

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 773**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/12** (2006.01)

**C07C 53/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2015 PCT/US2015/053839**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16076971**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15781268 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3218345**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácido acético mediante la introducción de un compuesto de litio**

30 Prioridad:

**14.11.2014 US 201462080035 P**

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

**06.02.2020**

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  
LIU, YAW-HWA**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio**

ES 2 740 773 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de ácido acético mediante la introducción de un compuesto de litio

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a procedimientos de producción de ácido acético y, en particular, a procedimientos mejorados para introducir un compuesto de litio en el medio de reacción para controlar la formación de yoduro de hidrógeno.

**Antecedentes de la invención**

10 Entre los procedimientos que se emplean actualmente para sintetizar ácido acético, uno de los más útiles en el comercio es la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono como se explica en la Patente Estadounidense No. 3.769.329. El catalizador de carbonilación contiene un catalizador metálico del Grupo VIII, como por ej., rodio, el cual está, o bien disuelto, o de algún modo disperso en un medio de reacción líquido o soportado sobre un sólido inerte, junto con un promotor catalizador que contiene halógeno, como se representa mediante el yoduro de metilo. De manera más típica y útil, la reacción se lleva a cabo mediante burbujeo continuo de gas monóxido de carbono a través de un medio de reacción líquido en el cual se disuelve el catalizador. La producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol requiere el uso de grandes cantidades de compuestos de yoduro en el medio de reacción. La composición del medio de reacción es un aspecto clave para la producción de ácido acético, de manera eficiente, estabilizando el catalizador de rodio, y reduciendo la formación de productos secundarios. En particular, la formación de productos secundarios, como por ej., yoduro de hidrógeno, que promueven las reacciones de desplazamiento del gas de agua e incrementan la corrosión, debe ser reducida.

20 Haynes (2010) «Carbonilación de metanol catalítico», informa que el incremento de la concentración de acetato de metilo da lugar a una concentración de yoduro de hidrógeno más baja, lo cual tiende a inhibir la oxidación de  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  para dar  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ , de este modo suprimiendo la reacción de desplazamiento del gas de agua de manera significativa.

25 La publicación estadounidense No. 2013/0310603 divulga un procedimiento de producción de ácido acético que comprende una etapa de reacción para permitir que de manera continua se haga reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador metálico (por ej., un catalizador de rodio), un yoduro iónico (por ej., yoduro de litio) y yoduro de metilo en un reactor de carbonilación; y en el procedimiento (i) la concentración del catalizador metálico se mantiene a no menos de 860 ppm sobre la base del peso, la concentración de agua se mantiene a 0,8 a 15 % en peso, la concentración de yoduro de metilo se mantiene a no más del 13,9 % en peso, y la concentración de acetato de metilo se mantiene a no menos de 0,1 % en peso, en una fase líquida completa en el reactor, y/o (ii) la concentración del catalizador metálico se mantiene a no menos de 660 ppm sobre la base del peso, la concentración de agua se mantiene a 0,8 hasta 3,9 % en peso, la concentración del yoduro iónico se mantiene a no más del 13 % en peso, la concentración de yoduro de metilo se mantiene a no más del 13,9 % en peso, y la concentración de acetato de metilo se mantiene a no menos del 0,1 % en peso, en una fase líquida completa en el reactor. Muchas otras como las Patentes Estadounidenses Nos 4.994.608, 6.211.405, 6.657.078, 7.005.541, 7.476.761 y 7.884.241 han descrito intervalos del componente superpuestos en el medio de reacción. La Publicación de Solicitud de Patente Estadounidense No. 35 2013/0310603 reivindica que un medio de reacción que tiene estas concentraciones inhibe un incremento en la concentración de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación.

40 La Patente Estadounidense No. 4.733.006 divulga un procedimiento en donde una olefina, un alcohol o un éster, haluro o un derivado de éter de dicho alcohol se hace reaccionar con monóxido de carbono en una fase líquida en presencia de un sistema catalizador que contiene (a) un componente de rodio y (b) un componente de yoduro o bromo. Al pasar, al menos, una porción de la masa de reacción líquida desde la zona de reacción hasta una zona de separación de presión parcial de CO sustancialmente inferior, al menos una porción de los productos de carbonilación, como así también monóxido de carbono sin reaccionar, gases inertes y olefina sin reaccionar, alcohol o derivados de alcohol se vaporizan y se pueden extraer de la zona de separación. La precipitación del catalizador de rodio en condiciones deficientes de monóxido de carbono se evita o se retarda mediante la adición a las zonas deficientes de monóxido de carbono del sistema, de un estabilizador catalizador el cual es un compuesto de germanio (IV), un compuesto de metal alcalino, y sus mezclas. El compuesto de metal alcalino puede incluir acetato de litio.

50 La Patente Estadounidense No. 5.001.259 divulga metanol que 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 yoduro de alquilo como por ej., yoduro de metilo y acetato de alquilo como por ej., acetato de metilo en proporciones especificadas. La Solicitud de Patente No. 5.001.259 trata con el equilibrio que existe en el medio de reacción entre el yoduro de litio y el acetato de litio:  $\text{LiI} + \text{MeOAc} \leftrightarrow \text{LiOAc} + \text{MeI}$ . Con la disminución del contenido de agua el contenido de acetato de litio del medio de reacción aumenta, este efecto es más grande cuando el 12 % en peso de acetato de metilo está presente en comparación con 4 % en peso. La Solicitud de Patente No. 5.001.259 informa que se ha hallado que este equilibrio entre el yoduro de litio y el acetato de litio, el cual depende de la concentración del agua del medio de reacción, incidentalmente, no tiene efecto adverso sobre el comportamiento del sistema catalizador. Este equilibrio permite el incremento de la concentración de yoduro de litio del medio de reacción al agregar, si se desea, acetato de litio u otras sales de litio. Debido a este equilibrio, se puede distinguir el efecto del yoduro de litio del que tiene el acetato de litio sobre el índice de reacción, y es posible que tanto el yoduro de litio como

el acetato de litio aumenten el índice de reacción, especialmente, con soluciones catalizadoras con baja concentración de agua. El agregado de, o bien acetato de litio, o yoduro de litio permite obtener, finalmente, la misma mezcla de equilibrio de ambas sales en la solución.

5 La Patente Estadounidense No. 8.168.822 divulga un procedimiento de producción de ácido acético que incluye: (a) hacer reaccionar, de manera catalítica, metanol o un derivado reactivo del mismo con monóxido de carbono en presencia de un catalizador metálico del grupo VIII homogéneo y un promotor de yoduro de metilo en un recipiente del reactor en una mezcla de reacción líquida que incluye ácido acético, agua, acetato de metilo, yoduro de metilo y catalizador homogéneo, el recipiente del reactor se opera a una presión del reactor; (b) extraer la mezcla de reacción del recipiente de reacción y alimentar la mezcla de reacción extraída junto con monóxido de carbono adicional a un  
10 recipiente predestilador / reactor post recipiente que se opera a una presión por debajo de la presión del recipiente del reactor; (c) ventilar las boquillas en el recipiente predestilador, consumir, de manera concurrente, acetato de metilo en el recipiente predestilador / reactor post recipiente. El estabilizador de sal de yoduro / los copromotores pueden estar en la forma de una sal soluble de un metal alcalino o metal alcalinotérreo o una sal de amonio cuaternario o fosfonio, y en particular, yoduro de litio, acetato de litio, o sus mezclas.

15 En condiciones anhidras, la Patente Estadounidense No. 4.302.432 divulga un procedimiento para la preparación de yoduro de hidrógeno, yoduro de litio y yoduro de metilo mediante la reacción de hidrógeno y yoduro en un solvente no alcohólico mediante el uso de un catalizador de rodio homogéneo. El yoduro de litio y/o el yoduro de metilo se obtienen mediante la inclusión de acetato de litio y/o acetato de metilo en el medio de reacción.

20 En vista de lo anterior, existe la necesidad de un medio de reacción mejorado de producción de ácido acético con rendimientos aceptables en el comercio y con baja formación de productos secundarios.

### Sumario de la invención

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilar una corriente de alimentación de reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus  
25 mezclas en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción; introducir un compuesto de litio en el reactor; y mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso, por ej., desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción desde 0,1 hasta 1,3 % en peso, por ej., desde 0,1 hasta 1 % en peso, o desde 0,2 hasta 0,8 % en peso, en donde la concentración del catalizador de rodio en el medio de reacción se mantiene desde 300 hasta 3000 ppm en peso, como rodio, la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, y la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene desde 0,6 hasta 4,1  
30 % en peso. El compuesto de litio se puede seleccionar del grupo que consiste en acetatos de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxidos de litio y sus mezclas.

El medio de reacción puede comprender yoduro de metilo, y en una realización, la concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene desde 4 hasta 13,9 % en peso, preferiblemente desde 4 hasta 13 % en peso. El  
35 medio de reacción puede comprender una sal de yoduro, como por ej., yoduro de litio, y en una realización, la concentración de sal de yoduro en el medio de reacción se mantiene desde 2 hasta 20 % en peso, preferiblemente desde 8 hasta 14 % en peso. La relación de peso de la sal de yoduro y el compuesto de litio es mayor que o igual a 5:1. Además, la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción es mayor que o igual a la concentración de acetato de litio. La reacción se lleva a cabo mientras se mantiene una presión parcial del monóxido de carbono desde 40 0,2 hasta 3,0 MPa y una presión parcial de hidrógeno inferior que o igual a 4,0 kPa en el reactor. Además, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura desde 150 °C hasta 250 °C y a una presión desde 1,5 hasta 4,0 MPa.

En otra realización, en el medio de reacción, la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 800 hasta 3000 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,1 hasta 3,1 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 1,8 hasta  
45 3,9 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,1 hasta 1 % en peso.

En otra realización, en el medio de reacción, la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,35 hasta 0,55 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 900 hasta 1500 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,5 hasta 2,8 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 2 hasta 3,5 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,2 hasta 0,8 % en peso.

50 En otra realización, el índice de producción de ácido acético es desde 10 ml/l.h hasta 40 mol/l.h y en donde, en el medio de reacción, la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,3 hasta 0,55 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 800 hasta 3000 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,1 hasta 3,1 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 1,8 hasta 3,5 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,1 hasta 1 % en peso.

55 En otra realización, el índice de producción de ácido acético es desde 15 ml/l.h hasta 35 mol/l.h y en donde, en el medio de reacción, la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,35 hasta 0,55 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 900 hasta 1500 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,5 hasta 2,8 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 2 hasta 3,5 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,2 hasta 0,8 % en peso.

En una realización más, la presente invención está dirigida al procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilar una corriente de alimentación de reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus mezclas, en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción, en donde la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso; introducir un compuesto de litio en el reactor; mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso; ventilar una corriente gaseosa desde el reactor, en donde la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior que o igual a 1 % en peso; y recuperar ácido acético desde el medio de reacción. En una realización, la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad desde 0,001 hasta 1 % en peso. La concentración del catalizador de rodio en el medio de reacción se puede mantener desde 300 hasta 3000 ppm en peso, como rodio, la concentración de agua en el medio de reacción se puede mantener desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, y la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se puede mantener desde 0,6 hasta 4,1 % en peso. Esta realización extra también puede comprender el lavado de la corriente gaseosa para eliminar yoduro de hidrógeno de una corriente de purga.

#### Breve descripción de los dibujos

- 15 La presente invención se entenderá mejor en vista de las figuras no limitantes adjuntas, en donde:
- La figura 1 es un dibujo esquemático de un procedimiento para la producción de ácido acético de acuerdo con una realización de la presente invención.
- La figura 2 es un gráfico del efecto promotor del acetato de litio sobre la constante del índice de adición oxidativa de yoduro de metilo basado en la concentración de yoduro de metilo.
- 20 La figura 3 es un gráfico del efecto promotor del acetato de litio sobre la constante del índice de adición oxidativa de yoduro de metilo basado en la concentración de acetato de litio dihidrato.
- La figura 4 es un gráfico que compara el efecto promotor de varios promotores sobre la constante del índice de adición oxidativa de yoduro de metilo basado en la concentración del promotor.

#### Descripción detallada de la invención

25 Al principio, se debe observar que en el desarrollo de cualquier realización real de este tipo, se deben realizar numerosas decisiones específicas de la implementación para obtener los objetivos específicos del desarrollador, como por ej., el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y con la empresa, lo cual variará de una implementación a otra. Además, los procedimientos que se divulgan en la presente pueden comprender componentes que no sean los que se mencionan o a los que se hace referencia específicamente, ya que es evidente para cualquiera que tenga una capacitación promedio o razonable en la técnica.

30 En el sumario y en esta descripción detallada, se debe entender que un intervalo de concentración que se menciona o se describe como útil, adecuado o similar, tiene la intención de que cualquiera y cada una de las concentraciones dentro del intervalo, que incluye los puntos finales, debe considerarse como que ha sido establecida. Por ejemplo, un intervalo «desde 1 hasta 10» debe leerse como que indica cada número posible a lo largo de la continuidad entre 1 y 10. De este modo, incluso si los puntos de datos dentro del intervalo, o incluso si no hay puntos de datos dentro del intervalo, se identifican explícitamente o se refieren solo a unos pocos puntos de datos específicos, debe entenderse que los inventores aprecian y entienden que cualquiera y todos los puntos de datos dentro del intervalo se deben considerar que han sido especificados, y que los inventores tenían conocimiento del intervalo completo y de todos los puntos dentro del intervalo.

40 A lo largo de toda la memoria descriptiva, que incluye las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados que se indican a menos que se especifique lo contrario.

45 Como se utiliza en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones «cerca» incluye «en». El término «y/o» se refiere tanto a la «y» inclusiva como a la «o» exclusiva, y se utiliza en la presente por brevedad. Por ejemplo, una mezcla que comprende ácido acético y/o acetato de metilo puede comprender ácido acético solo, acetato de metilo solo, o ambos ácido acético y acetato de metilo.

Todos los porcentajes se expresan en por ciento en peso (% en peso), basado en el peso total de la corriente o composición particular presente, a menos que se indique lo contrario. La temperatura ambiente es de 25 °C y la presión atmosférica es de 101,325 kPa, a menos que se indique lo contrario.

A los fines de la presente memoria:

- 50 ácido acético se puede abreviar como «AcOH»,  
 acetaldehído se puede abreviar como «AcH»,  
 acetato de metilo se puede abreviar como «MeAc»;  
 metanol se puede abreviar como «MeOH»;  
 yoduro de metilo se puede abreviar como «MeI»;  
 yoduro de hidrógeno se puede abreviar como «HI».  
 55 monóxido de carbono se puede abreviar como «CO» y  
 dimetil éter se puede abreviar como «DME».

5 HI se refiere a yoduro de hidrógeno molecular o ácido yodhídrico disociado, cuando al menos parcialmente ionizado en un medio polar, típicamente un medio que comprende al menos algo de agua. A menos que se especifique lo contrario, a los dos se hace referencia de manera intercambiable. A menos que se especifique lo contrario, la concentración de HI se determina mediante la titulación de base-ácido con el uso de un punto final de una valoración potenciométrica. En particular, la concentración de HI se determina mediante la titulación con una solución de acetato de litio estándar hasta un punto final de la valoración potenciométrica. Se debe entender que a los fines de la presente, la concentración de HI no se determina mediante la sustracción de una concentración de yoduro que se presume está asociada con una medición de los metales de corrosión y otros cationes no-H<sup>+</sup> del yoduro iónico total presentes en una muestra.

10 Se debe entender que la concentración de HI no se refiere a la concentración del ion de yoduro. La concentración de HI se refiere específicamente a la concentración de HI como se determina mediante la titulación potenciométrica.

15 Este método de sustracción es un método no confiable e impreciso para determinar concentraciones de HI relativamente más bajas (es decir, menos que o igual a aproximadamente 5 por ciento en peso), debido al hecho de que se presume que todos los cationes no-H<sup>+</sup> (como por ej., cationes de Fe, Ni, Cr, Mo) están asociados con el anión de yoduro, exclusivamente. En realidad, una parte significativa de los cationes metálicos en este procedimiento puede estar asociada con el anión de acetato. Además, muchos de estos cationes metálicos tienen múltiples estados de valencia, lo cual agrega aún más falta de fiabilidad a la presunción sobre la cantidad de anión de yoduro, la cual podría estar asociada con estos metales. Finalmente, este método da lugar a una determinación poco fiable de la concentración de HI real, especialmente en vista de la capacidad de realizar una titulación simple directamente representativa de la concentración de HI.

20 A los fines de la presente, un «producto de cabeza» o «destilado» de una columna de destilación se refiere a, al menos, una de las fracciones condensables de inferior punto de ebullición, que existe en o cerca de la parte superior (por ej., próxima a la parte superior) de la columna de destilación, y/o la forma condensada de esta corriente o composición. Obviamente, todas las fracciones son finalmente condensables, incluso a los fines de la presente, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el procedimiento como lo entiende un experto en la técnica. Los ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir nitrógeno, hidrógeno, y similares. De igual modo, una corriente de cabeza se puede tomar justo por debajo de la salida extrema superior de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción de punto de ebullición más bajo es una corriente no condensable, o representa una corriente de minimis, como lo entendería un experto en la técnica.

30 Los «fondos» o el «residuo» de una columna de destilación se refiere a una o más de las fracciones de punto de ebullición más alto que salen o están cerca del fondo de la columna de destilación, a la que también se hace referencia en la presente como que fluye desde el colector de fondo de la columna. Debe entenderse que un residuo se puede tomar desde arriba de la salida del residuo de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción de residuo que produce la columna es una sal, un alquitrán no utilizable, un desecho sólido, o una corriente de minimis, como bien lo entendería un experto en la técnica.

35 A los fines de la presente, las columnas de destilación comprenden una zona de destilación y una zona colectora de fondo. La zona de destilación incluye todo lo que está por encima de la zona colectora de fondo, es decir entre la zona colectora de fondo y la parte superior de la columna. A los fines de la presente, la zona colectora de fondo se refiere a la parte inferior de la columna de destilación en la cual está presente un depósito líquido de los componentes de punto de ebullición más alto (por ej., el fondo de una columna de destilación) desde la cual fluye la corriente de residuos o el residuo que sale de la columna. La zona colectora de fondo puede incluir intercambiadores de calor, equipos de control, y similares.

40 Se debe entender que el término «pasajes», los términos «trayectorias de flujo», «conductos de flujo» y similares, con relación a los componentes internos de una columna de destilación se utilizan de manera intercambiable para referirse a los orificios, tubos, canales, hendiduras, drenajes, y similares, los cuales están dispuestos a través y/o los cuales proporcionan una trayectoria para que el líquido y/o el vapor se muevan desde un lado del componente interno hacia el otro lado del componente interno. Los ejemplos de pasajes que están dispuestos a través de una estructura como por ej., un distribuidor de líquido de una columna de destilación incluyen orificios de drenaje, tubos de drenaje, hendiduras de drenajes, y similares, los cuales permiten que un líquido fluya a través de la estructura desde un lateral a otro.

45 El tiempo de residencia promedio se define como la suma total de retención de volumen líquido para una fase dada dentro de una zona de destilación que está dividida por el caudal promedio de esa fase a través de la zona de destilación. El volumen de retención para una fase dada puede incluir el volumen del líquido que está contenido en los diversos componentes internos de la columna que incluye colectores, distribuidores, y similares, como así también el líquido contenido en las bandejas, dentro de los vertederos, y/o dentro de las secciones del lecho empacado aleatorias o estructuradas.

#### Introducción del compuesto de litio

50 La presente invención se refiere, en general, a la introducción de un compuesto de litio en el reactor para mantener los niveles bajos de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. De manera ventajosa, cantidades inferiores de yoduro de hidrógeno reducen la cantidad de yoduro de hidrógeno a lo largo del sistema incluso la corriente gaseosa desde el reactor. Además, la introducción del compuesto de litio ayuda a estabilizar el catalizador de rodio, y, de este modo, se puede utilizar menos yoduro de metilo en el medio de reacción en el procedimiento para obtener la actividad

5 adecuada. Sin introducir el compuesto de litio, sería necesario rodio adicional cuando disminuye la concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción. De este modo, en una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilar una corriente de alimentación de reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus mezclas, en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción, introducir un compuesto de litio en el reactor; y mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción desde 0,1 hasta 1,3 % en peso, en donde la concentración del catalizador de rodio en el medio de reacción se mantiene desde 300 hasta 3000 ppm en peso, como rodio, la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, y la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene desde 0,6 hasta 4,1 % en peso. Las siguientes cantidades se basan en el peso total del medio de reacción del reactor de carbonilación primaria.

15 El compuesto de litio que se introduce en el reactor se selecciona del grupo que consiste en acetato de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxido de litio, otras sales de litio orgánicas, y sus mezclas. En una realización, el compuesto de litio es soluble en la mezcla de reacción. En una realización, se puede utilizar acetato de litio dihidrato como la fuente del compuesto de litio. El tipo de compuesto de litio puede variar en la medida en que la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantenga en una cantidad desde 0,3 hasta 0,7 % en peso.

El acetato de litio reacciona con el yoduro de hidrógeno mediante la siguiente reacción de equilibrio para formar yoduro de litio y ácido acético:



Se cree que el acetato de litio proporciona un control mejorado de la concentración de yoduro de hidrógeno con relación a otros acetatos, como por ej., acetato de metilo, presentes en el medio de reacción. Sin quedar atados a la teoría, el acetato de litio es una base de conjugado de ácido acético y, de este modo, es reactivo hacia el yoduro de hidrógeno mediante una reacción de base-ácido. Se cree que esta propiedad da lugar a un equilibrio de la reacción (I), lo cual favorece a los productos de reacción sobre y por encima del que se produce mediante el correspondiente equilibrio de acetato de metilo y yoduro de hidrógeno. Este equilibrio mejorado se ve favorecido por las concentraciones de agua inferior que o igual a 4,1 % en peso en el medio de reacción. Además, la volatilidad relativamente baja del acetato de litio en comparación con el acetato de metilo permite que el acetato de litio permanezca en el medio de reacción, salvo por las pérdidas de volatilidad y las pequeñas cantidades de arrastre dentro del producto bruto de vapor. En contraste, la volatilidad relativamente alta del acetato de metilo permite que el material destile dentro del tren de depuración, lo que da un acetato de metilo más difícil de controlar. El acetato de litio es mucho más fácil de mantener y controlar en el procedimiento a concentraciones consistentes bajas de yoduro de hidrógeno. En consecuencia, una cantidad relativamente pequeña de acetato de litio se puede emplear con relación a la cantidad de acetato de metilo necesaria para controlar las concentraciones de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. Además, se ha descubierto que el acetato de litio es, al menos, tres veces más efectivo que el acetato de metilo en promocionar la adición oxidativa del yoduro de metilo al complejo de rodio [I].

Además, sin quedar atado a la teoría, el acetato de litio es, al menos, tres veces más efectivo que el acetato de metilo en promocionar la adición oxidativa del yoduro de metilo al complejo de rodio [I].

40 De manera ventajosa, el mantenimiento de una concentración cierta de acetato de litio ayuda a mantener concentraciones más bajas de yoduro de hidrógeno lo cual, además, disminuye la reacción de derivación del gas de agua indeseable. De este modo, al mantener una concentración de acetato de litio desde 0,3 hasta 0,7 % en peso proporciona beneficios considerables para reducir la reacción de derivación del gas de agua. Además, al suprimir la reacción de derivación del gas de agua, la adición del compuesto de litio, junto con el control de la cantidad de yoduro de hidrógeno, ayuda a reducir la corrosión en el reactor y en el depósito de evaporación instantánea.

45 Además, de suprimir la reacción de derivación del gas de agua, el mantenimiento de la concentración de acetato de litio, junto con el control de la cantidad de yoduro de hidrógeno, ayuda a reducir la corrosión en el reactor y en el depósito de evaporación instantánea.

Los componentes del medio de reacción se mantienen, preferiblemente, dentro de los límites definidos para asegurar la producción suficiente de ácido acético. La reacción de carbonilación en estas condiciones alcanza, de manera ventajosa, una promoción de la reacción mientras que reduce los efectos de la corrosión del yoduro de hidrógeno.

50 En realizaciones, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene mayor que o igual al 0,3 % en peso, o mayor que o igual al 0,35 % en peso, o mayor que o igual al 0,4 % en peso, o mayor que o igual al 0,45 % en peso, o mayor que o igual al 0,5 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración del acetato de litio en el medio de reacción se mantiene inferior que o igual al 0,7 % en peso, o inferior que o igual al 0,65 % en peso, o inferior que o igual al 0,6 % en peso, o inferior que o igual al 0,55 % en peso. En una realización, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene desde 0,3 hasta 0,7 % en peso, por ej., desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, desde 0,35 hasta 0,6 % en peso, desde 0,35 hasta 0,55 % en peso, o desde 0,35 hasta 0,45 % en peso. Demasiado acetato de litio en el medio de reacción, por ej., superior al 0,7 % en peso, puede afectar, de manera adversa, a los otros componentes en el medio de reacción, lo que provoca una disminución de la productividad. Además, dado que el acetato de litio en forma de un sólido tiene una presión de vapor significativa, el acetato de litio puede ser volátil en un depósito de evaporación instantánea, y aumentar el acetato de litio en el medio de reacción por encima del 0,7 % en

peso puede originar la creación de litio en el sistema de depuración. Por el contrario, se ha hallado que cuando las concentraciones de acetato de litio caen por debajo del 0,3 % en peso, las concentraciones de yoduro de hidrógeno no están lo suficientemente controladas.

5 Para mantener el acetato de litio en dichas concentraciones, se puede agregar un compuesto de litio. El compuesto de litio se puede introducir de manera continua, intermitente o durante la puesta en marcha. Preferiblemente, el compuesto de litio se introduce de manera intermitente para reemplazar las pérdidas por arrastre. Como se estableció anteriormente, las pérdidas por arrastre son bajas debido a la baja volatilidad, de modo que la introducción de sal de litio puede ser en un ciclo largo.

10 En otras ubicaciones en el sistema de producción de ácido acético, concretamente las columnas de destilación, se puede controlar el yoduro de hidrógeno mediante otros compuestos como por ej., metanol y/o hidróxido de potasio. Sin embargo, estos controles para el yoduro de hidrógeno no están disponibles en el reactor porque el metanol que se introduce al reactor se convierte rápidamente en acetato de metilo y en ácido acético. De manera beneficiosa, como resultado del control de la concentración de acetato de litio, el yoduro de hidrógeno en el medio de reacción puede ser controlado en una cantidad desde 0,1 hasta 1,3 % en peso, por ej., desde 0,1 hasta 1 % en peso, o desde 0,2 hasta 15 0,8 % en peso. Se sabe que el yoduro de hidrógeno es más volátil cuando la concentración de agua es inferior que o igual al 4,1 % en peso, y al operar una reacción en condiciones bajas de agua, por ej., una concentración de agua desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, el yoduro de hidrógeno volátil puede estar presente en las corrientes gaseosas que se ventilan desde el reactor. La presente invención reduce, de manera ventajosa, el yoduro de hidrógeno y, de este modo, da lugar a menos yoduro de hidrógeno que se extrae del depósito de evaporación instantánea, como así también 20 menos hidrógeno en la corriente gaseosa. Si bien la corriente gaseosa del reactor se trata para recuperar los componentes orgánicos y yoduro, un incremento en la cantidad de yoduro de hidrógeno en las corrientes gaseosas aumenta la demanda del sistema de tratamiento. Típicamente, el sistema de tratamiento es un depurador, un purgador o un absorbente, como por ej., un absorbente por oscilación de presión. En una realización, la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior que o igual al 1 % en peso, por ej., inferior que o igual al 0,9 % en peso, inferior que o igual al 0,8 % en peso, inferior que o igual al 0,7 % en peso, inferior que o igual al 0,6 % en peso, inferior que o igual al 0,5 % en peso, y/o la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad superior que o igual al 0,001 %, por ej., mayor que o igual 0,005 % en peso, mayor que o igual al 0,01 % en peso, mayor que o igual al 0,05 % en peso, mayor que o igual al 0,1 % en peso. Además, para reducir el yoduro de hidrógeno es útil la introducción del compuesto de litio porque la corriente gaseosa tratada es devuelta al reactor y no es purgada por el sistema de tratamiento. De este modo, en una realización, se proporciona carbonilar una corriente de alimentación de reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus mezclas, en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción, en donde la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso; introducir un compuesto de litio en el reactor; mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 35 0,7 % en peso; ventilar una corriente gaseosa desde el reactor, en donde la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior que o igual a 1 % en peso; y recuperar ácido acético desde el medio de reacción.

Otros han determinado el contenido de yoduro de hidrógeno indirectamente por cálculo. La Publicación Estadounidense No. 2013/0310603, por ejemplo, indica que la concentración de ion de yoduro se puede calcular mediante la sustracción de la concentración del ion de yoduro que deriva de la forma de sal de yoduro (que incluye yoduros que derivan de los catalizadores y del yoduro metálico) de la concentración total del ion de yoduro (II-). Dichas técnicas de cálculo indirecto son, típicamente, imprecisas, lo que da lugar a una pobre indicación de concentración de yoduro de hidrógeno real, debido ampliamente a las imprecisiones de los métodos de medición iónica preexistentes. Además, esta técnica de cálculo indirecto no tiene en cuenta otras formas de yoduro porque se miden los cationes metálicos y se presume, de 45 manera incorrecta, que están completamente vinculados solo con los aniones de yoduro, mientras que, en realidad, los cationes metálicos pueden estar vinculados con otros aniones, como por ej., aniones de acetato y catalizadores. Por el contrario, la medición directa de la concentración de yoduro de hidrógeno, como se describe en la presente, refleja, de manera ventajosa, la concentración de yoduro de hidrógeno real en el sistema, y puede dar lugar a una precisión tan baja como de 0,01 %.

50 El uso de esta medición directa proporciona una medición más precisa del yoduro de hidrógeno. Como tal, la concentración de acetato de litio puede ser mantenida y/o controlada de manera eficaz. Por ejemplo, cuando la concentración de yoduro de hidrógeno excede un umbral determinado, por ejemplo, una concentración de 1,3 % en peso, la concentración de acetato de litio se puede incrementar en el reactor mediante uno de los métodos antes mencionados que se describen en la presente. En algunas realizaciones, la parte que se extrae del reactor se puede medir para determinar la concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. De este modo, en una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilar una corriente de alimentación del reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus mezclas en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción, extraer una parte del medio de reacción del reactor, medir la concentración de yoduro de hidrógeno de la porción que se extrajo del medio de reacción, introducir un compuesto de litio en el reactor en respuesta a la concentración de yoduro de hidrógeno medido, separar la parte que se extrajo del medio de reacción en un depósito de evaporación instantánea para formar un reciclado de líquido y una corriente de producto de vapor, recuperar ácido acético del medio de reacción. 60

Medio de reacción

- De acuerdo con la presente invención, los componentes del medio de reacción también pueden ser mantenidos dentro de cierta concentración para obtener índices de producción factibles en el comercio, cuando la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene desde 0,3 hasta 0,7 % en peso, por ej., desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, desde 0,35 hasta 0,6 % en peso, desde 0,35 hasta 0,55 % en peso, o desde 0,35 hasta 0,45 % en peso.
- En una realización, la reacción de carbonilación se lleva a cabo en condiciones hídricas para evitar condiciones anhidras. Más preferiblemente, la reacción de carbonilación se lleva a cabo en condiciones acuosas bajas. Como se describe en la Patente Estadounidense No. 5.001.259, una disminución de agua reduce la energía necesaria para recuperar ácido acético del medio de reacción. En una realización, la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene en una cantidad desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, por ej., desde 0,1 hasta 3,1 % en peso, o desde 0,5 hasta 2,8 % en peso. Las concentraciones de agua por encima del 4,1 % en peso, en particular en el medio de reacción, tienden a disociar el yoduro de hidrógeno en iones con baja volatilidad. Por el contrario, cuando la concentración de agua es inferior que o igual al 4,1 % en peso, el yoduro de hidrógeno queda, predominantemente, un gas molecular que tiene una volatilidad relativamente alta.
- De este modo, el control de la concentración de yoduro de hidrógeno en condiciones acuosas bajas, por ej., desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, proporciona un beneficio directo para evitar que el yoduro de hidrógeno pase al tren de depuración y surjan posteriores problemas vinculados con la corrosión. De manera ventajosa, la presente invención obtiene yoduro de hidrógeno bajo al mantener concentraciones de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso, por ej., desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, desde 0,35 hasta 0,6 % en peso, desde 0,35 hasta 0,55 % en peso, o desde 0,35 hasta 0,45 % en peso.
- En una realización, el medio de reacción contiene una concentración del catalizador de rodio en una cantidad desde 300 hasta 3000 ppm en peso, por ej., desde 400 hasta 3000 ppm en peso, o desde 500 hasta 1500 ppm en peso. En general, la cantidad de catalizador de rodio en el medio de reacción debe ser estable a lo largo del tiempo de vida para evitar la pérdida de catalizador de rodio por precipitación o arrastre dentro del producto de ácido acético. Esto evita adicionar catalizador de rodio en exceso. Además, para evitar el exceso de costos debido al precio del rodio, es más eficiente operar la reacción a concentraciones de rodio inferiores que o iguales a 1500 ppm en peso, por ej., inferior que o igual a 1250 ppm en peso, inferior que o igual a 1000 ppm en peso, inferior que o igual a 900 ppm en peso.
- En una realización, la concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene para que sea desde 4 hasta 13,9 % en peso, por ej., desde 4 hasta 13 % en peso, desde 4,1 hasta 12 % en peso, desde 4,1 hasta 11 % en peso, o desde 4,2 hasta 10 % en peso. Debido a que el yoduro de metilo y el acetato de litio existen en equilibrio con el acetato de metilo y el yoduro de litio, es deseable mantener una concentración de acetato de litio desde 0,3 % en peso hasta 0,7 % en peso a fin de mantener la concentración de yoduro de metilo con las concentraciones operativas preferidas. Además, el uso de acetato de litio en una cantidad mayor que o igual a 0,3 % en peso puede reducir, de manera ventajosa, la cantidad de yoduro de metilo en el medio de reacción. De este modo, menos yoduro de metilo debe ser recuperado del vapor en el depósito de evaporación instantánea lo que puede provocar el desbloqueo de las columnas de destilación. En una realización, el vapor en el depósito de evaporación instantánea comprende yoduro de metilo en una cantidad desde 24 hasta menos que o igual al 36 % en peso.
- En una realización, la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene en una cantidad desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, por ej., desde 0,1 hasta 3,1 % en peso, o desde 2 hasta 2,8 % en peso. Dado que el yoduro de metilo y el acetato de litio existen en equilibrio con el acetato de metilo y el yoduro de litio, es deseable mantener una concentración de acetato de litio desde 0,3 % en peso hasta 0,7 % en peso a fin de mantener la concentración de yoduro de metilo dentro de las concentraciones operativas preferidas.
- La concentración de sal de yoduro, por ej., yoduro de litio, en el medio de reacción no está particularmente limitada, pero en general, están presentes mayores cantidades de sal de yoduro que de acetato de metilo y yoduro de metilo. A los fines de la presente invención, la sal de yoduro, y de este modo, las concentraciones de sal de yoduro, no incluyen yoduro de hidrógeno. En una realización, la sal de yoduro, por ej., yoduro de litio se puede mantener en cantidades desde 2 hasta 20 % en peso, por ej., desde 8 hasta 14 % en peso. En comparación con las cargas relativamente bajas de acetato de litio, la relación de peso de la sal de yoduro y el acetato de litio es mayor que o igual a 5:1, por ej., mayor que o igual a 10:1, desde 5:1 hasta 25:1, desde 10:1 hasta 25:1.
- Además del catalizador de rodio y los promotores, el medio de reacción comprende ácido acético, lo cual puede funcionar como disolvente. La concentración de ácido acético en el medio de reacción es, en general, en cantidades mayores que o iguales a 30 % en peso, por ej., mayor que o igual al 40 % en peso o mayor que o igual a 50 % en peso.
- Las concentraciones de metanol en el medio de reacción son, en general, bajas porque el metanol se convierte fácilmente en yoduro de metilo y acetato de metilo en condiciones de reacción continuas. De este modo, el agregado es improbable que proporcione un control adecuado para las concentraciones de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. En una realización, la concentración de metanol en el medio de reacción puede ser inferior que o igual a 1 % en peso, por ej., inferior que o igual al 0,5 % en peso o inferior que o igual a 0,2 % en peso.

Etapa de reacción

El sistema de reacción y recuperación de ácido acético ilustrativo 100 se muestra en la figura 1. Como se muestra, la corriente de alimentación que contiene metanol 101 y la corriente de alimentación que contiene monóxido de carbono 102 están dirigidas al reactor de carbonilación de fase líquida 105, en el cual la reacción de carbonilación ocurre para formar ácido acético.

La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede comprender, al menos, un componente que se selecciona del grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo. La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede derivar en parte de una alimentación fresca o se puede reciclar desde el sistema. Al menos algo del metanol y/o su derivado reactivo se convertirá, y por lo tanto estará presente como acetato de metilo en el medio líquido por esterificación con ácido acético.

Las temperaturas típicas de reacción para la carbonilación pueden ser desde 150 hasta 250 °C, siendo el intervalo de temperatura de 180 hasta 225 °C un intervalo preferido. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente pero es típicamente desde 0,2 hasta 3,0 MPa, por ej., desde 0,3 hasta 1,0 MPa. Para mantener la actividad catalizadora, la presión parcial del hidrógeno en el reactor puede ser desde 5,1 hasta 202,6 kPa, por ej., desde 101,3 hasta 192,5 kPa. No obstante, estas presiones parciales del hidrógeno más altas tienden a incrementar las impurezas / formación del producto secundario. En algunas realizaciones, la presente invención puede ser operada con una presión parcial de hidrógeno más baja, inferior que o igual a 5,1 kPa, por ej., inferior que o igual a 4,1 kPa, inferior que o igual a 3,0 kPa, o inferior que o igual a 2,0 kPa. La presión parcial de hidrógeno más baja se puede utilizar para reducir las impurezas / formación del producto secundario, pero es evitada debido al impacto sobre la actividad catalizadora. De manera ventajosa, la presente invención se puede operar a una presión parcial de hidrógeno más baja porque la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene desde 0,3 hasta 0,7 % en peso. En una realización, se proporciona un procedimiento para carbonilar una corriente de alimentación de reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus mezclas, en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción, en donde el reactor tiene una presión parcial de hidrógeno inferior que o igual a 5,1 kPa, introducir un compuesto de litio en el reactor, y mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso, en donde la concentración del catalizador de rodio en el medio de reacción se mantiene desde 300 hasta 3000 ppm en peso, como rodio, la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, y la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene desde 0,6 hasta 4,1 % en peso.

Debido a la presión parcial de los productos secundarios y la presión del vapor de los líquidos contenidos, la presión del reactor total puede oscilar desde 1,5 hasta 4,1 MPa. El índice de producción del ácido acético puede ser desde 5 hasta 50 mol/l·h, por ej., desde 10 hasta 40 mol/l·h, y preferiblemente desde 15 hasta 35 mol/l·h. La actividad catalizadora alta, como se determina por el índice de producción, se puede obtener mediante el mantenimiento de una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso. En una realización, el mantenimiento de una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso es mayor que o igual a 10 mol/l·h, por ej., mayor que o igual a 15 mol/l·h, o mayor que o igual a 20 mol/l·h.

En una realización, el índice de producción de ácido acético es de 10 mol/l·h hasta 40 mol/l·h y en donde en el medio de reacción la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 800 hasta 3000 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,1 hasta 3,1 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 1,8 hasta 3,9 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,1 hasta 1 % en peso.

En una realización, el índice de producción de ácido acético es de 15 mol/l·h hasta 35 mol/l·h y en donde en el medio de reacción la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,35 hasta 0,55 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 900 hasta 1500 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,5 hasta 2,8 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 2 hasta 3,5 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,2 hasta 0,8 % en peso.

El reactor de carbonilación 105 es preferiblemente, o bien un recipiente agitado mecánicamente, un recipiente con un mezclado de vaciado o alrededor de la bomba, o un recipiente del tipo columna de burbuja, con o sin un agitador, dentro del cual se mantienen el líquido de reacción o los contenidos de pasta acuosa, preferiblemente de manera automática, un nivel predeterminado, el cual queda, preferiblemente y sustancialmente constante durante la operación normal. Dentro del reactor de carbonilación 105, el metanol fresco, el monóxido de carbono y suficiente agua se introducen, de manera continua, según sea necesario para mantener las concentraciones adecuadas en el medio de reacción.

A los fines de la presente invención, el catalizador metálico es un catalizador de rodio. El catalizador de rodio se puede agregar en cualquier forma adecuada de modo que el rodio está en la solución catalizadora como una mezcla de equilibrio que incluye  $[Rh(CO)_2I_2]$ -anión, como es bien conocido en la técnica. Las sales de yoduros que se mantienen, opcionalmente, en las mezclas de reacción de los procedimientos que se describen en la presente, pueden estar en la forma una sal soluble de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, amonio cuaternario, sal de fosfonio o sus mezclas. En ciertas realizaciones, el copromotor catalizador es yoduro de litio, acetato de litio, o sus mezclas. El copromotor de sal se puede adicionar como sal no de yoduro que generará una sal de yoduro. El estabilizador catalizador de yoduro se puede introducir directamente en el sistema de reacción. De manera alternativa, la sal de yoduro puede ser

5 generada *in situ* dado que en las condiciones operativas del sistema de reacción, un amplio intervalo de precursores de sal no de yoduro reaccionará con yoduro de metilo o ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar el correspondiente estabilizador copromotor de sal de yoduro. Para conocer detalles adicionales con respecto a la catálisis de rodio y a la generación de sal de yoduro, ver las Patentes Estadounidenses Nos. 5.001.259; 5.026.908; 5.144.068, 7.005.541.

10 El promotor catalizador que contiene halógeno del sistema catalizador consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. De este modo, se puede utilizar alquilo, arilo, y alquilo sustituido o haluros de arilo. Preferiblemente, el promotor catalizador que contiene halógeno está presente en la forma de un haluro de alquilo. Incluso más preferiblemente, el promotor catalizador que contiene halógeno está presente en la forma de un haluro de alquilo en el cual el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol de la alimentación, el cual está siendo carbonilado. De este modo, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor haluro puede incluir haluro de metilo, y más preferiblemente yoduro de metilo.

15 En algunas realizaciones, los índices de reacción deseados se obtienen incluso a concentraciones de agua bajas al mantener en el medio de reacción un éster del ácido carboxílico deseado y un alcohol, convenientemente el alcohol que se utiliza en la carbonilación, y un ion de yoduro adicional que está sobre y por encima del ion de yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Un éster deseado es el acetato de metilo. El ion de yoduro adicional es, convenientemente, una sal de yoduro, siendo el yoduro de litio (LiI) el preferido. Se ha hallado, como se describe en la Patente Estadounidense No. 5.001.259, que a concentraciones de agua bajas, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de velocidad solo cuando las concentraciones relativamente altas de estos componentes están presentes, y que la promoción es más alta cuando ambos de estos componentes están presentes de manera simultánea.

20 La reacción de carbonilación de metanol al producto de ácido acético se puede llevar a cabo poniendo en contacto la alimentación de metanol con monóxido de carbono que se burbujea a través de un medio de reacción disolvente de ácido acético que contiene catalizador de rodio, el promotor de yoduro de metilo, acetato de metilo y sal de yoduro soluble adicional, en condiciones de temperatura y presión adecuadas para formar el producto de carbonilación. Se reconocerá, en general, que es la concentración de ion de yoduro en el sistema catalizador la que es importante y no el catión vinculado con el yoduro, y que a una concentración molar dada de yoduro, la naturaleza del catión no es tan significativa como el efecto de la concentración de yoduro. Cualquier sal de yoduro metálica, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, y otros cationes, como por ej., los que se basan en compuestos de amina o fosfina (opcionalmente, cationes terciarios o cuaternarios), se pueden mantener en el medio de reacción siempre que la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado del yoduro. Cuando el yoduro es una sal metálica, preferiblemente es una sal de yoduro de un componente del grupo que consiste en los metales del grupo IA y del grupo IIA de la tabla periódica como se establece en «Handbook of Chemistry and Physics» publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83ª edición). En particular, los yoduros de metal alcalino son útiles, siendo el yoduro de litio particularmente adecuado.

35 En una realización ejemplar, en el medio de reacción, la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 800 hasta 3000 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,1 hasta 3,1 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 1,8 hasta 3,9 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,1 hasta 1 % en peso. El medio de reacción puede comprender, además, yoduro de metilo en una cantidad desde 4 hasta 13,9 % en peso y sal de yoduro en una cantidad desde 2 hasta 20 % en peso.

40 En otra realización ejemplar, en el medio de reacción, la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,35 hasta 0,55 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 900 hasta 1500 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,5 hasta 2,8 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 2 hasta 3,5 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,2 hasta 0,8 % en peso en el medio de reacción. El medio de reacción puede comprender, además, yoduro de metilo en una cantidad desde 4 hasta 13,9 % en peso y sal de yoduro en una cantidad desde 2 hasta 20 % en peso.

45 El medio de reacción puede contener, además, impurezas que deben ser controladas para evitar la formación de productos secundarios. Una impureza en el medio de reacción puede ser yoduro de etilo, el cual es difícil de separar del ácido acético. El solicitante ha descubierto, además, que la formación de yoduro de etilo puede verse afectada por numerosas variables, que incluyen la concentración de acetaldehído, acetato de etilo, acetato de metilo y yoduro de metilo, en el medio de reacción. Además, se ha encontrado que el contenido de etanol en la fuente de metanol, la presión parcial del hidrógeno y el contenido de hidrógeno en la fuente de monóxido de carbono afectan la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción y, en consecuencia, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético final.

50 En realizaciones, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede ser mantenida por debajo de 250 ppm en peso al mantener la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción inferior que o igual a 750 ppm en peso sin quitar el ácido propiónico del producto de ácido acético.

55 En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción y el ácido propiónico en el producto de ácido acético puede estar presente en una relación de peso desde 3:1 hasta 1:2. En realizaciones, la concentración de acetaldehído:yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene en una relación de peso desde 2:1 hasta 20:1.

En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se puede mantener mediante el control, al menos, de una de, la presión parcial de hidrógeno, la concentración de acetato de metilo, la concentración de yoduro de metilo y/o la concentración de acetaldehído en el medio de reacción.

- 5 En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene / controla para que sea inferior que o igual a 750 ppm en peso, o por ej., inferior que o igual a 650 ppm en peso, o inferior que o igual a 550 ppm en peso, o inferior que o igual a 450 ppm en peso, o inferior que o igual a 350 ppm en peso. En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene / controla para que sea mayor que o igual a 1 ppm en peso, o por ej., 5 ppm en peso, o 10 ppm en peso, o 20 ppm en peso, o 25 ppm en peso, e inferior que o igual a 650 ppm en peso, o por ej., 550 ppm en peso, o 450 ppm en peso o 350 ppm en peso.
- 10 En realizaciones, la relación de peso de yoduro de etilo en el medio de reacción y el ácido propiónico en el producto de ácido acético puede oscilar desde 3:1 hasta 1:2, o por ej., desde 5:2 hasta 1:2 o desde 2:1 hasta 1:2 o desde 3:2 hasta 1:2.
- En realizaciones, la relación de peso de acetaldehído y yoduro de etilo en el medio de reacción puede oscilar desde 20:1 hasta 2:1, o por ej., desde 15:1 hasta 2:1, o desde 9:1 hasta 2:1.
- 15 En un procedimiento de carbonilación típico, el monóxido de carbono es introducido, de manera continua, en el reactor de carbonilación, convenientemente por debajo del agitador, el cual puede ser utilizado para agitar los contenidos. La alimentación gaseosa se dispersa preferiblemente, y de manera minuciosa a través del líquido de reacción mediante este medio de agitación. La corriente de purga gaseosa 106 está convenientemente ventilada desde el reactor 105 para la creación de productos secundarios gaseosos y para mantener una presión parcial del monóxido de carbono
- 20 establecida a una presión del reactor dada. En una realización, la corriente de purga gaseosa 106 contiene bajas cantidades de yoduro de hidrógeno, inferiores que o iguales a 1 % en peso, por ej., inferior que o igual a 0,9 % en peso, inferior que o igual a 0,8 % en peso, inferior que o igual al 0,7 % en peso, inferior que o igual a 0,6 % en peso, inferior que o igual al 0,5 % en peso, y/o la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad mayor que o igual a 0,001 % en peso, por ej., mayor que o igual a 0,005 % en peso, mayor que o igual a 0,01 % en peso,
- 25 mayor que o igual a 0,05 % en peso, mayor que o igual a 0,1 % en peso. Como se estableció anteriormente, el yoduro de hidrógeno en exceso de estas cantidades puede incrementar el servicio sobre el sistema de tratamiento, por ej., purgador, depurador o absorbente, para evitar que el yoduro de hidrógeno se purgue. La temperatura del reactor se puede controlar, y la alimentación de monóxido de carbono es introducida a una velocidad suficiente como para mantener la presión del reactor total deseada. La corriente 113 que comprende el medio de reacción líquido sale del reactor 105.
- 30 El sistema de producción de ácido acético incluye, preferiblemente, el sistema de separación 108 que se emplea para recuperar el ácido acético y reciclar el catalizador de rodio, el yoduro de metilo, el acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del procedimiento. Una o más de las corrientes de reciclado se pueden combinar antes de ser introducidas al reactor. El sistema de separación controla, además, preferiblemente, el contenido de agua y de
- 35 ácido acético en el reactor de carbonilación. En una realización, el sistema de separación puede eliminar, además, el compuesto que reduce el permanganato («PRC»). Los PRC pueden incluir acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y sus productos de condensación de aldol. En una realización, una prueba de permanganato de potasio adecuada es JIS K1351 (2007).
- 40 El medio de reacción es extraído del reactor de carbonilación 105 a una velocidad suficiente como para mantener un nivel constante en el mismo, y se suministra al depósito de evaporación instantánea 110 a través de la corriente 113. La separación instantánea se puede llevar a cabo a una temperatura desde 80 °C hasta 200 °C y a una presión absoluta desde 0,10 hasta 1,0 MPa. El medio de reacción es separado en una etapa de separación instantánea para obtener una corriente del producto de vapor 112 que comprende ácido acético y, la corriente de reciclado de líquido 111 que comprende una solución que contiene el catalizador. El acetato de litio queda en la solución que contiene el
- 45 catalizador y, preferiblemente, no se volatiliza en el depósito de evaporación instantánea. Hay pequeñas cantidades de acetato de litio arrastrado que requieren reemplazos periódicos, intermitentes. La solución que contiene catalizador puede ser predominantemente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo, acetato de litio y agua, y es reciclada al reactor, como se discutió anteriormente. Antes de retornar el reciclado de líquido al reactor, una corriente de deslizamiento puede pasar a través de un lecho de eliminación de metales de la corrosión, como por ej., un lecho de intercambio iónico, para eliminar cualquier metal de corrosión arrastrado, como por ej., níquel, hierro, cromo y molibdeno, como se describe en la Patente Estadounidense No. 5.731.252. Además, el lecho de eliminación de metales de la corrosión se puede utilizar para eliminar compuestos de nitrógeno, como por ej., aminas, como se describe en la Patente Estadounidense No. 8.697.908.
- 50 Además del ácido acético, la corriente de producto de vapor 112 comprende yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, PRC y otros compuestos de yoduro. Los gases disueltos que salen del reactor 105 e ingresan al depósito de evaporación instantánea 110 comprenden una parte del monóxido de carbono y, además, pueden contener productos secundarios gaseosos como por ej., metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Dichos gases disueltos salen del depósito de evaporación instantánea 110 como parte de la corriente del producto de vapor 112. En una realización, el monóxido de carbono en la corriente de purga gaseosa 106 puede ser alimentado a la base del depósito de
- 60 evaporación instantánea 110 para mejorar la estabilidad del rodio.
- En una realización, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de

metilo, agua, acetaldehído y yoduro de hidrógeno. En una realización, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad desde 45 hasta 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad desde 20 hasta 50 % en peso, acetato de metilo en una cantidad inferior que o igual a 9 % en peso, y agua en una cantidad inferior que o igual al 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. En otra realización, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad desde 45 hasta 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad desde 24 hasta menos que o igual a 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad inferior que o igual a 9 % en peso y agua en una cantidad inferior que o igual al 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. Más preferiblemente, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad desde 55 hasta 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad desde 24 hasta 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad desde 0,5 hasta 8 % en peso, y agua en una cantidad desde 0,5 hasta 14 % en peso. Incluso en otra realización más, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad desde 60 hasta 70 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad desde 25 hasta 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad desde 0,5 hasta 6,5 % en peso, y agua en una cantidad desde 1 hasta 8 % en peso. La concentración de acetaldehído en la corriente de producto de vapor puede estar en una cantidad desde 0,005 hasta 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ej., desde 0,01 hasta 0,8 % en peso, o desde 0,01 hasta 0,7 % en peso. En algunas realizaciones, el acetaldehído puede estar presente en cantidades inferiores que o iguales a 0,01 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior que o igual a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ej., inferior que o igual a 0,5 % en peso, o inferior que o igual a 0,1 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 está, preferiblemente, sustancialmente libre, es decir contiene menos que o igual a 0,0001 % en peso de ácido propiónico, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor.

La corriente de reciclado de líquido 111 comprende ácido acético, el catalizador metálico, los metales de corrosión, como así también otros compuestos varios. En una realización, la corriente de reciclado líquido comprende ácido acético en una cantidad desde 60 hasta 90 % en peso, el catalizador metálico en una cantidad desde 0,01 hasta 0,5 % en peso, los metales de corrosión (por ej., níquel, hierro y cromo) en una cantidad total desde 10 hasta 2500 ppm en peso, yoduro de litio en una cantidad desde 5 hasta 20 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad desde 0,5 hasta 5 % en peso, acetato de metilo en una cantidad desde 0,1 hasta 5 % en peso, agua en una cantidad desde 0,1 hasta 8 % en peso, acetaldehído en una cantidad inferior que o igual a 1 % en peso (por ej., 0,0001 hasta 1 % en peso de acetaldehído) y yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior que o igual a 0,5 % en peso (por ej., desde 0,0001 hasta 0,5 % en peso de yoduro de hidrógeno).

#### Recuperación del ácido acético

La destilación y la recuperación del ácido acético no está limitada, en particular, a los fines de la presente invención.

#### Primera columna

Como se muestra en la figura 1, la corriente de producto de vapor 112 está dirigida a una primera columna 120, a la que además se hace referencia como una columna de boquillas. La destilación da una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 122, un producto de ácido acético purificado que se elimina, preferiblemente, mediante una corriente lateral 124 y una corriente de residuo de alto punto de ebullición 121. En una realización, la purga de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 122 comprende agua, acetato de metilo, yoduro de metilo e impurezas de carbonilo. La cantidad de agua en la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 122 es, en general, mayor que o igual al 5 % en peso. La corriente lateral 124 puede comprender ácido acético en una cantidad desde 90 hasta 98 % en peso, agua en una cantidad desde 1 hasta 25 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad desde 0,1 hasta 5 % en peso, y acetato de metilo en una cantidad desde 0,1 hasta 5 % en peso. El ácido acético que se eliminó a través de la corriente lateral 124 se somete, preferiblemente, a más purificación, como por ej., en una segunda columna 125, a la que se hace referencia como columna de secado. La segunda columna 125 separa la corriente lateral 124 para formar la corriente de cabeza 126 que está compuesta, esencialmente, de agua y una corriente de residuos 127 que está compuesta, esencialmente, de ácido acético. La corriente de cabeza 126 puede comprender agua en una cantidad desde 50 hasta 75 % en peso. El acetato de metilo y el yoduro de metilo también se eliminan desde la corriente lateral y se concentran en la corriente de cabeza 126.

#### Decantador

La corriente de cabeza de bajo punto de ebullición 122 que está separada de la primera columna 120 contiene un componente de reacción, como por ej., yoduro de metilo, acetato de metilo y agua, y es preferible para retener estos componentes de reacción dentro del procedimiento. La corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 122 es condensada por un intercambiador de calor dentro de la corriente 133, la cual puede ser reciclada al reactor 105 y/o refluja a la primera columna 120. Un componente de gas de escape puede ser ventilado mediante la línea 132 desde la corriente de vapor condensado de cabeza de bajo punto de ebullición 124.

En algunas realizaciones, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 122 puede ser, preferiblemente, condensada y dirigida hacia la unidad de separación de fase de cabeza, como por ej., el decantador de cabeza (que no se muestra). Las condiciones se mantienen, de manera conveniente, de modo que la corriente de vapor condensado de cabeza de bajo punto de ebullición 122, una vez en el decantador, puede separarse para formar una fase líquida liviana, enriquecida en agua, y una fase líquida pesada, enriquecida en yoduro de metilo. La separación de fase debe mantener dos fases separadas, sin formar una tercera fase o emulsión entre las fases. Un componente de

5 gas de escape puede ser ventilado desde el decantador. En realizaciones, el tiempo de residencia promedio de la corriente de vapor condensado de cabeza de bajo punto de ebullición 122 en la cabeza del decantador es mayor que o igual a 1 minuto, por ej., mayor que o igual a 3 minutos, mayor que o igual a 5 minutos, mayor que o igual a 10 minutos, y/o el tiempo de residencia promedio es menor que o igual a 60 minutos, por ej., menor que o igual a 45 minutos, o menor que o igual a 30 minutos, o menor que o igual a 25 minutos. Además, el decantador de cabeza puede estar dispuesto y construido para mantener un nivel de interfaz bajo para evitar un exceso de retención de yoduro de metilo.

#### Segunda columna

10 La corriente de residuos de la columna de secado 127 comprende, preferiblemente, o consiste, esencialmente, en ácido acético. En realizaciones preferidas, la corriente de residuos de la columna de secado 127 comprende ácido acético en una cantidad mayor que o igual al 90 % en peso, por ej., mayor que o igual al 95 % en peso o mayor que o igual a 98 % en peso. La corriente de residuos de la columna de secado 127 puede ser procesada, posteriormente, por ej., pasando a través de una resina de intercambio iónico, antes de ser almacenada o transportada para uso comercial.

15 De manera similar, la corriente de cabeza 126 de la segunda columna 125 contiene un componente de reacción, como por ej., yoduro de metilo, acetato de metilo y agua, y es preferible para retener estos componentes de reacción dentro del procedimiento. La corriente de cabeza 126 es condensada por un intercambiador de calor dentro de la corriente 136, la cual es reciclada al reactor 105 y/o refluja a la segunda columna 125. Un componente de gas de escape puede ser ventilado mediante la línea 135 desde la corriente de vapor condensado de cabeza de bajo punto de ebullición 126. Similar a la corriente de vapor condensado de cabeza de bajo punto de ebullición en la corriente 133, la corriente de cabeza condensada en la corriente 136 se puede separar, además, para formar una fase acuosa y una fase orgánica, y estas fases se pueden reciclar o refluja, según sea necesario, para mantener las concentraciones en el medio de reacción.

#### Sistema de eliminación de PCR

25 Si bien no se muestra, una parte de la corriente de vapor condensado de cabeza de bajo punto de ebullición 122, como por ej., o bien la fase líquida liviana y/o la fase líquida pesada se pueden separar y dirigir hacia el sistema de eliminación de acetaldehído o PRC para recuperar yoduro de metilo y acetato de metilo durante el procedimiento de eliminación de acetaldehído. La fase líquida liviana y/o la fase líquida pesada contienen cada una de ellas PRC, el procedimiento puede incluir las eliminaciones de impurezas de carbonilo, como por ej., acetaldehído, que deterioran la calidad del producto de ácido acético y se pueden eliminar en columnas de eliminación de impurezas adecuadas y en absorbentes como se describe en las Patentes Estadounidenses Nos. 6.143.930; 6.339.171; 7.223.883; 7.223.886; 30 7.855.306; 7.884.237; 8.889.904 y la Publicación Estadounidense No. 2006/0011462. Las impurezas de carbonilo, como por ej., acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores catalizadores de yoduro para formar yoduros de alquilo, por ej., yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo, etc. Además, dado que muchas impurezas se originan con el acetaldehído, es conveniente eliminar las impurezas de carbonilo de la fase líquida liviana.

35 La parte de la fase líquida liviana y/o la fase líquida pesada que se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede variar desde 1 % hasta 99 % del caudal másico de, o bien la fase líquida liviana y/o la fase líquida pesada, por ej., desde 1 hasta 50 %, desde 2 hasta 45 %, desde 5 hasta 40 %, 5 hasta 30 % o 5 hasta 20 %. Además, en algunas realizaciones, una parte de la fase líquida liviana y de la fase líquida pesada puede ser alimentada al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC. La parte de la fase líquida liviana que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede ser refluja a la primera columna o reciclada al reactor, como se describe en la presente. La parte de la fase líquida pesada que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede ser reciclada al reactor. Si bien una parte de la fase líquida pesada puede ser refluja a la primera columna, es más conveniente retornar la fase líquida pesada enriquecida en yoduro de metilo al reactor.

45 En una realización, una parte de la fase líquida liviana y/o la fase líquida pesada se alimenta a una columna de destilación, la cual enriquece su cabeza para que tenga acetaldehído y yoduro de metilo. Según la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas, y la cabeza de la segunda columna puede estar enriquecida en acetaldehído y yoduro de metilo. También puede estar presente en la cabeza dimetil éter, el cual se puede formar *in situ*. La cabeza puede estar sujeta a una o más etapas de extracción para eliminar un refinado enriquecido en yoduro de metilo y un reactivo extractor. Una parte del refinado puede ser devuelta a la columna de destilación, la primera columna, el decantador de cabeza y/o el reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada es tratada en el sistema de eliminación de PCR, puede ser conveniente retornar una parte del refinado, o bien a la columna de destilación, o al reactor. Además, por ejemplo, cuando la fase líquida liviana es tratada en el sistema de eliminación de PCR, puede ser conveniente retornar una parte del refinado, o bien a la primera columna, al decantador de cabeza, o al reactor. En algunas realizaciones, el reactivo extractor puede ser destilado para eliminar el agua, la cual es devuelta a la única o más etapas de extracción. Una parte del refinado, el cual contiene más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida liviana, también puede ser reciclada al reactor y/o refluja a la primera columna. Para recuperar los orgánicos residuales y los yoduros de la corriente de ventilación, en particular, las líneas 106, 132 y 135, estas líneas pueden ser alimentadas a un depurador que opera con metanol helado y/o ácido acético para eliminar acetato de metilo y yoduro de metilo. Un depurador adecuado se describe en la Patente Estadounidense No. 8.318.8.977.

60 Las columnas de destilación de la presente invención pueden ser una columna de destilación convencional, por ej., una

5 columna de bandejas, una columna empacada, y otras. Las columnas de bandejas pueden incluir una columna de bandejas perforadas, una columna de campana de borboteo, un plato uniflux o una columna de plato perforado ondulado. Para una columna de bandejas, el número teórico de bandejas no está particularmente limitado y depende de las especies del componente a ser separadas, pueden incluir hasta 80 bandejas, por ej., desde 2 hasta 80, desde 5 hasta 60, desde 5 hasta 50, o más preferiblemente desde 7 hasta 35. La columna de destilación puede incluir una combinación de diferentes aparatos de destilación. Por ejemplo, se puede utilizar una combinación de una columna de campana de borboteo y una columna de bandejas perforadas, como así también una combinación de una columna de bandejas perforadas y una columna empacada.

10 La temperatura de destilación y la presión en el sistema de destilación pueden ser seleccionadas, de manera adecuada, dependiendo de la condición como por ej., las especies del ácido carboxílico objetivo y las especies de la columna de destilación, o el blanco de eliminación que se selecciona de la impureza de punto de ebullición más bajo y la impureza de punto de ebullición más alto, de acuerdo con la composición de la corriente de alimentación. Por ejemplo, en un caso donde la purificación del ácido acético se lleva a cabo mediante la columna de destilación, la presión interna de la columna de destilación (usualmente, la presión de la parte superior de la columna) puede ser desde 0,01 hasta 1 MPa, por ej., desde 0,02 hasta 0,7 MPa, y más preferiblemente desde 0,05 hasta 0,5 MPa en términos de presión manométrica. Además, la temperatura de destilación para la columna de destilación, concretamente, la temperatura interna de la columna a la temperatura de la parte superior de la columna, puede ser controlada mediante el ajuste de la presión interna de la columna, y, por ejemplo, puede ser desde 20 hasta 200 °C, por ej., desde 50 hasta 180 °C, y más preferiblemente desde 100 hasta 160 °C.

20 El material de cada componente o unidad vinculado con el sistema de destilación, que incluye las columnas, las válvulas, los condensadores, los receptores, las bombas, los intercambiadores de calor y los internos, y varias líneas, que se comunican cada uno de ellos con el sistema de destilación, pueden estar fabricados de materiales adecuados como por ej., vidrio, metal, cerámica, o sus combinaciones, y no está particularmente limitado a uno específico. De acuerdo con la presente invención, el material del sistema de destilación anterior y varias líneas son un metal de transición o una aleación basada en el metal de transición como por ej., aleación de hierro, por ej., un acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, zirconio o su aleación de zirconio, titanio o su aleación de titanio, o aleación de aluminio. Las aleaciones a base de hierro adecuadas incluyen las que contienen hierro como componente principal, por ej., un acero inoxidable que comprende, además, cromo, níquel, molibdeno y otros. Las aleaciones adecuadas incluyen las que contienen níquel como componente principal y una o más de cromo, hierro, cobalto, molibdeno, tungsteno, manganeso y otros, por ej., HASTELLOY™ y INCONEL™. Los metales resistentes a la corrosión pueden ser particularmente adecuados como materiales para el sistema de destilación y varias líneas.

#### Lecho de protección

35 Las corrientes de ácido carboxílico, por ej., corrientes de ácido acético, que están contaminadas con haluros y/o metales de corrosión, se pueden poner en contacto con la composición de resina de intercambio iónico en un amplio intervalo de condiciones operativas. Preferiblemente, la composición de resina de intercambio iónico se proporciona en un lecho de protección. El uso de lechos de protección para purificar las corrientes de ácido carboxílico contaminadas está bien documentado en la técnica, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses Nos. 4.615.806; 5.653.853; 5.731.252 y 6.225.498. En general, una corriente de ácido carboxílico líquido contaminado se pone en contacto con una composición de resina de intercambio iónico, la cual está preferiblemente dispuesta en el lecho de protección. Los contaminantes de haluro, por ej., contaminantes de yoduro, reaccionan con el metal para formar yoduros metálicos. En algunas realizaciones, los restos hidrocarbonados, por ej., grupos de metilo, que pueden estar vinculados con el yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso del ácido acético contaminado con yoduro de metilo, el acetato de metilo sería producido como un producto secundario de la eliminación del yoduro. La formación de este producto de esterificación, típicamente, no tiene un efecto dañino sobre la corriente de ácido carboxílico tratada.

45 En una realización, debido a la presencia de acetato de litio en el medio de reacción, puede haber un efecto de arrastre de litio indeseable. Sin quedar atado a la teoría, el litio que deriva del acetato de litio en la reacción puede extenderse en el producto de ácido acético. El litio puede originar un desplazamiento que tiene un sitio de catión fuerte intercambiado con metal. Al utilizar un intercambiador de catión para eliminar litio antes del uso de una resina que tiene sitios de cationes fuertes intercambiados con metal, el desplazamiento de plata, mercurio, paladio y/o rodio de los sitios intercambiados con metal por el litio es reducido o eliminado. De acuerdo con una realización, el litio, y preferiblemente el catión de litio, es eliminado antes de la eliminación del yoduro para evitar el desplazamiento en la resina de intercambio iónico de metal.

55 Se ha hallado que el litio es arrastrado en el producto de ácido bruto en ausencia de boquillas pesadas y otros aparatos de acabado. Incluso muy pequeñas cantidades de 10 ppb en peso de litio en el producto de ácido bruto pueden originar un problema para eliminar los yoduros. El litio en el producto de ácido bruto que contiene ácido que sale de la columna de secado de un procedimiento de ácido acético, por ej., la última columna en el tren de depuración primaria, puede estar en una cantidad de hasta o igual a 10 ppm en peso de litio, por ej., hasta o igual a 5 ppm en peso, hasta o igual a 1 ppm en peso, hasta o igual a 500 ppb en peso, hasta o igual a 300 ppb en peso, o hasta o igual a 100 ppb en peso. En términos de intervalos, el producto de ácido bruto puede comprender litio en una cantidad desde 0,01 ppm en peso hasta 10 ppm en peso, por ej., desde 0,05 ppm en peso hasta 5 ppm en peso o desde 0,05 ppm en peso hasta 1 ppm en peso. Al utilizar un intercambiador catiónico en la forma ácida antes de introducir el producto de ácido bruto a una resina de intercambio metálico, se pueden eliminar cantidades significativas de litio. Por

- ejemplo, mayor que o igual a 90 % en peso del litio en la corriente podría ser eliminado por el intercambiador catiónico, por ej., 95 % en peso o 99 % en peso. De este modo, la corriente que sale del intercambiador catiónico de forma ácida puede contener menos que o igual a 50 ppb en peso de litio, por ej., menos que o igual a 10 ppb en peso, o menos que o igual a 5 ppb en peso. Dicha eliminación de litio puede extender, enormemente, la vida de la resina de intercambio metálico.
- De este modo, en una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilar, al menos, un componente que se selecciona del grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y un yoduro de litio, para formar un medio de reacción en un reactor, en donde la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene a menos que o igual a 0,7 % en peso, separar el medio de reacción para formar una corriente de reciclado de líquido y una corriente de producto de vapor, separar la corriente de producto de vapor en hasta 2 columnas de destilación en un tren de depuración primario para producir un producto de ácido bruto que comprende ácido acético, y al menos, un catión de litio, el cual puede derivar del yoduro de litio y/o del acetato de litio, poner en contacto el producto de ácido acético bruto con un intercambiador catiónico en la forma ácida para producir un producto de ácido intermedio, y poner en contacto el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico para producir un ácido acético purificado.
- La presión durante la etapa de poner en contacto está limitada solo por la resistencia física de la resina. En una realización, la puesta en contacto se lleva a cabo a presiones que oscilan desde 0,1 MPa hasta 1 MPa, por ej., desde 0,1 MPa hasta 0,8 MPa o desde 0,1 MPa hasta 0,5 MPa. Por conveniencia, no obstante, tanto la presión como la temperatura pueden ser establecidas, preferiblemente, de modo que la corriente de ácido carboxílico contaminada sea procesada como un líquido. De este modo, por ejemplo, cuando opera a presión atmosférica, la cual se prefiere, en general, basado en las consideraciones económicas, la temperatura puede oscilar desde 17 °C (el punto de congelación del ácido acético) hasta 118 °C (el punto de ebullición del ácido acético). Es dentro del alcance de los expertos en la técnica determinar intervalos analógicos para las corrientes de producto que comprenden otros compuestos de ácido carboxílico. La temperatura de la etapa de poner en contacto se mantiene, preferiblemente, relativamente baja para minimizar la degradación de la resina. En una realización, la puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura que oscila desde 25 °C hasta 120 °C, por ej., desde 25 °C hasta 100 °C, o desde 50 °C hasta 100 °C. Algunas resinas catiónicas macrorreticulares comienzan, típicamente, a degradarse (mediante el mecanismo de desulfonación aromática catalizada con ácido) a temperaturas de 150 °C. Los ácidos carboxílicos que tienen hasta 5 átomos de carbono, por ej., hasta 3 átomos de carbono, permanecen líquidos a estas temperaturas. De este modo, la temperatura durante la puesta en contacto se debe mantener por debajo de la temperatura de degradación de la resina que se utiliza. En algunas realizaciones, la temperatura operativa se mantiene por debajo del límite de temperatura de la resina, consistente con la operación de fase líquida y la cinética deseada para la eliminación de haluro.
- La configuración del lecho de protección dentro de un tren de depuración de ácido acético puede variar ampliamente. Por ejemplo, el lecho de protección puede ser configurado después de una columna de secado. Además o de forma alternativa, el lecho puede ser configurado después de una columna de eliminación de boquillas pesadas o una columna de acabado. Preferiblemente, el lecho de protección está configurado en una posición en donde la temperatura de la corriente de producto de ácido acético es baja, por ej., inferior que o igual a 120 °C o inferior que o igual a 100 °C. Aparte de las ventajas que se discutieron anteriormente, la operación a una temperatura más baja proporciona menos corrosión en comparación con la operación a temperatura más alta. La operación a temperatura más baja proporciona menos formación de contaminantes metálicos de corrosión, los cuales, como se discutió anteriormente, pueden disminuir la vida de la resina de cabeza. Además, dado que las temperaturas operativas más bajas dan lugar a menos corrosión, los depósitos no necesitan ser fabricados de metales resistentes a la corrosión costosos, y se pueden utilizar metales de grado inferior, por ej., acero inoxidable estándar.
- En una realización, el caudal a través del lecho de protección oscila desde 0,1 volúmenes del lecho por hora («BV/h») hasta 50 BV/h, por ej., 1 BV/h hasta 20 BV/h o desde 6 BV/h hasta 10 BV/h. Un volumen del lecho del medio orgánico es un volumen del medio igual al volumen ocupado por el lecho de resina. Un caudal de 1 BV/h significa que una cantidad de líquido orgánico igual al volumen ocupado por el lecho de resina pasa a través del lecho de resina en un periodo de tiempo de una hora.
- Para evitar el escape de la resina con un producto de ácido acético purificado que es alto en concentración de yoduro total, en una realización, el producto de ácido acético purificado en la corriente de residuos 127 se pone en contacto con un lecho de protección cuando la concentración de yoduro total del producto de ácido acético purificado es inferior que o igual a 1 ppm en peso. La concentración de yoduro total incluye yoduro desde ambas fuentes orgánicas, yoduros de alquilo C1 a C4, y fuentes inorgánicas, como por ej., yoduro de hidrógeno. Una composición de ácido acético purificada se obtiene como resultado del tratamiento del lecho de protección. La composición de ácido acético purificada, en una realización, comprende menos que o igual a 100 ppb en peso de yoduros, por ej., menos que o igual a 90 ppb en peso, menos que o igual a 50 ppb en peso, o menos que o igual a 25 ppb en peso. En una realización, la composición de ácido acético purificada comprende menos que o igual a 1000 ppb en peso de metales de corrosión, por ej., menos que o igual a 750 ppb en peso, menos que o igual a 500 ppb en peso, o menos que o igual a 250 ppb en peso. A los fines de la presente invención, los metales de corrosión incluyen metales que se seleccionan del grupo que consiste en níquel, hierro, cromo, molibdeno, y sus combinaciones. En términos de intervalos, la composición de ácido acético purificada puede comprender desde 0 hasta 100 ppb en peso de yoduros, por ej., desde 1 hasta 50 ppb en peso, y/o desde 0 hasta 1000 ppb en peso de metales de corrosión, por ej., desde 1 hasta 500 ppb en peso. En

otras realizaciones, el lecho de protección elimina, al menos, 25 % en peso de los yoduros del producto de ácido acético bruto, por ej., al menos 50 % en peso o al menos 75 % en peso. En una realización, el lecho de protección elimina, al menos, 25 % en peso de los metales de corrosión del producto de ácido acético bruto, por ej., al menos 50 % en peso o al menos 75 % en peso.

## 5 Ejemplos

La presente invención se entenderá mejor en vista de los siguientes ejemplos no limitantes.

10 Para demostrar el efecto del acetato de litio sobre el efecto promocional del acetato de litio, los siguientes experimentos se llevaron a cabo para determinar el efecto de la adición oxidativa del yoduro de metilo al complejo de rodio,  $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ . En la reacción de carbonilación, este puede ser la etapa limitante del caudal. Un número de variables pueden efectuarse, enérgicamente, la actividad del sistema catalítico en conjunto. Un número de interrelaciones complejas las cuales están presentes en el catalizador operativo estuvieron, o bien ausentes, o fueron considerablemente simplificadas en este ejemplo. En general, se agregó yoduro de metilo a una solución de ácido acético que contiene 1200 ppm de Rh en la forma de  $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ , 2 % de agua y el promotor individual en una atmósfera inerte bajo atmósfera de nitrógeno a 25 °C. La solución se transfirió a una celda de muestra y se cerró para la medición FTIR en una cámara de muestra purgada con nitrógeno. La cinética de la reacción de yoduro de metilo con  $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$  se midió mediante la disminución en el área de la banda 1988  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$  con el tiempo. Las constantes de reacción en las figuras 2-4 son la etapa de adición oxidativa de yoduro de metilo.

15 La figura 2 muestra el efecto promocional del acetato de litio sobre los índices de reacción en la mezcla que tiene 2 % en peso de agua y ácido acético. Los círculos cerrados indican la promoción de la etapa de adición oxidativa de yoduro de metilo en presencia de acetato de litio. La figura 3 muestra el incremento lineal de los índices observados con el aumento de las concentraciones de acetato de litio, lo que indica los efectos promocionales de primer orden de la reacción entre el yoduro de metilo y  $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ . La fuente de acetato de litio que se utilizó en este ejemplo estaba en el  $\text{Li}[\text{CH}_3\text{CO}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dihidratado. El efecto de promoción de los dos moles de agua por mol de acetato de litio se estimó desde la medición cinética similar de agua, y el estimado se muestra en la curva más baja en la figura 3. Como es evidente a partir de la figura 3, el efecto sobre una base molar de agua es insignificante. Una interceptación no cero en la figura 3 muestra que el acetato de litio no es necesario para que se produzca la reacción de MeI-Rh(I), pero el acetato de litio no da un efecto promocional considerable incluso a bajas concentraciones.

20 La adición de acetato de litio a las soluciones libres de yoduro de metilo de  $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$  no alteraron, de manera detectable, el espectro IR del complejo Rh(I). Además, la adición de acetato de litio no originó reacciones químicas observables o descomposición después de varias horas. La cromatografía gaseosa mostró que el acetato de litio no reacciona con yoduro de metilo para producir acetato de metilo y yoduro de litio en la escala de tiempo de 2-3 horas de una ejecución cinética a temperatura ambiente.

25 Como se muestra en la figura 4, se ha hallado que el agua, el acetato de metilo, el nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) y el tetrafluoroborato de litio ( $\text{Li}[\text{BF}_4]$ ) aportan solo pequeños incrementos en el caudal «por mol de aditivo», y los efectos de cada aditivo fueron similares. Los aditivos cambian la «polaridad» del disolvente o la «fuerza iónica», lo cual solo tiene leves efectos sobre la reacción de  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$  con yoduro de metilo. En contraste con los pequeños efectos promocionales de estos otros aditivos, el acetato de litio promovió enérgicamente la adición de yoduro de metilo a  $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ . El acetato de litio mostró un efecto promocional de cuarenta y tres veces sobre el agua, lo que implica que el acetato de litio es un promotor muy fuerte. El yoduro de litio también promocionó la adición de yoduro de metilo, pero el alcance de la curva de litio en la figura 4 está por encima cuatro veces de la del yoduro de litio.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de ácido acético que comprende:
- 5 carbonilar una corriente de alimentación de reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus mezclas, en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción;
- introducir un compuesto de litio en el reactor; y
- mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción desde 0,1 hasta 1,3 % en peso;
- 10 en el que la concentración del catalizador de rodio en el medio de reacción se mantiene desde 300 hasta 3000 ppm en peso, como rodio, la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, y la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene desde 0,6 hasta 4,1 % en peso.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de litio se selecciona del grupo que consiste en acetatos de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxidos de litio, y sus mezclas.
- 15 3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene desde 4 hasta 13,9 % en peso.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la concentración de sal de yoduro en el medio de reacción se mantiene desde 2 hasta 20 % en peso.
- 20 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el índice de producción de ácido acético es desde 5 mol/l·h hasta 50 mol/l·h.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la reacción se lleva a cabo mientras se mantiene una presión parcial del monóxido de carbono desde 0,2 hasta 3,0 MPa, una presión parcial del hidrógeno en el reactor que es inferior o igual a 4,0 Pa, una temperatura desde 150 °C hasta 250 °C y a una presión desde 1,5 hasta 4,1 MPa.
- 25 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción es mayor o igual a la concentración de acetato de litio.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la relación en peso entre la sal de yoduro y el compuesto de litio es mayor o igual a 5:1.
- 30 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que en el medio de reacción, la concentración de acetato de litio se mantiene desde 0,3 hasta 0,6 % en peso, la concentración del catalizador de rodio se mantiene desde 800 hasta 3000 ppm en peso, la concentración de agua se mantiene desde 0,1 hasta 3,1 % en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene desde 1,8 hasta 3,9 % en peso, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene desde 0,1 hasta 1 % en peso.
- 35 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene desde 0,3 hasta 0,6 % en peso.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 1 % en peso.
12. Un procedimiento de producción de ácido acético que comprende:
- 40 carbonilar una corriente de alimentación de reactivo que comprende metanol, acetato de metilo, dimetil éter, o sus mezclas, en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción, en el que la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso;
- introducir un compuesto de litio en el reactor;
- mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción desde 0,3 hasta 0,7 % en peso;
- 45 ventilar una corriente gaseosa desde el reactor, en el que la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior o igual a 1 % en peso, y
- recuperar ácido acético del medio de reacción.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la corriente gaseosa comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad desde 0,001 hasta 1 % en peso.
- 50 14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en el que la concentración del catalizador de rodio en el medio de reacción se mantiene desde 300 hasta 3000 ppm en peso, como rodio, la concentración de agua en el medio de reacción se mantiene desde 0,1 hasta 4,1 % en peso, y la concentración de acetato de metilo en el

medio de reacción se mantiene desde 0,6 hasta 4,1 % en peso.

15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, que comprende, además, el lavado de la corriente gaseosa para eliminar el yoduro de hidrógeno de una corriente de purga.

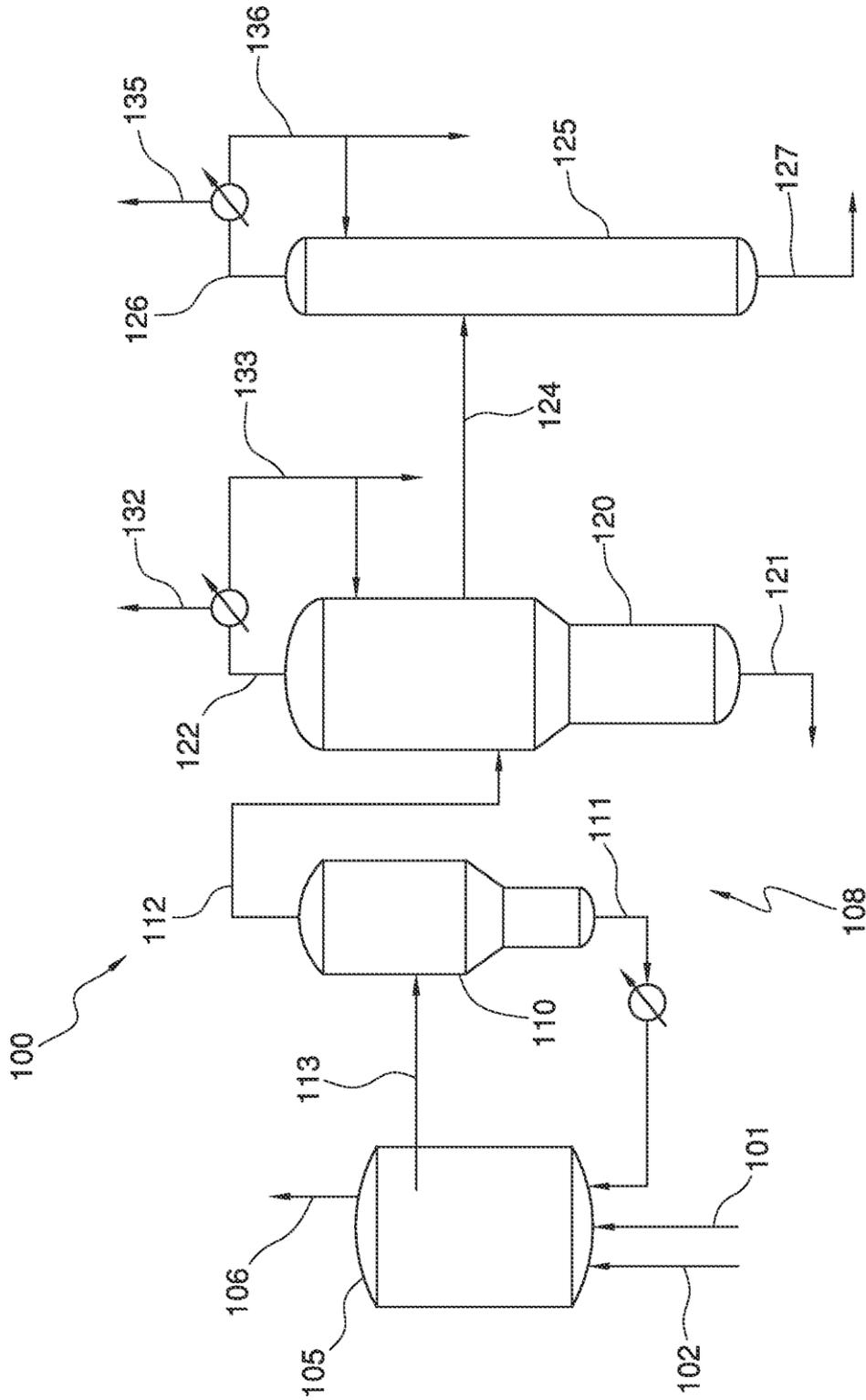


FIG. 1

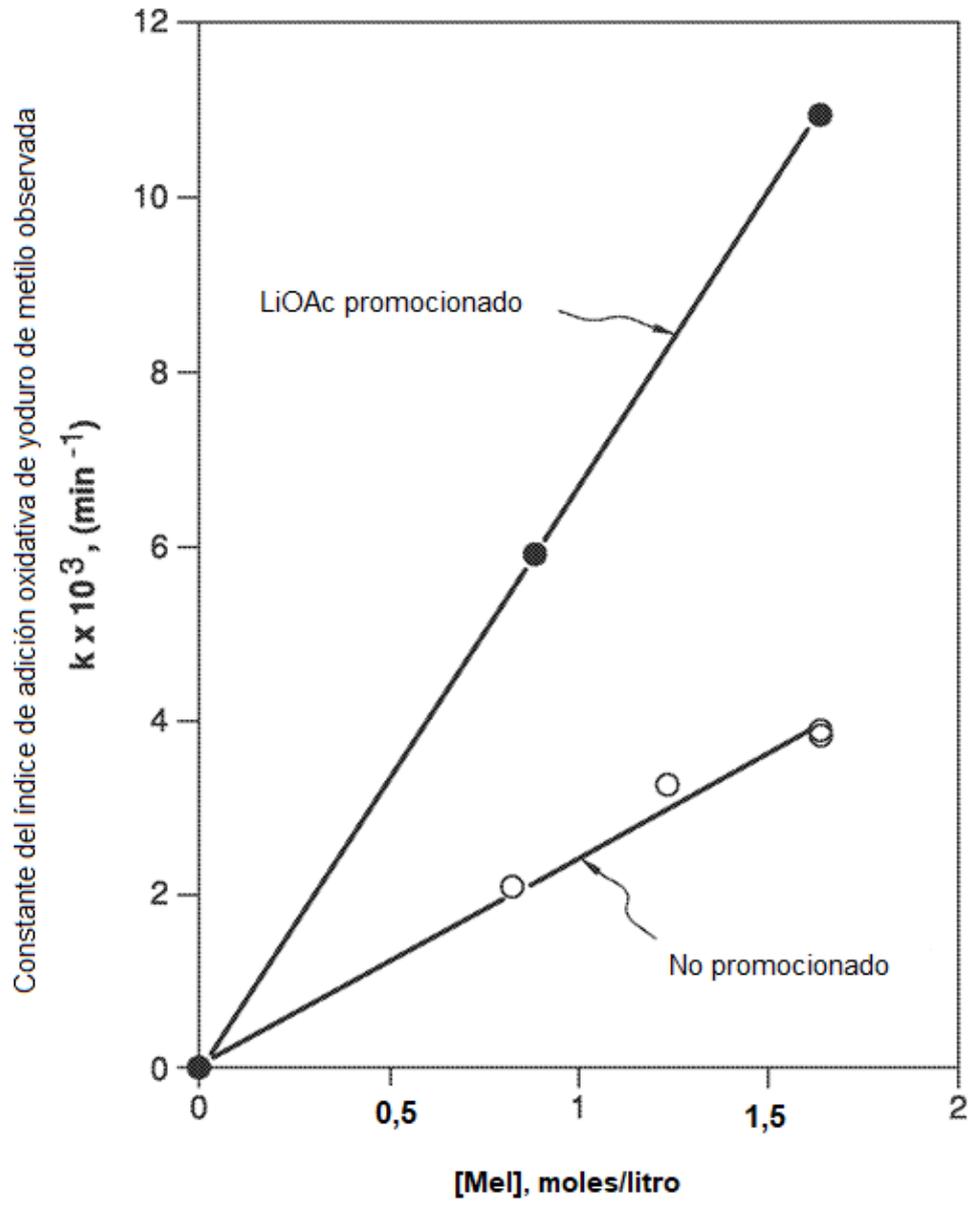


FIG. 2

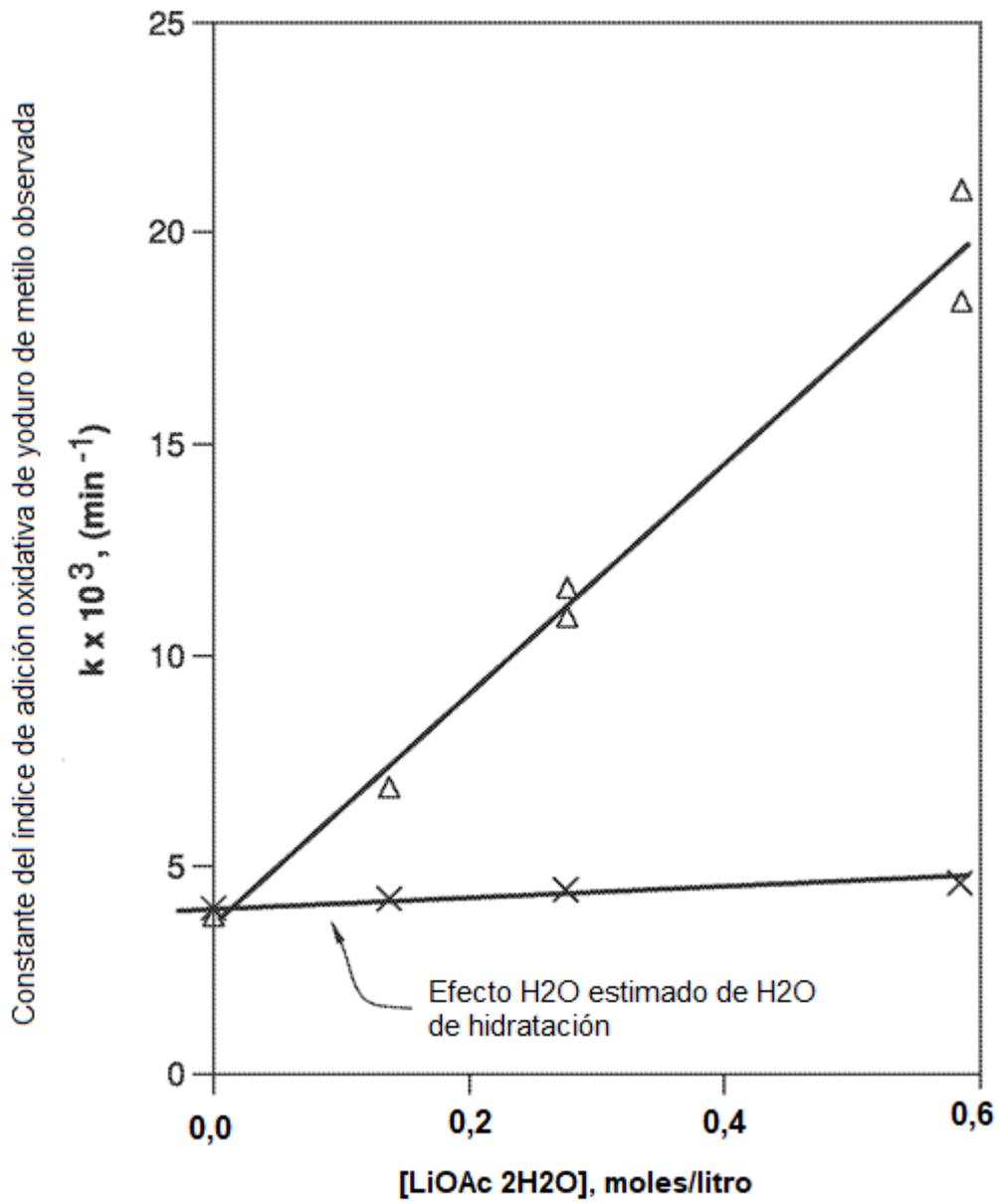


FIG. 3

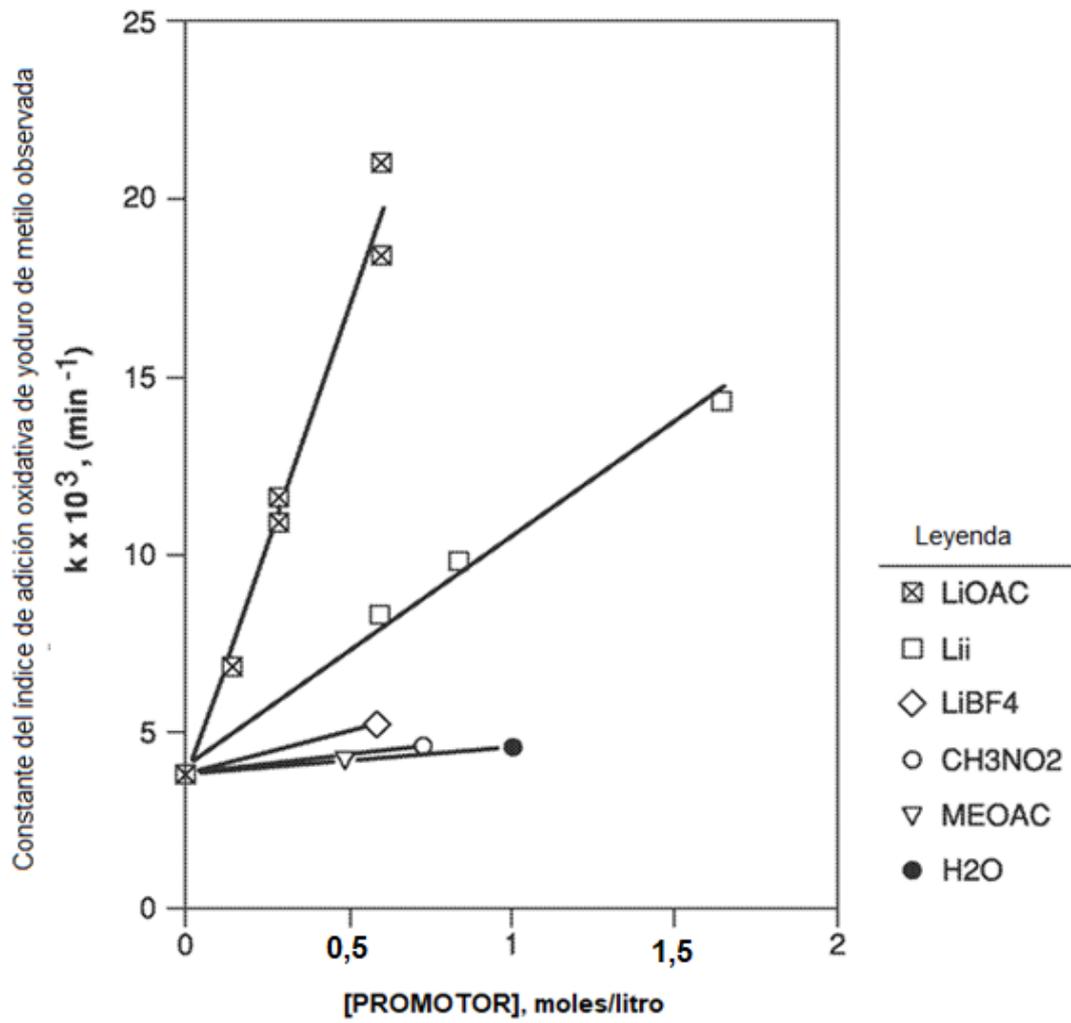


FIG. 4