina u otra resina similar que contenga nitrógeno para eliminar las especies catalíticas de metales del Grupo VIII arrastradas o volátiles presentes. La concentración de catalizador en la corriente de proceso de los productos finales ligeros es típicamente de aproximadamente uno o dos órdenes de magnitud inferior a la concentración de catalizador en la corriente de vapor bruto que sale del equipo de vaporización súbita. La corriente **42** de salida de proceso del lecho polimérico se alimenta entonces a la columna de deshidratación **22**. El agua y parte del ácido acético de esta columna se separan y se reciclan al sistema de reacción a través de la línea de reciclado **34**, como se muestra. La corriente de proceso **52** purificada y seca de la columna de deshidratación **22** alimenta al lecho de resina **36** y el producto se extrae de la misma como se muestra. El sistema **10** de carbonilación usa solo 2 columnas de purificación y se opera preferiblemente como se describe con más detalle en la Patente de Estados Unidos N° 6.657.078 de Scates et al., titulada "Procedimiento de carbonilación de bajo consumo energético".

El sistema **10** está opcionalmente provisto de unas líneas de derivación **40A**, **42A** con una válvula **41A**. El lecho **30** tiene un par de válvulas **31A**, **31B** que se pueden usar para aislar el lecho durante la regeneración o el reemplazo de la resina. Por ejemplo, durante el funcionamiento normal, las válvulas **31A**, **31B** están abiertas y la válvula **41A** está cerrada de modo que la corriente del proceso se trata en el lecho de resina **30**. Si así se desea, parte o la totalidad de la corriente de proceso puede dirigirse a través de las líneas **40A**, **42A** abriendo la válvula **41A** y cerrando, o cerrando parcialmente, las válvulas **31A**, **31B**.

En la Fig. 2, el ácido acético producto se proporciona como el residuo de la columna de deshidratación como se muestra.

La Fig. 3 ilustra otra realización de la presente invención donde el proceso es similar al descrito en conexión con la Fig. 2, excepto que la unidad secuestrante **30** del catalizador se coloca después de la columna de deshidratación **22** y se incluye una columna de purificación de productos finales pesados. Aquí, la corriente de proceso **52** purificada y seca de la columna de deshidratación **22** se alimenta al lecho polimérico **30** que contiene una resina con unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno. La corriente de proceso **54** de salida del lecho polimérico se alimenta a continuación a una columna de productos finales pesados **24** que, a su vez, alimenta el lecho de eliminación de yoduro **36** a través de un lado de extracción de la columna.

El sistema **10** de la Fig. 3 también está provisto opcionalmente de una línea de derivación **52A** con una válvula **53A**. El lecho **30** tiene un par de válvulas **31A**, **31B** que pueden usarse para aislar el lecho durante la regeneración o sustitución de la resina, como se observó anteriormente.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar y explicar adicionalmente la presente invención y no deben tomarse como limitantes de la invención de ninguna manera.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se instaló un lecho de resina que contenía Reillex-425 en la corriente lateral de la columna de productos finales ligeros (alimentación a la columna de deshidratación) en un proceso de carbonilación comercial para preparar ácido acético, por ej., según la disposición de la Fig. 2. Se analizó la cantidad de rodio metálico que entraba y salía del lecho de resina. A partir de esto, se puede determinar el rodio absorbido por el polímero, así como los ahorros anuales a partir del catalizador arrastrado, que variarán según los precios del catalizador de metal precioso. Los resultados aparecen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de absorción de la corriente lateral de productos finales ligeros

| Muestra | Caudal (BV/h) | Rh a la entrada (ppb) | Rh a la salida (ppb)* | Rh absorbido (ppb) |
|---------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| 1 | 7,2 | 14,2 | < 1 | 14,2 |
| 2 | 7,2 | 14,8 | < 1 | 14,8 |
| 3 | 7,2 | 11,4 | < 1 | 11,4 |
| 4 | 7,2 | 10,1 | < 1 | 10,1 |
| 5 | 14,4 | 13,3 | < 1 | 13,3 |
| 6 | 14,4 | 12,0 | < 1 | 12,0 |
| Media | 9,6 | 12,6 | < 1 | 12,6 |

* Límite de detección de aproximadamente 1 ppb

- 5 Los datos anteriores de la corriente lateral de productos finales ligeros se ilustran en la Fig. 4. Como se puede ver, el lecho de resina de polímero es extremadamente eficaz para eliminar el catalizador incluso cuando se encuentra en concentraciones minúsculas de aproximadamente 10-15 ppb. De hecho, la cantidad de catalizador metálico que queda en la corriente de salida estaba por debajo de los límites detectables (por debajo de aproximadamente 1 ppb). La disposición de la invención se probó posteriormente a caudales más altos como se muestra a continuación en la Tabla 2, donde se ve que la eliminación permaneció sorprendentemente eficiente.

Tabla 2. Datos de absorción a mayor caudal

| Muestra | Caudal (BV/h) | Rh a la entrada (ppb) | Rh a la salida (ppb)* |
|---------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 25 | 21,9 | < 1 |
| 2 | 25 | 28,7 | < 1 |
| 3 | 42 | 22,2 | < 1 |
| 4 | 42 | 22,0 | < 1 |
| 5 | 42 | 26,1 | < 1 |
| 6 | 42 | 25,4 | < 1 |
| 7 | 42 | 26,1 | < 1 |
| 8 | 42 | 19,1 | < 1 |
| 9 | 42 | 19,4 | < 1 |
| 10 | 42 | 18,0 | < 1 |
| 11 | 42 | 19,85 | < 1 |

- 10 * Límite de detección de aproximadamente 1 ppb

A continuación, se colocó el lecho de resina en la corriente de proceso de residuo de la columna de deshidratación (disposición de la Fig. 3). Aquí, de nuevo, se midió la concentración de rodio en la corriente de entrada del lecho y en la corriente de salida del lecho. Se determina el rodio absorbido, así como el rodio acumulado total que sería secuestrado por el polímero. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

- 15 Tabla 3. Datos de absorción del residuo de la columna de deshidratación

| Muestra | Rh a la entrada (ppb) | Rh a la salida (ppb)* | Rh absorbido (ppb) | Caudal (BV/h) | Temperatura del lecho (°C) |
|---------|-----------------------|-----------------------|--------------------|---------------|----------------------------|
| 1 | 2,5 | < 1 | 2,5 | 7,44 | 79,4 |
| 2 | 2,8 | < 1 | 2,8 | 7,44 | 79,4 |

ES 2 665 452 T3

| | | | | | |
|----|------|-----|------|------|------|
| 3 | 3,5 | < 1 | 3,5 | 7,44 | 79,4 |
| 4 | 2,5 | < 1 | 2,5 | 7,44 | 79,4 |
| 5 | 7,6 | < 1 | 7,6 | 7,44 | 79,4 |
| 6 | 8,5 | < 1 | 8,5 | 7,44 | 79,4 |
| 7 | 6,6 | < 1 | 6,6 | 7,44 | 79,4 |
| 8 | 6,7 | < 1 | 6,7 | 7,44 | 79,4 |
| 9 | 6,2 | < 1 | 6,2 | 7,44 | 79,4 |
| 10 | 6,7 | < 1 | 6,7 | 7,44 | 79,4 |
| 11 | 7,1 | < 1 | 7,1 | 12,4 | 71,1 |
| 12 | 7,2 | < 1 | 7,2 | 12,4 | 65,5 |
| 13 | 6,6 | < 1 | 6,6 | 12,4 | 65,5 |
| 14 | 7,3 | < 1 | 7,3 | 12,4 | 60 |
| 15 | 8,8 | < 1 | 8,8 | 12,4 | 65,5 |
| 16 | 11,0 | < 1 | 11,0 | 14,9 | - |
| 17 | 12,7 | < 1 | 12,7 | 14,9 | - |
| 18 | 10,8 | < 1 | 10,8 | 14,9 | - |
| 19 | 12,2 | < 1 | 12,2 | 14,9 | - |

* Límite de detección de aproximadamente 1 ppb

Los datos anteriores se ilustran gráficamente en la Fig. 5. Al igual que con la corriente lateral de los productos finales ligeros, el lecho de resina polimérica es eficaz para secuestrar esencialmente todo el catalizador presente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de carbonilación para producir ácido acético, que comprende:
 - 5 (a) carbonilar metanol o sus derivados reactivos en presencia de agua, un catalizador seleccionado de catalizadores de rodio, catalizadores de iridio y mezclas de los mismos, y un promotor tipo yoduro de metilo, para formar en un reactor una mezcla de reacción de ácido acético;
 - (b) separar la corriente de la mezcla de reacción de ácido acético en al menos una primera corriente de reciclado líquida y una corriente de proceso bruta;
 - (c) alimentar la corriente de proceso bruta a una columna de productos finales ligeros;
 - 10 (d) destilar la corriente de proceso bruta para eliminar componentes de bajo punto de ebullición y generar una corriente de proceso purificada y, opcionalmente, una segunda corriente de reciclado líquida, en donde las etapas (a), (b), (c) y (d) están controladas tal que la corriente de proceso purificada tiene un contenido de metal de catalizador de menos que 100 ppb en peso; y
 - 15 (e) tratar la corriente de proceso purificada que tiene un contenido de metal catalizador de menos que 100 ppb en peso, con un polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno operativas para secuestrar, en el polímero, el metal catalizador presente en la corriente de proceso purificada.
2. El procedimiento de carbonilación según la reivindicación 1, en el que la corriente de proceso purificada contiene menos que 50 ppb, o menos que 40 ppb, o de 5 a 30 ppb del catalizador.
- 20 3. El procedimiento de carbonilación según la reivindicación 1, en el que la corriente de proceso purificada se trata con el polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno a una temperatura de al menos 75°C.
4. El procedimiento de carbonilación según la reivindicación 1, en el que la etapa de tratar la corriente de proceso purificada con un polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno comprende alimentar la corriente de proceso purificada a través de un lecho de resina provisto con el polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno.
- 25 5. El procedimiento de carbonilación según la reivindicación 4, en el que la corriente de proceso purificada se trata en el lecho de resina para eliminar el metal catalizador a un caudal de al menos 5 BV/hora, o al menos 10 BV/hora, o al menos 20 BV/hora, o al menos 40 BV/hora, o con un caudal de 5 BV/hora a 100 BV/hora.
6. El procedimiento de carbonilación según la reivindicación 1, en el que las unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno del polímero están predominantemente en forma cuaternizada, o predominantemente en forma de base libre, o predominantemente en la forma de N-óxido.
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de destilar la corriente de proceso purificada en una segunda columna de destilación para eliminar agua y generar una corriente de proceso purificada y seca, antes de tratar la corriente de proceso purificada y seca con el polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno.
- 35 8. El método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción incluye ácido acético, yoduro de metilo y acetato de metilo.
9. El método según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de recuperar el metal catalizador del polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno por medio de una técnica seleccionada de digerir el polímero y regenerar el polímero.
- 40 10. El método según la reivindicación 9, en el que el metal catalizador se recupera del polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno con una composición regenerante que es compatible con la mezcla de reacción y que comprende además la etapa de reciclar directamente el metal catalizador recuperado a la mezcla de reacción.
- 45 11. El procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además aislar periódicamente el lecho de resina del sistema de purificación y regenerar el polímero que comprende unidades repetitivas heterocíclicas que contienen nitrógeno con una composición regenerante para recuperar el metal catalítico secuestrado en un licor de regeneración así como regenerar el resina; incluyendo la composición regenerante un disolvente regenerante y un agente regenerador seleccionado de modo que el licor de regeneración sea compatible con la mezcla de reacción; y
- 50 reciclar directamente el metal catalizador del Grupo VIII recuperado a la mezcla de reacción con el licor de regeneración.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la mezcla de reacción de ácido acético comprende agua, ácido acético y yoduro de metilo y el disolvente regenerante comprende un líquido seleccionado de agua, ácido acético y metanol.
- 5 13. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la mezcla de reacción de ácido acético y la composición regenerante son acuosas.
14. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la composición regenerante comprende un agente regenerador seleccionado de: sales solubles de metales del Grupo IA y del Grupo IIA; hidróxidos de metales del Grupo IA y del Grupo IIA; y haluros de hidrógeno.
- 10 15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que la composición regenerante es una composición acuosa que incluye al menos uno de acetato de litio; carbonato de litio; hidróxido de litio; yoduro de litio; yoduro de hidrógeno; hidróxido de potasio; yoduro de potasio; acetato de sodio; yoduro de sodio; carbonato de sodio; acetato de sodio; e hidróxido de sodio.

FIG. 1

Rh en la corriente lateral de productos ligeros

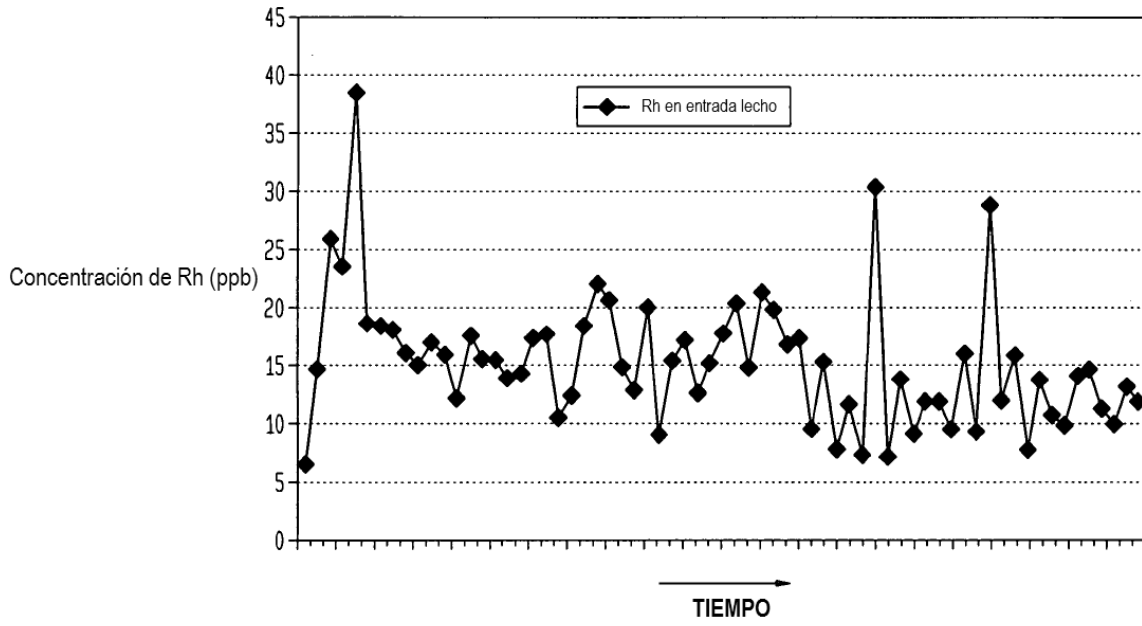


FIG. 2

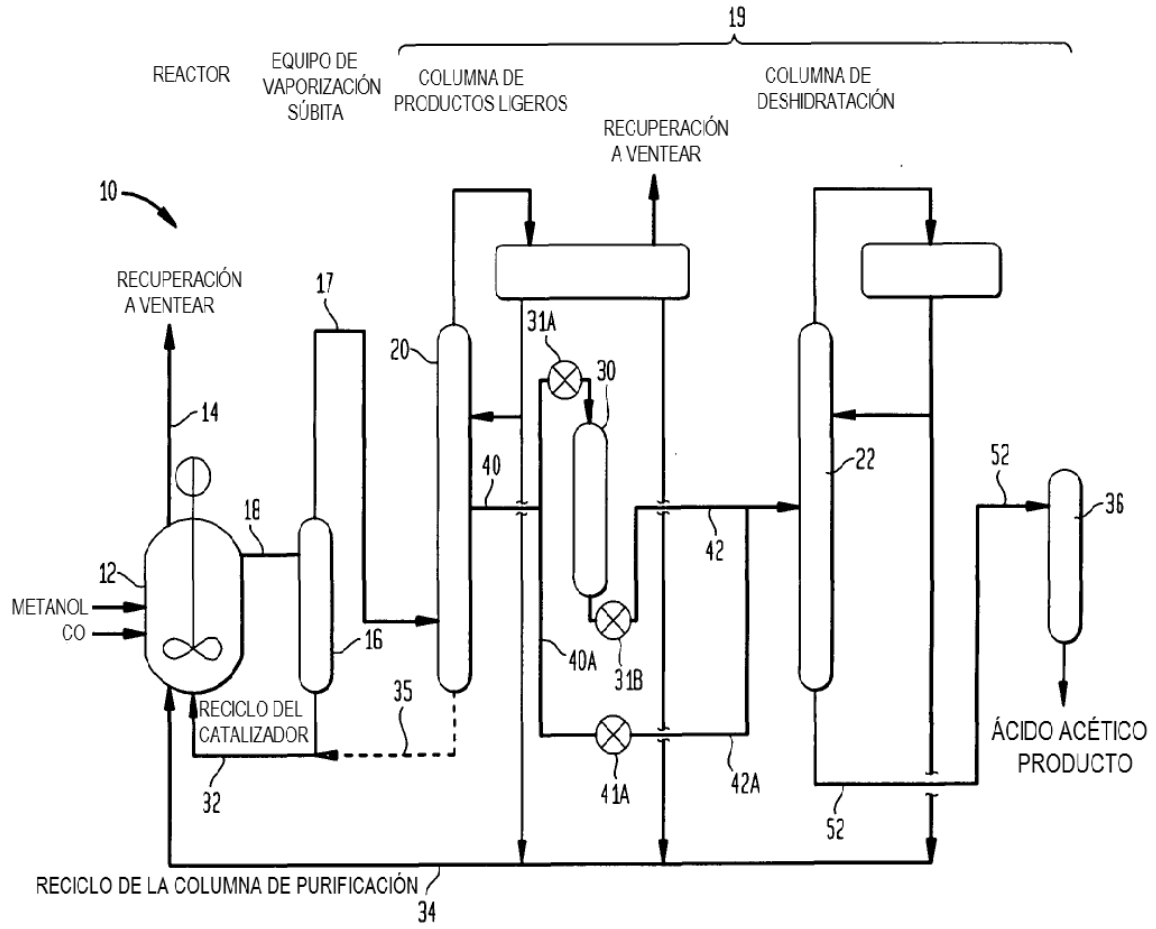


FIG. 3

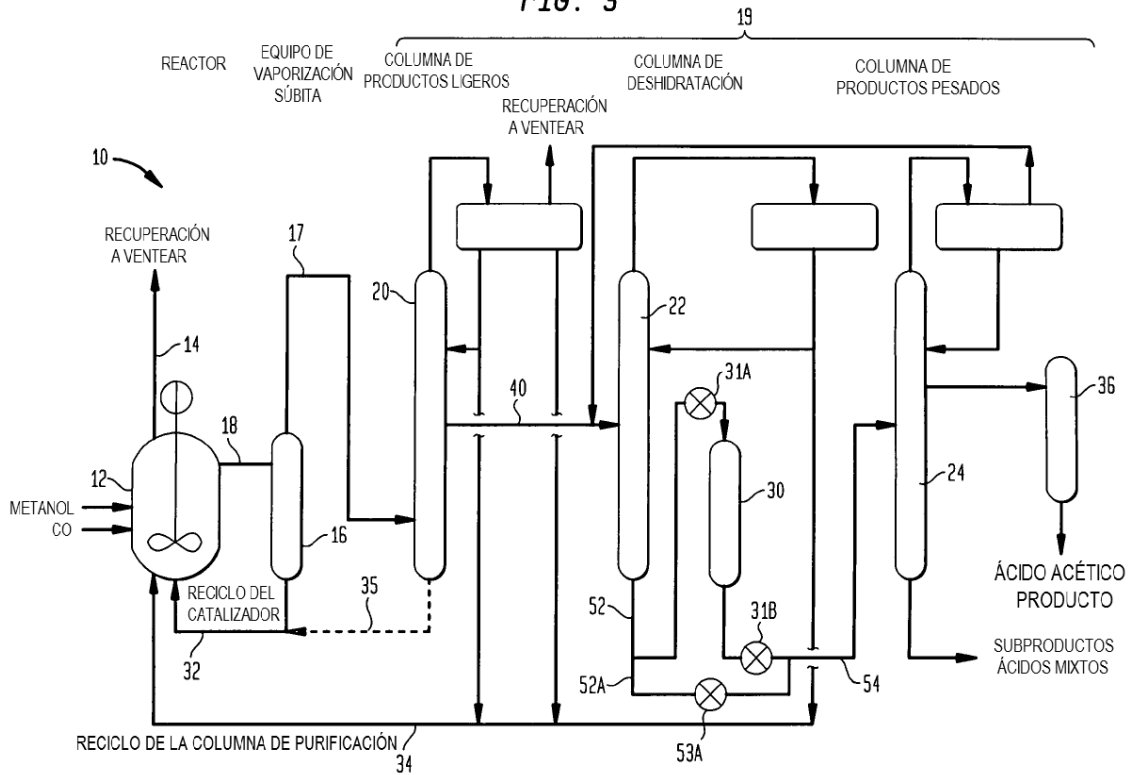


FIG. 4

ABSORCIÓN DE Rh EN EL LECHO DE RESINA
(CORRIENTE LATERAL DE PRODUCTOS LIGEROS)

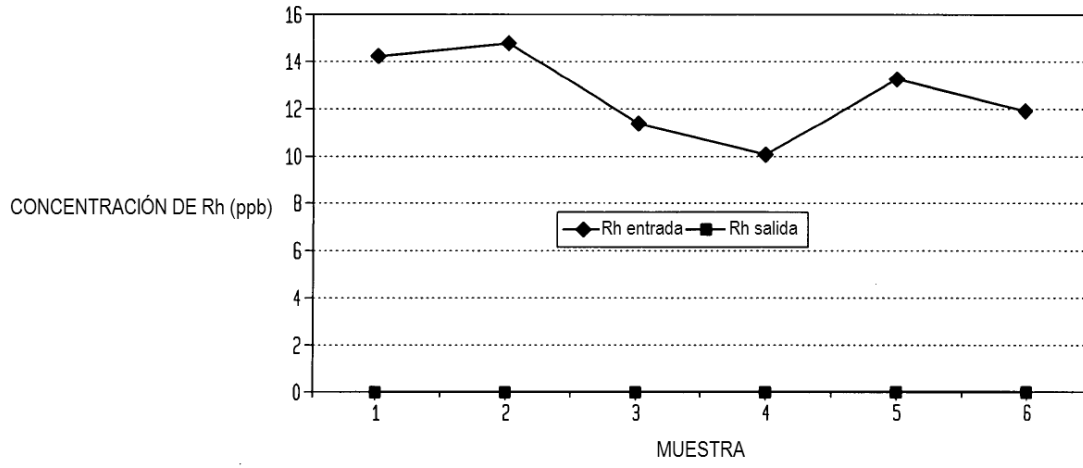


FIG. 5

ABSORCIÓN DE Rh EN EL LECHO DE RESINA
(RESIDUO DE LA COLUMNA DE DESHIDRATACIÓN)

