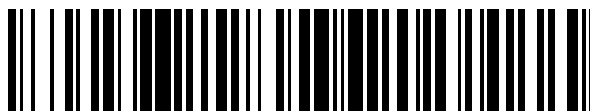


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 602**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 51/44 (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/US2015/053855**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16076973**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15781528 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3218346**

54 Título: **Procedimiento de vaporización instantánea de un medio de reacción que comprende acetato de litio**

30 Prioridad:

14.11.2014 US 201462080035 P
01.07.2015 US 201514789006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHAVER, RONALD D.;
LIU, YAW-HWA y
SCATES, MARK O.

74 Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 773 602 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 vaporización instantánea de un medio de reacción que comprende acetato de litio

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procedimientos para producir ácido acético y, en particular, a procedimientos mejorados para la vaporización instantánea de un producto crudo de ácido acético en un sistema de producción de ácido acético.

10

Antecedentes de la invención

Entre los procedimientos empleados actualmente para sintetizar ácido acético, uno de los más útiles, comercialmente, es la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono como se enseña en la patente de los EE.UU. Núm. 3.769.329. El catalizador de carbonilación contiene un catalizador metálico, tal como el rodio, que bien se disuelve o de cualquier otra manera se dispersa en un medio de reacción líquido o se soporta en un sólido inerte, junto con un promotor catalizador que contiene halógeno, como se ejemplifica mediante el yoduro de metilo. La reacción se lleva a cabo mediante el burbujeo continuo de gas de monóxido de carbono a través de un medio de reacción líquido en el que se disuelve el catalizador.

20

El metanol y el monóxido de carbono se alimentan a un reactor como materia prima. Una porción del medio de reacción se retira continuamente y se proporciona a un recipiente de vaporización instantánea donde el producto se vaporiza rápidamente y se envía como vapor a un tren de purificación. El tren de purificación incluye una columna de fracciones ligeras que elimina los componentes "ligeros" o de bajo punto de ebullición como producto de destilación y proporciona una corriente de arrastre lateral para una purificación adicional. El tren de purificación puede incluir además columnas para deshidratar la corriente de arrastre lateral o columnas para eliminar de la corriente de arrastre lateral, los componentes "pesados" o de alto punto de ebullición, tal como el ácido propiónico, a partir de la corriente de arrastre lateral. En un procedimiento de carbonilación para fabricar ácido acético es conveniente minimizar el número de operaciones de destilación para minimizar el uso de energía en el procedimiento.

30

La patente de los EE.UU. Núm. 5.416.237 divulga un procedimiento para la producción de ácido acético por carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de carbonilación de rodio, yoduro de metilo y un estabilizador de sales de yoduro, al mantener una concentración finita de agua de hasta aproximadamente 10 % en peso y una concentración de acetato de metilo de al menos 2 % en peso en el medio de reacción líquido, y recuperar el producto de ácido acético al pasar el medio de reacción líquido a través de una zona de vaporización para producir una fracción de vapor que se pasa a una sola columna de destilación de la que se extrae un producto de ácido acético. La fracción de vapor comprende agua hasta aproximadamente 8 % en peso, el producto de ácido acético, los productos derivados del ácido propiónico y la mayor parte del acetato de metilo y el yoduro de metilo.

35

La patente de los EE.UU. Núm. 7.820.855 divulga un procedimiento de carbonilación de producción de ácido acético que incluye: (a) Carbonilar el metanol o sus derivados reactivos en presencia de un catalizador metálico del Grupo VIII y un promotor de yoduro de metilo para producir una mezcla de reacción líquida que incluya ácido acético, agua, acetato de metilo y yoduro de metilo; b) Alimentar la mezcla de reacción líquida a una temperatura de alimentación a un recipiente de vaporización instantánea que se mantiene a una presión reducida; c) Calentar el recipiente de vaporización instantánea mientras simultáneamente se vaporiza la mezcla de reacción para producir una corriente de vapor de producto crudo. La selección de la mezcla de reacción y el caudal de la mezcla de reacción que alimenta al recipiente de vaporización instantánea, así como también la cantidad de calor suministrado al recipiente de vaporización instantánea, son controlados de manera que la temperatura de la corriente de vapor del producto crudo se mantiene a una temperatura inferior a 32,2° C más fría que la temperatura de alimentación de la mezcla de reacción líquida al recipiente de vaporización instantánea, y la concentración de ácido acético en la corriente de vapor del producto crudo es superior a 70 % en peso de la corriente de vapor del producto crudo. A través del recipiente de vaporización instantánea, el ácido acético del producto y la mayoría de las fracciones ligeras (yoduro de metilo, acetato de metilo y agua) se separan de la solución del catalizador del reactor, y la corriente cruda de procedimiento se envía con gases disueltos a la sección de destilación o purificación en una sola etapa de vaporización instantánea. Las concentraciones de yoduro de metilo disminuyen a medida que aumenta la temperatura del recipiente de vaporización instantánea y disminuyen los caudales.

50

La patente de los EE.UU. Núm. 9.006.483 divulga un procedimiento de producción de ácido acético que busca inhibir la concentración de yoduro de hidrógeno y proporcionar una separación líquido-líquido de un producto de destilación a partir de una columna de destilación. El ácido acético se produce al destilar una mezcla que contiene yoduro de hidrógeno, agua, ácido acético y acetato de metilo en una primera columna de destilación para formar una corriente de productos destilados y una corriente de corte lateral o corriente inferior que contiene ácido acético, enfriar y condensar el producto de destilación en un condensador para formar fases superiores e inferiores separadas en un decantador. De acuerdo con este procedimiento, se forma una zona que tiene una alta concentración de agua en la columna de destilación por encima de la posición de alimentación de la mezcla al alimentar una mezcla que tiene una concentración

65

de agua menor que una cantidad efectiva a no más de 5 % en peso (por ejemplo, 0,5 a 4,5 % en peso) y una concentración de acetato de metilo de 0,5 a 9 % en peso (por ejemplo, 0,5 a 8 % en peso) como la mezcla a la columna de destilación y destilando la mezcla. En la zona que tiene una alta concentración de agua, se permite hacer reaccionar el yoduro de hidrógeno con acetato de metilo para producir yoduro de metilo y ácido acético.

Se mantiene la necesidad de mejorar los procedimientos de producción de ácido acético que tengan mejores etapas de separación, mayores capacidades de producción y menores costos de operación.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a un procedimiento de producción de ácido acético que comprende la carbonilación de una corriente de alimentación de reactivos en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción en un reactor. La corriente de alimentación de reactivos comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetilico o mezclas de los mismos. El procedimiento comprende además introducir un compuesto de litio en el reactor, mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso, separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de productos de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm, por ejemplo, menor o igual que 50 wppm y una corriente de productos destilados que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo. En algunas realizaciones, la corriente de producto de vapor puede comprender acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, por ejemplo, preferentemente de 0,01 a 0,8 % en peso y con mayor preferencia de 0,01 a 0,7 % en peso. En una realización adicional, la corriente de productos de vapor puede comprender ácido acético en una cantidad de 55 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 8 % en peso, agua en una cantidad de 0,5 a 14 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 0,5 % en peso. En otra realización, la corriente de productos de vapor comprende ácido acético en una cantidad de 60 a 70 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 25 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 6,5 % en peso, agua en una cantidad de 1 a 8 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 0,1 % en peso. En algunas realizaciones, el procedimiento comprende además ventilar una corriente gaseosa del reactor que comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad menor que 1 % en peso, por ejemplo, de 0,001 a 1 % en peso.

En una realización, la corriente de productos destilados se separa en fases para formar una fase líquida ligera y una fase líquida pesada. La fase líquida ligera puede comprender ácido acético en una cantidad de 1 a 40 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad menor o igual a 10 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 1 a 50 % en peso, agua en una cantidad de 40 a 80 % en peso, acetaldehído en una cantidad menor o igual a 5 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso. En una realización preferente, la fase líquida ligera comprende ácido acético en una cantidad de 5 a 15 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad menor o igual a 3 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 1 a 15 % en peso, agua en una cantidad de 70 a 75 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,1 a 0,7 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad de 0,001 a 0,5 % en peso. En una realización adicional, una porción de la fase líquida pesada puede tratarse para eliminar al menos un compuesto reductor de permanganato seleccionado del grupo que consiste en acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído, y los productos de condensación aldólica de los mismos.

En una realización, la corriente líquida de reciclado comprende un catalizador metálico en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, yoduro de litio en una cantidad de 5 a 20 % en peso, metales corrosivos en una cantidad de 10 a 2500 wppm, ácido acético en una cantidad de 60 a 90 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, agua en una cantidad de 0,1 a 8 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,0001 a 1 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad de 0,0001 a 0,5 % en peso.

En una realización, el compuesto de litio se selecciona del grupo que consiste en acetatos de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxidos de litio y mezclas de los mismos. La concentración de acetato de metilo en el medio de reacción puede ser mayor que la concentración de acetato de litio. El procedimiento puede comprender además mantener una concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción de 0,1 a 1,3 % en peso. La reacción puede realizarse mientras se mantiene una presión parcial de monóxido de carbono de 2 a 30 atm y una presión parcial de hidrógeno en el reactor que es menor o igual a 0,04 atm.

En una realización, la corriente de producto de ácido acético puede comprender acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso, yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm, por ejemplo, menor o igual a 50 wppm, la concentración de agua se mantiene en la corriente de producto de ácido acético de 1 a 9 % en peso, y/o el yoduro de metilo en una cantidad del 0,1 al 6 % en peso. La corriente de producto de ácido acético comprende cada yoduro de metilo y acetato de metilo en una cantidad dentro del intervalo de $\pm 0,9$ % en peso de la concentración de agua en la corriente lateral. La corriente de producto de ácido acético puede comprender cada yoduro de metilo y

acetato de metilo en una cantidad dentro del intervalo de $\pm 0,9\%$ en peso de la concentración de agua en la corriente lateral.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor en vista de la figura no limitante adjunta, en la que:
La figura 1 es un dibujo esquemático de producción de ácido acético de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

En el sumario y esta descripción detallada, debe entenderse que un intervalo de concentración enumerado o descrito como útil, adecuado, pretende que cualquiera y cada concentración dentro del intervalo, que incluye los puntos extremos, debe considerarse que se ha declarado. Por ejemplo, un intervalo "de 1 a 10" se interpretará como que indica todo y cada número posible a lo largo de la continuidad entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10. Así, incluso si los puntos de datos específicos dentro del intervalo, o incluso sin ningún punto de datos dentro del intervalo, se identifican explícitamente o se refieren a solo unos pocos puntos de datos específicos, debe entenderse que los inventores aprecian y entienden que debe considerarse que cualquiera y todos los puntos de datos dentro del intervalo se han especificado, y que los inventores poseían el conocimiento de todo el intervalo y de todos los puntos dentro del intervalo.

A lo largo de toda la descripción, que incluye las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a menos que se especifique de cualquier otra manera.

Como se usa en la descripción y en las reivindicaciones, "cerca" es inclusivo de "en." El término "y/o" se refiere tanto al caso inclusivo "y" como al caso exclusivo "o", y se usa en la presente memoria 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 como porcentaje en peso (% en peso), basado en el peso total de la corriente o composición particular presente, a menos que se indique de cualquier otra manera. La temperatura ambiente es de 25 °C y la presión atmosférica es de 101,325 kPa a menos que se indique de cualquier otra manera.

Para los fines en la presente memoria:

el ácido acético puede abreviarse como "AcOH";
el acetaldehído puede abreviarse como "AcH";
el acetato de metilo puede abreviarse "MeAc";
el metanol puede abreviarse "MeOH";
el yoduro de metilo puede abreviarse como "MeI";
el yoduro de hidrógeno puede abreviarse como "HI";
el monóxido de carbono puede abreviarse "CO"; y
dimetiléter puede abreviarse "DME".

HI se refiere al yoduro de hidrógeno molecular o al ácido yodhídrico disociado cuando se ioniza al menos parcialmente en un medio polar, típicamente un medio que comprende al menos algo de agua. A menos que se especifique lo contrario, los dos se mencionan indistintamente. A menos que se especifique de cualquier otra manera, la concentración de HI se determina mediante la valoración ácido-base mediante el uso de un punto final potenciométrico. En particular, la concentración de HI se determina mediante valoración con una solución estándar de acetato de litio hasta un punto final potenciométrico. Debe entenderse que, para los fines en la presente memoria, la concentración de HI no se determina al sustraer una concentración de yoduro que se supone asociada con una medición de metales corrosivos u otros cationes distintos de H^+ , del yoduro iónico total presente en una muestra.

Debe entenderse que la concentración de HI no se refiere a la concentración de iones yoduro. La concentración de HI se refiere específicamente a la concentración de HI determinada mediante valoración potenciométrica.

Este procedimiento de sustracción es un procedimiento poco confiable e impreciso para determinar concentraciones de HI relativamente más bajas (es decir, menos de aproximadamente 5 por ciento en peso) debido al hecho de que asume que todos los cationes distintos de H^+ (tal como los cationes de Fe, Ni, Cr, Mo) se asocian con el anión yoduro exclusivamente. En realidad, una porción significativa de los cationes metálicos en este procedimiento puede estar asociada con el anión acetato. Adicionalmente, muchos de estos cationes metálicos tienen múltiples estados de valencia, lo que añade aún más falta de confiabilidad a la suposición sobre la cantidad de anión yoduro que podría estar asociado con estos metales. Finalmente, este procedimiento da lugar a una determinación poco confiable de la concentración real de HI, especialmente en vista de la capacidad de realizar una valoración simple directamente representativa de la concentración de HI.

Para los fines en la presente memoria, un "producto de destilación" o "destilado" de una columna de destilación se refiere al menos a una de las fracciones condensables de más bajo punto de ebullición que sale en o cerca de la parte superior (por ejemplo, próxima a la parte superior) de la columna de destilación, y/o la forma condensada de esa corriente o composición. Obviamente, todas las fracciones son finalmente condensables, sin embargo, para los fines en la presente memoria, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el procedimiento, tal como lo entiende fácilmente un experto en la técnica. Los ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir, por ejemplo, nitrógeno o hidrógeno. De la misma manera, una corriente de productos destilados puede ser tomada justo debajo de la salida más alta de una columna de destilación, por ejemplo, en la que la fracción de más bajo punto de ebullición es una corriente no condensable o representa una corriente insignificante, como se entendería fácilmente por un experto en la técnica.

Los "fondos" o "residuos" de una columna de destilación se refieren a una o más de las fracciones de más alto punto de ebullición que salen en o cerca del fondo de la columna de destilación, referidas además en la presente memoria como que fluyen desde el sumidero inferior de la columna. Debe entenderse que puede tomarse un residuo justo por encima de la salida del fondo de una columna de destilación, por ejemplo, en la que la fracción pesada producida por la columna es una sal, un alquitrán inutilizable, un producto de desecho sólido o una corriente insignificante como entendería fácilmente un experto en la técnica.

Para los fines en la presente memoria, las columnas de destilación comprenden una zona de destilación y una zona de sumidero inferior. La zona de destilación incluye todo por encima de la zona del sumidero inferior, es decir, entre la zona del sumidero inferior y la parte superior de la columna. Para los fines en la presente memoria, la zona del sumidero inferior se refiere a la porción inferior de la columna de destilación en la que está presente un depósito de líquido de los componentes de mayor punto de ebullición (por ejemplo, el fondo de una columna de destilación) desde el cual fluye la corriente del fondo o del residuo al salir de la columna. La zona del sumidero inferior puede incluir rehervidores, equipos de control y similares.

Debe entenderse que el término "pasaje", "vías de flujo", "conductos de flujo", en relación con los componentes internos de una columna de destilación, se usan indistintamente para referirse a agujeros, tubos, canales, hendijas, desagües, que están dispuestos de lado a lado y/o que proporcionan una vía para que el líquido y/o el vapor se muevan de un lado del componente interno al otro lado del componente interno. Los ejemplos de pasajes dispuestos de lado a lado de una estructura, tal como un distribuidor de líquido de una columna de destilación, incluyen agujeros de drenaje, tubos de drenaje, hendijas de drenaje, que permiten que un líquido fluya a través de la estructura de un lado a otro. El tiempo promedio de estadía se define como la suma total de todo el volumen de líquido retenido para una fase dada dentro de una zona de destilación dividido 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 de líquido contenido en los diversos componentes internos de la columna, que incluye los colectores, distribuidores, así como también el líquido contenido en bandejas, dentro de bajantes y/o dentro de secciones de lecho empacado estructurado o al azar.

Corriente de productos de vapor

La producción de ácido acético a través de la carbonilación de metanol implica la formación de un medio de reacción en un reactor, y la vaporización instantánea del medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente de reciclado líquida y una corriente de productos de vapor. La corriente de productos de vapor después se destila en una o más columnas de destilación para eliminar los subproductos y formar un producto de ácido acético. La presente invención proporciona procedimientos de producción de ácido acético mientras se reduce la formación de subproductos al mantener una concentración específica de yoduro de metilo en la corriente de productos de vapor formada en la etapa de vaporización instantánea. El yoduro de metilo es un promotor útil para el catalizador de carbonilación. Sin embargo, durante la separación, el yoduro de metilo tiende a concentrarse con el ácido acético que se separa del medio de reacción. Por consiguiente, para evitar pérdidas costosas a través de emisiones fugitivas y para reducir las impurezas de yoduro en el producto de ácido acético, el yoduro de metilo debe separarse del ácido acético y volver al medio de reacción.

De acuerdo con la presente invención, las concentraciones de yoduro de metilo se mantienen a un nivel suficiente en el producto de vapor para respaldar el aumento de las tasas de producción mientras se reduce la cantidad de yoduro de metilo que debe recuperarse de la corriente de productos de vapor. En una realización, el procedimiento puede comprender además introducir un compuesto de litio en el reactor y mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso. Como se describió en la presente memoria, es ventajoso reducir el yoduro de metilo en el reactor al mantener estos niveles de acetato de litio. La reducción del yoduro de metilo en el reactor mediante el uso de acetato de litio puede controlar ventajosamente el yoduro de metilo en la corriente de producto de vapor en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso.

La reducción de la cantidad de yoduro de metilo disminuye ventajosamente el cuello de botella de las columnas de destilación debido a las menores cantidades de yoduro de metilo que deben separarse. La reducción del cuello de botella de las columnas de destilación aumenta ventajosamente las capacidades de producción y reduce los costos operativos. Mantener el yoduro de metilo en los niveles deseados en el producto de vapor además mantiene

beneficiosamente las concentraciones de yoduro de hidrógeno en las columnas de destilación aguas abajo a niveles bajos y, por lo tanto, minimiza la corrosión de las columnas.

5 En una realización, la presente invención se dirige a un procedimiento de producción de ácido acético que comprende la carbonilación de una corriente de alimentación de reactivos en presencia de agua, un catalizador de rodio, una sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción en un reactor. Dicha corriente de alimentación de reactivos comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetílico o mezclas de los mismos. El procedimiento comprende además introducir un compuesto de litio en el reactor, mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso, separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de productos de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, y destilar al menos una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm y una corriente de productos destilados que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo.

20 Como se muestra en la patente de los EE.UU. Núm. 7.820.855, las tasas de producción disminuyen a medida que disminuyen las concentraciones de yoduro de metilo, basado en el caudal másico desde el reactor al recipiente de vaporización instantánea. La presente invención puede mantener tasas de producción más altas sin incurrir en la disminución del caudal másico como se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 7.820.855. El yoduro de metilo a una concentración menor a 24 % en peso da como resultado velocidades de producción indeseablemente bajas. Por otro lado, las corrientes de productos de vapor que tienen yoduro de metilo a concentraciones mayores o iguales a 36 % en peso aumentan la carga en las columnas de destilación necesarias para eliminar el yoduro de metilo, lo que afecta negativamente la capacidad de producción. El yoduro de metilo no puede eliminarse en la corriente de productos de vapor mediante el uso del recipiente de vaporización instantánea y, por lo tanto, debe recuperarse a través de las columnas de destilación. Mantener la concentración de yoduro de metilo en el intervalo de 24 a menos de 36 % en peso en el producto de vapor es importante para controlar la formación de yoduro de hidrógeno, que es el resultado de la hidrólisis del yoduro de metilo. El yoduro de hidrógeno es un compuesto conocido que causa corrosión y puede concentrarse de manera indeseada con concentraciones de yoduro de metilo superiores a 36 % en peso en la corriente de producto de vapor. Por lo tanto, tener una corriente de producto de vapor de yoduro de metilo con 24 % en peso a menos de 36 % en peso puede proporcionar el control deseado del yoduro de hidrógeno.

35 El producto de vapor puede muestrearse mediante el uso de técnicas de medición en línea para medir el contenido de yoduro de metilo y proporcionar una retroalimentación en tiempo real o casi en tiempo real. El muestreo en línea de la corriente de productos de vapor es más fácil que el muestreo del medio de reacción líquido. Además, la concentración de yoduro de metilo en el producto de vapor se relaciona con la concentración de yoduro de metilo en el reactor y proporciona una indicación indirecta de la misma. La capacidad de mantener una concentración constante de yoduro de metilo en la corriente de productos de vapor es útil para establecer una programación para añadir yoduro de metilo al reactor. Por ejemplo, en un procedimiento comercial, se pierden pequeñas cantidades de yoduro de metilo debido a emisiones fugitivas y al uso de diversas corrientes de depuración en el sistema de separación. A medida que disminuye la concentración de yoduro de metilo en el producto de vapor, puede añadirse yoduro de metilo adicional al reactor. Por el contrario, cuando la concentración de yoduro de metilo es demasiado alta, una porción de la fase líquida pesada de la columna de fracciones ligeras puede depurarse del sistema.

45 Además del yoduro de metilo, la corriente de producto de vapor comprende además ácido acético, acetato de metilo y agua. Los productos derivados tales como el yoduro de hidrógeno, el acetaldehído y el ácido propiónico pueden además estar presentes en la corriente de productos de vapor. Los reactivos, es decir, metanol y monóxido de carbono, cuando no se consumen, pueden recuperarse en la corriente de productos de vapor. En una realización, la corriente de producto de vapor comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, y agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, basado en el peso total de la corriente de productos de vapor. Con mayor preferencia, la corriente de producto de vapor comprende ácido acético en una cantidad de 55 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 8 % en peso, agua en una cantidad de 0,5 a 14 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,01 a 0,8 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 0,5 % en peso. Aún en una realización preferente adicional, la corriente de producto de vapor puede comprender ácido acético en una cantidad de 60 a 70 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 25 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 6,5 % en peso, agua en una cantidad de 1 a 8 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,01 a 0,7 % en peso y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 0,1 % en peso.

60 La concentración de acetaldehído en la corriente de producto de vapor puede ser de 0,005 a 1 % en peso, por ejemplo, de 0,01 a 0,8 % en peso, o de 0,01 a 0,7 % en peso, basado en el peso total de la corriente de productos de vapor. En realizaciones, el acetaldehído puede estar presente en cantidades menores o iguales a 1 % en peso, por ejemplo, menores o iguales a 0,9 % en peso, menores o iguales a 0,8 % en peso, menores o iguales a 0,7 % en peso, menores o iguales a 0,6 % en peso, o menores o iguales a 0,5 % en peso, y/o el acetaldehído puede estar presente en cantidades mayores o iguales a 0,005 % en peso, por ejemplo, mayores o iguales a 0,01 % en peso, mayores o iguales a 0,05 % en

5 peso, o mayores o iguales a 0,1 % en peso. Además del acetaldehído, puede haber además otros compuestos reductores de permanganato ("PRC"), tales como acetona, metil etil cetona, butilaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y productos de condensación aldólicos de los mismos. En una realización, una prueba de permanganato de potasio adecuada es JIS K1351 (2007). Estos compuestos, si están presentes en la corriente de productos de vapor, generalmente están en una cantidad similar o inferior a las concentraciones de acetaldehído. En una realización, es conveniente eliminar los PRC, que incluyen el acetaldehído, para mantener bajas concentraciones de los PRC en la corriente de productos de vapor. Esto puede reducir la formación de impurezas/subproductos en el reactor.

10 La corriente de productos de vapor puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, menor o igual a 0,5 % en peso, o menor o igual a 0,1 % en peso. En términos de intervalos, el yoduro de hidrógeno puede estar presente en cantidades de 0,0001 a 1 % en peso, por ejemplo, de 0,0001 a 0,5 % en peso, de 0,0001 a 0,1 % en peso. En algunas realizaciones, cuando el yoduro de hidrógeno se controla en el reactor, el yoduro de hidrógeno puede estar presente en una cantidad de menor a 0,0001 % en peso. Estas cantidades más bajas usualmente están ligeramente por encima de los límites de detección.

15 La corriente de productos de vapor está preferentemente, sustancialmente libre, es decir, contiene menos de 0,0001 % en peso de ácido propiónico, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor.

20 En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende separar un medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de producto de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm y una corriente de productos de destilación que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo.

25 La presente invención facilita además ventajosamente mantener un equilibrio de agua en el sistema de separación y, en particular, durante las etapas de destilación mediante el control de la producción neta de agua. Como resultado, la invención inhibe o previene beneficiosamente aumentos en el contenido de agua que pueden requerir la depuración de agua del sistema. La depuración de agua puede también resultar de manera adversa en la pérdida de promotores catalíticos tanto como el yoduro de metilo. En realizaciones ejemplares, la producción neta de agua en la etapa de destilación aumenta en menos o igual a 0,5 %, por ejemplo, en menos o igual a 0,1 % o en menos o igual a 0,05 %, sobre la concentración de agua en la corriente de producto de vapor que se alimenta en la etapa de destilación. Por el contrario, la patente de los EE.UU. Núm. 9.006.483 describe las reacciones de promoción que conducen a la formación de agua y permite añadir más agua en la etapa de destilación. Se esperaría que aumentos en la producción neta de agua fueran mayores debido a la promoción de estas reacciones y adiciones, lo que llevaría a una mayor carga en el equipo de destilación.

30 La corriente de productos de vapor se alimenta a una columna de destilación, por ejemplo, una primera columna, que puede denominarse además como una columna de fracciones ligeras. En una realización opcional, puede condensarse una porción de la corriente de productos de vapor. La primera columna separa la corriente de productos de vapor para formar una corriente derivada, una corriente de producto y, opcionalmente, una corriente de fondos. La corriente de producto de ácido acético puede retirarse como una corriente de extracción lateral, y con mayor preferencia como una corriente de extracción lateral líquida. En una realización, la corriente de producto de ácido acético comprende principalmente ácido acético y puede comprender además agua, yoduro de metilo, acetato de metilo o yoduro de hidrógeno. La corriente de producto de ácido acético retirada en la corriente de extracción lateral comprende preferentemente ácido acético en una cantidad mayor o igual a 90 % en peso de ácido acético, basado en el peso total de la corriente de extracción lateral, por ejemplo, mayor o igual a 94 % en peso o mayor o igual que 96 % en peso. En términos de intervalos, la corriente de producto de ácido acético comprende ácido acético en una cantidad de 90 a 99,5 % en peso, por ejemplo, de 90 a 99 % en peso, o de 91 a 98 % en peso. Dichas concentraciones permiten que la mayoría del ácido acético alimentado a la primera columna se retire en la corriente de extracción lateral para una purificación adicional. Aunque pueden estar presentes cantidades menores de ácido acético, el ácido acético preferentemente no se recupera como un producto en la parte superior o los fondos de la primera columna.

35 El procedimiento incluye preferentemente una etapa de mantener una concentración de agua en la corriente de extracción lateral en una cantidad de 1 a 9 % en peso, por ejemplo, de 1 a 3 % en peso, y con mayor preferencia de 1,1 a 2,5 % en peso. En realizaciones, la concentración de agua en la corriente lateral se mantiene mayor o igual a 1 % en peso, o mayor o igual a 1,1 % en peso, o mayor o igual a 1,3 % en peso, o mayor o igual a 1,5 % en peso, o mayor o igual a 2 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración de agua en la corriente lateral se mantiene menor o igual a 3 % en peso, o menor o igual a 2,8 % en peso, o menor o igual a 2,5 % en peso, o menor o igual a 2,1 % en peso. En realizaciones, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mantiene menor o igual a 300 wppm, por ejemplo, menor o igual a 275 wppm, menor o igual a 250 wppm, menor o igual a 225 wppm, menor o igual a 175

wppm, o menor o igual a 50 wppm y/o en realizaciones, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mantiene mayor o igual a 0,05 wppm, por ejemplo, mayor o igual a 0,1 wppm, mayor o igual a 1 wppm, mayor o igual a 5 wppm, mayor o igual a 10 wppm o mayor o igual a 50 wppm. En términos de intervalos, la corriente de extracción lateral comprende preferentemente yoduro de hidrógeno en una cantidad de 0,05 a 300 wppm, basada en el peso total de la corriente de extracción lateral, por ejemplo, de 0,1 a 50 wppm, o de 5 a 30 wppm. El yoduro de hidrógeno es soluble en mezclas de ácido acético-agua que contienen agua en una cantidad de 3 a 8 % en peso, y la solubilidad del yoduro de hidrógeno disminuye a medida que disminuye la concentración de agua. Esta correlación da como resultado un aumento de la volatilidad del yoduro de hidrógeno, lo que lleva a que se recojan cantidades reducidas de yoduro de hidrógeno en la cabeza de la columna. Aunque otros han indicado que el yoduro de hidrógeno es corrosivo, una cierta cantidad de yoduro de hidrógeno en algunas condiciones puede actuar de manera beneficiosa como un catalizador, tal como un catalizador para formar éter dimetílico como se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 7.223.883 (que describe los beneficios de la formación de éter dimetílico en ciertos procedimientos de separación de ácido acético).

Además del ácido acético y el agua, la corriente de extracción lateral puede comprender además uno o más yoduros de alquilo C₁-C₁₄ en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 5% en peso, de 0,6 a 4 % en peso, de 0,7 a 3,7 % en peso, o de 0,8 a 3,6 % en peso. En una realización, uno o más de los yoduros de alquilo C₁-C₁₄ comprenden yoduro de metilo. Otros yoduros de alquilo como el yoduro de hexilo pueden formarse además a partir de impurezas de carbonilo tal como el acetaldehído. Con mayor preferencia, la corriente de extracción lateral comprende uno o más yoduros de alquilo C₁-C₁₄ en una cantidad de 0,5 a 3 % en peso. Debido a la presencia de agua, la corriente de extracción lateral puede contener además acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 5 % en peso, de 0,6 a 4 % en peso, de 0,7 a 3,7 % en peso, o de 0,8 a 3,6 % en peso.

En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende separar un medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de producto de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de metilo en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso y una corriente de productos de destilación que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo. El procedimiento incluye además, preferentemente, una etapa de mantener una concentración de agua en la corriente de extracción lateral en una cantidad de 1 a 9 % en peso, por ejemplo, de 1 a 3 % en peso. En una realización, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mantiene a menos de o igual a 300 wppm.

En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende separar un medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de producto de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso y una corriente de productos de destilación que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo. El procedimiento incluye además, de manera preferente, una etapa de mantenimiento de una concentración de agua en la corriente de extracción lateral en una cantidad de 1 a 9 % en peso, por ejemplo, de 1 a 3 % en peso. En una realización, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mantiene menor o igual a 300 wppm.

En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende separar un medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de producto de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético, yoduro de metilo en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso y acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso, y obtener una corriente de productos destilados que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo. El procedimiento incluye además, preferentemente, una etapa de mantener una concentración de agua en la corriente de extracción lateral en una cantidad de 1 a 9 % en peso, por ejemplo, de 1 a 3 % en peso. En una realización, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mantiene a menos de o igual a 300 wppm.

Como se proporciona en la presente memoria, en las realizaciones, puede haber una cantidad estable de otros componentes e impurezas del reactor, tal como yoduros de alquilo C₁-C₁₄, específicamente, yoduro de metilo y acetato de metilo en la corriente de extracción lateral en base a la concentración de agua. Por cantidad estable se entiende que la concentración de uno o más yoduros de alquilo C₁-C₁₄ y la concentración de acetato de metilo está dentro del intervalo de ± 0.9 % en peso de la concentración de agua en la corriente lateral, por ejemplo, ± 0.7 % en peso, ± 0.6 % en

5 peso, ± 0.5 % en peso, ± 0.4 % en peso, ± 0.3 % en peso, ± 0.2 % en peso, o ± 0.1 % en peso. Por ejemplo, cuando la concentración de agua es 2,5 % en peso, la concentración de yoduros de alquilo C₁-C₁₄ es de 1,6 a 3,4 % en peso, y la concentración de acetato de metilo es de 1,6 a 3,4 % en peso. Esto puede lograrse mediante control de una velocidad de reciclado de una porción de la fase líquida ligera al reactor. En algunas realizaciones, controlar la velocidad de reciclado de una porción de la fase líquida ligera al reactor puede lograr una concentración estable de yoduro de metilo en la corriente lateral dentro del intervalo de $\pm 0,6$ % en peso de la concentración de agua en la corriente lateral, por ejemplo, $\pm 0,5$ % en peso, $\pm 0,4$ % en peso, $\pm 0,3$ % en peso, $\pm 0,2$ % en peso, o $\pm 0,1$ % en peso.

10 En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilación de una corriente de alimentación de reactivos en presencia de agua, un catalizador de rodio, una sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción en un reactor. La corriente de alimentación de reactivos comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetílico o mezclas de los mismos. El procedimiento comprende además introducir un compuesto de litio en el reactor, mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso, separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de producto de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm y obtener una corriente de productos destilados que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo. La corriente de producto de ácido acético comprende cada yoduro de metilo y acetato de metilo en una cantidad de $\pm 0,9$ % en peso de la concentración de agua en la corriente lateral. En una realización, la corriente de vapor puede comprender además acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso.

25 Mantener la concentración deseada de yoduro de metilo en la corriente de producto de vapor es una mejora con respecto a otros procedimientos que se centran en las concentraciones de agua y de acetato de metilo en el producto de vapor que alimenta la primera columna, como los descritos en la patente de los EE.UU. Núm. 9.006.483. A diferencia del agua y el acetato de metilo, el yoduro de metilo tiene un valor significativo y cuya pérdida puede representar una pérdida sustancial en el costo. Una de las ventajas del procedimiento divulgado en la presente memoria es que separa el yoduro de metilo del resto y lo retorna al reactor, lo que permite la recuperación de este valioso promotor de catálisis.

35 La concentración de yoduro de hidrógeno de la corriente de extracción lateral se determina mediante valoración potenciométrica mediante el uso de acetato de litio como valorante. Otros han determinado el contenido de yoduro de hidrógeno indirectamente por cálculo. La publicación de EE.UU. Núm. 2013/0310603, por ejemplo, indica que la concentración de iones de yoduro puede calcularse al sustraer la concentración de iones de yoduro derivada de la forma de sal de yoduro (lo que incluye los yoduros derivados de cocatalizadores y yoduro metálico) de la concentración total de iones de yoduro (I⁻). Dichas técnicas de cálculo indirecto son típicamente inexactas, lo que da como resultado una pobre indicación de la concentración real de yoduro de hidrógeno debido en gran parte a las inexactitudes de los procedimientos subyacentes de medición de iones. Además, esta técnica de cálculo indirecto no tiene en cuenta otras formas de yoduro porque los cationes metálicos se miden y se asume incorrectamente que están completamente asociados solo con aniones de yoduro, mientras que, de hecho, los cationes metálicos pueden estar asociados con otros aniones, tales como aniones catalíticos y de acetato. En contraste, la medición directa de la concentración de yoduro de hidrógeno de acuerdo con la presente invención refleja ventajosamente la concentración real de yoduro de hidrógeno en el sistema, y puede dar como resultado una precisión tan baja como 0,01 %. En una realización, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral puede determinarse por valoración potenciométrica mediante el uso de acetato de litio como valorante.

Etapas de Reacción

50 Una reacción ejemplar y el sistema de recuperación de ácido acético 100 se muestran 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 se dirigen al reactor de carbonilación en fase líquida 105, en el que se produce la reacción de carbonilación para formar ácido acético.

55 La corriente de alimentación 101 que contiene metanol puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo. La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede derivarse en parte de una alimentación nueva o puede reciclarse del sistema. Al menos parte del metanol y/o los derivados reactivos del mismo pueden convertirse en acetato de metilo en el medio de reacción líquido por esterificación con ácido acético.

60 Las temperaturas de reacción típicas para la carbonilación pueden ser de 150 a 250 °C, con intervalo de preferencia de 180 a 225 °C. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente, pero típicamente es de 2 a 30 atm, por ejemplo, de 3 a 10 atm. La presión parcial de hidrógeno en el reactor es típicamente de 0,05 a 2 atm, por ejemplo, de 0,25 a 1,9 atm. En algunas realizaciones, la presente invención puede funcionar con una presión parcial de hidrógeno de 0,3 a 2 atm, por ejemplo, de 0,3 a 1,5 atm, o de 0,4 a 1,5 atm. Debido a la presión parcial de los productos derivados y la presión de vapor de los líquidos contenidos, la presión total del reactor puede variar de 15 a 40

atm. La velocidad de producción de ácido acético puede ser de 5 a 50 mol/L·h, por ejemplo, de 10 a 40 mol/L·h, y preferentemente de 15 a 35 mol/L·h.

El reactor de carbonilación 105 es preferentemente un recipiente mecánicamente agitado, un recipiente con una mezcla con reflujo circulante o con eductores, o un recipiente de tipo columna de burbujas, con o sin un agitador, dentro del cual se mantienen los contenidos de líquido o suspensión reaccionantes, preferentemente automáticamente, un nivel predeterminado, que preferentemente permanece sustancialmente constante durante la operación normal. En el reactor de carbonilación 105, se introducen continuamente metanol fresco, monóxido de carbono y suficiente agua según sea necesario para mantener concentraciones adecuadas en el medio de reacción.

El catalizador metálico puede comprender un metal del Grupo VIII. Los catalizadores adecuados del Grupo VIII incluyen catalizadores de rodio y/o iridio. Cuando se usa un catalizador de rodio, el catalizador de rodio puede añadirse en cualquier forma adecuada de manera que el rodio esté en la solución catalítica como una mezcla de equilibrio que incluye $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ -anión, como es bien conocido en la técnica. Las sales de yoduro opcionalmente mantenidas en las mezclas de reacción de los procedimientos descritos en la presente memoria pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o alcalinotérreo, de amonio cuaternario, de sales de fósforo o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el copromotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de los mismos. El copromotor del catalizador puede añadirse como una sal no yodada que generará una sal yodada. El copromotor del catalizador puede introducirse directamente en el sistema de reacción. Alternativamente, puede generarse la sal yodada *in situ* dado que, en las condiciones de operación del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sales no yodadas reaccionará con yoduro de metilo o ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar el correspondiente copromotor del catalizador. Para detalles adicionales con respecto a la catálisis de rodio y la generación de sal de yoduro, véase la patente de los EE.UU. Núms. 5.001.259; 5.026.908; 5.144.068 y 7.005.541. La carbonilación de metanol que utiliza catalizador de iridio es bien conocida y generalmente se describe en la patente de los EE.UU. Núms. 5.942.460, 5.932.764, 5.883.295, 5.877.348, 5.877.347 y 5.696.284.

El promotor catalítico que contiene halógeno del sistema catalítico puede incluir un haluro orgánico, tal como haluros de alquilo, de arilo y de alquilo o arilo sustituidos. Preferentemente, el promotor del catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo. Aún con mayor preferencia, el promotor del catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo en el que el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol de alimentación, que se carbonila. Por lo tanto, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro incluirá haluro de metilo, y con mayor preferencia yoduro de metilo. En una realización, la concentración de yoduro de metilo se mantiene en la corriente de producto de vapor a una concentración de 24 % en peso a menos de 36 % en peso. En una realización, el medio de reacción puede tener una concentración de yoduro de metilo de 7 % en peso o menos, por ejemplo, de 4 a 7 % en peso.

Los componentes del medio de reacción se mantienen dentro de límites definidos para asegurar una producción suficiente de ácido acético. El medio de reacción contiene una concentración del catalizador metálico, por ejemplo, catalizador de rodio, en una cantidad de 200 a 3000 wppm, por ejemplo, de 800 a 3000 wppm, o de 900 a 1500 wppm. La concentración de agua en el medio de reacción se mantiene para que sea menor o igual a 14 % en peso, por ejemplo, de 0,1 % en peso a 14 % en peso, de 0,2 % en peso a 10 % en peso o de 0,25 % en peso a 5 % en peso. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones de poca agua y el medio de reacción contiene agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso, por ejemplo, de 0,1 a 3,1 % en peso o de 0,5 a 2,8 % en peso. La concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene para que sea de 3 a 20 % en peso, por ejemplo, de 4 a 13,9 % en peso, o de 4 a 7 % en peso. La concentración de la sal de yoduro, por ejemplo, yoduro de litio, en el medio de reacción se mantiene para que sea de 1 a 25 % en peso, por ejemplo, de 2 a 20 % en peso, de 3 a 20 % en peso. La concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene para que sea de 0,5 a 30 % en peso, por ejemplo, de 0,3 a 20 % en peso, de 0,6 a 9 % en peso, o de 0,6 a 4,1 % en peso. Estas cantidades se basan en el peso total del medio de reacción. La concentración de ácido acético en el medio de reacción es generalmente mayor o igual a 30 % en peso, por ejemplo, mayor o igual a 40 % en peso o mayor o igual a 50 % en peso.

Acetato de Litio en el Medio de Reacción

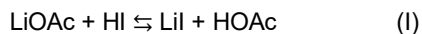
El procedimiento de producción de ácido acético incluye además introducir un compuesto de litio en el reactor para mantener la concentración de acetato de litio en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso en el medio de reacción. Sin estar atado a la teoría, el acetato de litio en el medio de reacción en estas concentraciones puede reducir el yoduro de metilo en el medio de reacción y, por lo tanto, puede permitir el control del yoduro de metilo en la corriente de vapor para que sea menor a 36 % en peso como se describe en la presente memoria. Además, la introducción del compuesto de litio en el reactor ayuda a estabilizar el catalizador de rodio y, por lo tanto, reduce la cantidad de yoduro de metilo en el medio de reacción necesario para lograr la actividad adecuada. Sin la introducción del compuesto de litio, se necesitaría rodio adicional cuando la concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción disminuya.

En las realizaciones, se introduce una cantidad del compuesto de litio en el reactor para mantener en el medio de reacción la concentración de yoduro de hidrógeno en una cantidad de 0,1 a 1,3 % en peso. En las realizaciones, la concentración del catalizador de rodio se mantiene en una cantidad de 200 a 3000 wppm en el medio de reacción, la concentración de agua se mantiene en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso en el medio de reacción y la concentración

de acetato de metilo se mantiene de 0,6 a 4,1 % en peso en el medio de reacción, basado en el peso total del medio de reacción presente en el reactor de carbonilación.

5 En las realizaciones, el compuesto de litio introducido en el reactor se selecciona del grupo que consiste en acetato de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxidos de litio, otras sales orgánicas de litio y mezclas de los mismos. En las realizaciones, el compuesto de litio es soluble en el medio de reacción. En una realización, puede usarse acetato de litio dihidratado como fuente del compuesto de litio.

10 El acetato de litio reacciona con el yoduro de hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción de equilibrio (I) para formar yoduro de litio y ácido acético:



15 Se piensa que el acetato de litio proporciona un control mejorado de la concentración de yoduro de hidrógeno con relación a otros acetatos, tal como el acetato de metilo, presente en el medio de reacción. Sin estar sujeto por la teoría, el acetato de litio es una base conjugada de ácido acético y, por lo tanto, reactiva frente al yoduro de hidrógeno mediante una reacción ácido-base. Se cree que esta propiedad da como resultado un equilibrio de la reacción (I) que favorece los productos de reacción sobre y por encima de los producidos por el equilibrio correspondiente de acetato de metilo y yoduro de hidrógeno. Este equilibrio mejorado se favorece por concentraciones de agua menores o iguales 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, excepto por las pérdidas de volatilidad y pequeñas cantidades de arrastre en el producto crudo de vapor. En contraste, la volatilidad relativamente alta del acetato de metilo permite que el material se destile en el tren de purificación, haciendo que el control del acetato de metilo sea más difícil. El acetato de litio es mucho más fácil de mantener y controlar en el procedimiento a bajas concentraciones consistentes de yoduro de hidrógeno. En consecuencia, puede emplearse una cantidad relativamente pequeña de acetato de litio con relación a la cantidad de acetato de metilo necesaria para controlar las concentraciones de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. Se ha descubierto además que el acetato de litio es al menos tres veces más eficaz que el acetato de metilo en la promoción de la adición oxidativa de yoduro de metilo al complejo de rodio [I].

20 En realizaciones, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene mayor o igual a 0,3 % en peso, o mayor o igual a 0,35 % en peso, o mayor o igual a 0,4 % en peso, o mayor o igual a 0,45 % en peso, o mayor o igual a 0,5 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene menor o igual a 0,7 % en peso, o menor o igual a 0,65 % en peso, o menor o igual a 0,6 % en peso, o menor o igual a 0,55 % en peso.

25 En la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende la carbonilación de una corriente de alimentación de reactivos que comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetílico o mezclas de los mismos en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción en un reactor, introducir un compuesto de litio en el reactor, mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso, separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente del producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm y obtener una corriente de productos destilados que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo.

30 Se ha descubierto que un exceso de acetato de litio en el medio de reacción puede afectar negativamente a los otros compuestos en el medio de reacción, lo que conduce a una disminución de la productividad. Por el contrario, se ha descubierto que una concentración de acetato de litio en el medio de reacción por debajo de 0,3 % en peso no puede mantener las concentraciones de yoduro de hidrógeno deseadas en el medio de reacción por debajo del 1,3 % en peso.

35 En las realizaciones, el compuesto de litio puede introducirse de forma continua o intermitente en el medio de reacción. En realizaciones, el compuesto de litio se introduce durante el arranque del reactor. En realizaciones, el compuesto de litio se introduce intermitentemente para reemplazar las pérdidas por arrastre.

40 En algunas realizaciones, las velocidades de reacción deseadas se obtienen incluso a bajas concentraciones de agua al mantener una concentración de éster en el medio de reacción del ácido carboxílico deseado y un alcohol, convenientemente el alcohol usado en la carbonilación, y un ion de yoduro adicional que está por encima del ion de yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Un éster deseado es el acetato de metilo. El ion yoduro adicional es convenientemente una sal de yoduro, con yoduro de litio que es preferido. Se ha encontrado que en concentraciones bajas de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de la velocidad solo cuando están presentes concentraciones relativamente altas de cada uno de estos componentes y que la promoción es mayor cuando ambos componentes están presentes simultáneamente.

Reacción de Carbonilación

5 La reacción de carbonilación de metanol al producto de ácido acético puede llevarse a cabo al poner en contacto la alimentación de metanol con monóxido de carbono gaseoso, burbujeado a través de un medio de reacción con disolvente de ácido acético que contiene el catalizador de rodio, el promotor de yoduro de metilo, acetato de metilo y sal yodada soluble adicional, en condiciones de temperatura y presión adecuadas para formar el producto de carbonilación. Se reconocerá generalmente que lo importante es la concentración de iones de yoduro en el sistema catalítico y no el catión asociado 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. Pueden mantenerse en el medio de reacción cualquier sal de yoduro metálico, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, u otros cationes tales como los basados en compuestos de amina o fosfina (opcionalmente, cationes ternarios o cuaternarios), siempre y cuando la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado de yoduro. Cuando el yoduro es una sal metálica, se prefiere que sea una sal yodada de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y el Grupo IIA de la tabla periódica, como se expone en "Handbook of Chemistry and Physics" published por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83ª edición). En particular, los yoduros de metales alcalinos son útiles, con yoduro de litio que es particularmente adecuado. En el procedimiento de carbonilación con bajo contenido de agua, el ion yoduro adicional por encima del ion yoduro presente como yoduro de hidrógeno generalmente está presente en la solución catalítica en cantidades de manera que que la concentración total de iones yoduro es de 1 a 25 % en peso y el acetato de metilo generalmente está presente en cantidades de 0,5 a 30 % en peso, y el yoduro de metilo generalmente está presente en cantidades de 1 a 25 % en peso. El catalizador de rodio generalmente está presente en cantidades de 200 a 3000 wppm.

25 El medio de reacción puede contener además impurezas que deben controlarse para evitar la formación de subproductos. Estas impurezas tienden a concentrarse en la corriente de vapor. Una impureza en el medio de reacción puede ser yoduro de etilo, que 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. Adicionalmente, se ha descubierto que el contenido de etanol en la fuente de metanol, la presión parcial de 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, por consiguiente, la concentración de ácido propiónico en el producto final de ácido acético.

35 En las realizaciones, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede mantenerse adicionalmente por debajo de 250 wppm al mantener la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción en menos de o igual a 750 wppm sin eliminar el ácido propiónico del producto de ácido acético.

40 En las realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción y el ácido propiónico en el producto de ácido acético pueden estar presentes en una relación en peso de 3:1 a 1:2. En las realizaciones, la concentración de acetaldehído: yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene en una relación en peso de 2:1 a 20:1.

En las realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción puede mantenerse mediante control de al menos uno 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.

45 En las realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla para que sea menor o igual a 750 wppm, o por ejemplo, menor o igual a 650 wppm, o menor o igual a 550 wppm, o menor que o igual a 450 wppm, o menor o igual a 350 wppm. En las realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla en más de o igual a 1 wppm o, por ejemplo, 5 wppm, o 10 wppm, o 20 wppm, o 25 wppm, y menor o igual a 650 wppm, o por ejemplo, 550 wppm, o 450 wppm, o 350 wppm.

50 En las realizaciones, la relación en peso de yoduro de etilo en el medio de reacción a ácido propiónico en el producto de ácido acético puede variar de 3: 1 a 1: 2, o por ejemplo, de 5: 2 a 1: 2, o de 2: 1 a 1: 2, o de 3: 2 a 1: 2.

55 En las realizaciones, la relación en peso de acetaldehído con yoduro de etilo en el medio de reacción puede variar de 20:1 a 2:1, o por ejemplo, de 15:1 a 2:1 o de 9:1 a 2:1.

60 En un procedimiento de carbonilación típico, el monóxido de carbono se introduce continuamente en el reactor de carbonilación, convenientemente debajo del agitador, que puede usarse para agitar los contenidos. La alimentación gaseosa preferentemente se dispersa completamente por el líquido de reacción por este medio de agitación. La temperatura del reactor puede controlarse y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión total deseada del reactor. La corriente 113 que comprende el medio de reacción líquido sale del reactor 105.

65 Convenientemente, la corriente de depuración gaseosa 106 se descarga del reactor 105 para evitar la acumulación de los productos derivados gaseosos y para mantener una presión parcial de monóxido de carbono fija a una presión total del reactor dada. En una realización, la corriente gaseosa 106 contiene cantidades bajas de yoduro de hidrógeno de

menos o igual a 1 % en peso, por ejemplo, menor o igual a 0,9 % en peso, menor o igual a 0,8 % en peso, menor o igual a 0,7 % en peso, menor o igual a 0,5 % en peso. El yoduro de hidrógeno en exceso de estas cantidades puede aumentar la carga sobre el depurador para evitar que se depure el yoduro de hidrógeno. El uso de mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso controla ventajosamente la concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción en una cantidad de 0,1 a 1,3 % en peso. Reducir el yoduro de hidrógeno en el medio de reacción puede reducir además, ventajosamente, el yoduro de hidrógeno en la corriente gaseosa. Las realizaciones que usan acetato de litio en el medio de reacción reducen ventajosamente el yoduro de hidrógeno y dan como resultado que se retire menos yoduro de hidrógeno al recipiente de vaporización instantánea, así como también menos hidrógeno en la corriente gaseosa.

Esta realización adicional puede comprender además depurar la corriente gaseosa para eliminar el yoduro de hidrógeno de una corriente de depuración. Típicamente, el sistema de tratamiento es un depurador, separador o absorbente, tal como un absorbente de presión oscilante.

En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende carbonilar una corriente de alimentación de reactivos que comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetilico o mezclas de los mismos en un reactor. La corriente de alimentación de reactivos forma un medio de reacción con agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo en el reactor. El procedimiento comprende además introducir un compuesto de litio en el reactor, mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso, descargar del reactor una corriente gaseosa que comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad menor que 1 % en peso. El procedimiento comprende además separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de productos de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm y obtener una corriente de productos destilados que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo.

El sistema de producción de ácido acético incluye preferentemente el sistema de separación 108, empleado para recuperar el ácido acético y reciclar el catalizador metálico, el yoduro de metilo, el acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del procedimiento. Una o más de las corrientes de reciclado pueden combinarse antes de ser introducidas en el sistema de reacción, que comprende el reactor y el recipiente de vaporización instantáneo. El sistema de separación controla además, preferentemente, el contenido de agua y ácido acético en el reactor de carbonilación, así como también en todo el sistema, y facilita la eliminación del compuesto reductor de permanganato ("PRC"). Los PRC pueden incluir, acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y productos de condensación aldólicas de los mismos.

El medio de reacción se extrae del reactor de carbonilación 105 a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y se proporciona al recipiente de vaporización instantánea 110 a través de la corriente 113. El reactor 105 y el recipiente de vaporización instantánea 110, junto con las bombas, los respiraderos, las tuberías y las válvulas asociadas, comprenden el sistema de reacción. La separación por vaporización instantánea puede llevarse a cabo a una temperatura de 80 °C a 280 °C, bajo una presión absoluta de 0,25 a 10 atm, y con mayor preferencia de 100 °C a 260 °C y de 0,3 a 10 atm. En una realización, el recipiente de vaporización instantánea puede operar bajo una presión reducida con relación al reactor. En el recipiente de vaporización instantánea 110, el medio de reacción se separa en una etapa de separación por vaporización instantánea para obtener una corriente de producto de vapor 112 que comprende ácido acético y yoduro de metilo, como se describe en la presente memoria, y la corriente líquida de reciclado 111 que comprende una solución que contiene catalizador. 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 y agua y se recicla al reactor, como se divulga anteriormente. Antes de retornar la corriente líquida de reciclado al reactor, una corriente de deslizamiento puede pasar a través de un lecho de eliminación de metales corrosivos, como un lecho de intercambio iónico, para eliminar los metales corrosivos arrastrados, tal como níquel, hierro, cromo y molibdeno, como se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 5.731.252. Además, el lecho de eliminación de metal corrosivos puede usarse para eliminar compuestos de nitrógeno, tal como aminas, como se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 8.697.908.

La corriente de productos de vapor 112 se describió anteriormente como que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, y agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, basado en el peso total de la corriente de productos de vapor. La concentración de acetaldehído en la corriente de productos de vapor puede ser de 0,005 a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de productos de vapor, por ejemplo, de 0,01 a 0,8 % en peso, o de 0,01 a 0,7 % en peso. La corriente de productos de vapor 112 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de productos de vapor, por ejemplo, menor o igual a 0,5 % en peso, o menor o igual a 0,1 % en peso.

La corriente líquida de reciclado 111 comprende ácido acético, el catalizador metálico, metales corrosivos, así como también otros diversos compuestos. En una realización, la corriente líquida de reciclado comprende ácido acético en una cantidad de 60 a 90 % en peso, catalizador metálico en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso; metales corrosivos (por ejemplo, níquel, hierro y cromo) en una cantidad total de 10 a 2500 wppm; yoduro de litio en una cantidad de 5 a 20 % en peso; yoduro de metilo en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso; acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso; agua en una cantidad de 0,1 a 8 % en peso; acetaldehído en una cantidad menor o igual a 1 % en peso (por ejemplo, de 0,0001 a 1 % en peso de acetaldehído); y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 0,5 % en peso (por ejemplo, de 0,0001 a 0,5 % en peso de yoduro de hidrógeno).

En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, carbonilando una corriente de alimentación de reactivos que comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetilico o mezclas de los mismos en un reactor. La corriente de alimentación de reactivos forma un medio de reacción en presencia de agua, un catalizador de rodio, una sal de yoduro y yoduro de metilo. El procedimiento comprende además separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado. En una realización, la corriente líquida de reciclado comprende un catalizador de rodio en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, yoduro de litio en una cantidad de 5 a 20 % en peso, metales corrosivos en una cantidad de 10 a 2500 wppm, ácido acético en una cantidad de 60 a 90 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, agua en una cantidad de 0,1 a 8 % en peso. La corriente líquida de reciclado comprende además una corriente de productos de vapor que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 15 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso, y destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad de menos de o igual a 300 wppm y obtener una corriente de productos de destilación que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo.

Los caudales respectivos de la corriente de productos de vapor 112 y la corriente líquida de reciclado 111 pueden variar, y en una realización ejemplar de 15 % a 55 % del flujo en el recipiente de vaporización instantánea 110 se elimina como corriente de productos de vapor 112, y de 45 % a 85 % del flujo se elimina como corriente líquida de reciclado 111. La solución que contiene catalizador puede ser predominantemente ácido acético que contiene el catalizador metálico, por ejemplo, rodio y/o iridio, y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo y agua y se recicla al reactor 105, como se divulga anteriormente. Antes de retornar la corriente líquida de reciclado al reactor, una corriente de deslizamiento puede pasar a través de un lecho de eliminación de metales corrosivos, tal como un lecho de intercambio iónico, para eliminar los metales corrosivos arrastrados, tal como níquel, hierro, cromo y molibdeno, como se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 5.731.252. El lecho de eliminación de metales corrosivos puede usarse para eliminar compuestos de nitrógeno, tal como aminas, como se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 8.697.908.

Además del ácido acético, el yoduro de metilo y el acetaldehído, la corriente de productos de vapor 112 puede comprender además acetato de metilo, agua, yoduro de hidrógeno y otros PRC, por ejemplo, crotonaldehído. Los gases disueltos que salen del reactor 105 y entran en el recipiente de vaporización instantánea 110 comprenden una porción del monóxido de carbono y pueden contener además subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Tales gases disueltos salen del recipiente de vaporización instantánea 110 como parte de la corriente de productos de vapor 112. En una realización, el monóxido de carbono en la corriente de depuración gaseosa 106 puede alimentarse a la base del recipiente de vaporización instantánea 110 para mejorar la estabilidad del rodio.

Recuperación de Ácido Acético

La destilación y recuperación del ácido acético no está particularmente limitada para los fines de la presente invención. En una realización se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende separar un medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de productos de vapor que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso; destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad de menos de o igual a 300 wppm y una corriente de productos de destilación que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo; condensar la corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, y destilar la corriente de producto de ácido acético en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético.

Primera Columna

Como se muestra en la Figura 1, la corriente de productos de vapor 112 que comprende de 24 a menos de 36 % en peso de yoduro de metilo se dirige a una primera columna 120, también denominada columna de fracciones ligeras. En

una realización, la corriente de productos de vapor 112 comprende ácido acético, acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y acetaldehído, junto con otras impurezas tales como yoduro de hidrógeno y/o crotonaldehído, y/o subproductos tal como ácido propiónico. La destilación produce una corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición 122, un producto de ácido acético purificado que preferentemente se elimina a través de una corriente de extracción lateral 123 y una corriente de residuos de alto punto de ebullición 121. La mayoría del ácido acético se elimina en la corriente de extracción lateral 123 y preferentemente se recupera poco o nada de ácido acético de la corriente 121 de residuos de alto punto de ebullición. Aunque la concentración de ácido acético puede ser relativamente alta en la corriente de residuos de ebullición 121, el flujo másico de la corriente de residuos de ebullición 121 con relación a la corriente lateral 123 es muy pequeño. En las realizaciones, el flujo másico de la corriente de residuos de ebullición 121 es menor o igual a 0,75 % de la corriente lateral 123, por ejemplo, menor o igual a 0,55 %, o menor o igual a 0,45 %.

En una realización, la corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición 122 comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, por ejemplo, mayor o igual a 10 % en peso, o mayor o igual a 25 % en peso. En términos de intervalos, la corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición 112 puede comprender agua en una cantidad de 5 % en peso a 80 % en peso, por ejemplo, de 10 % en peso a 70 % en peso o de 25 % en peso a 60 % en peso. Reducir la concentración de agua a menos del 5 % en peso generalmente no es ventajoso porque daría como resultado una gran corriente de reciclado de ácido acético de regreso al sistema de reacción y aumentaría la corriente de reciclado en todo el sistema de purificación. Además del agua, la corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición 122 puede comprender además acetato de metilo, yoduro de metilo e impurezas de carbonilo, tales como los PRC, que se concentran preferentemente en la corriente de vapor de productos de destilación para eliminar del ácido acético en la corriente de extracción lateral 123.

Como se muestra, la corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición 122 preferentemente se condensa y se dirige a una unidad de separación de fase de productos de destilación, como se muestra por el decantador de productos de destilación 124. Convenientemente, se mantienen las condiciones de manera que la corriente de vapor condensada de productos de destilación de bajo punto de ebullición 122, una vez en el decantador 124, pueda separarse y formar una fase líquida ligera 133 y una fase líquida pesada 134. La separación de fases debe mantener dos fases separadas, sin formar una tercera fase o emulsión entre las fases. Un componente de gas de escape puede ser descargado a través de la línea 132 del decantador 124. En realizaciones, el tiempo de estadía promedio de la corriente de vapor condensada de productos de destilación de bajo punto de ebullición 122 en el decantador de productos de destilación 124 es mayor o igual a 1 minuto, por ejemplo, mayor o igual a 3 minutos, mayor o igual a 5 minutos, mayor que o igual a 10 minutos, y/o el tiempo de estadía promedio es menor o igual a 60 minutos, por ejemplo, menor o igual a 45 minutos, o menor o igual a 30 minutos, o menor o igual a 25 minutos.

Aunque las composiciones específicas de la fase líquida ligera 133 pueden variar ampliamente, algunas composiciones ejemplares se proporcionan a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1

Fase Líquida Ligera Ejemplar de los Productos de Destilación de Fracciones Ligeras

	<u>conc. (% en peso)</u>	<u>conc. (% en peso)</u>	<u>conc. (% en peso)</u>
Agua	40-80	50-75	70-75
Acetato de metilo	1-50	1-25	1-15
Ácido acético	1-40	1-25	5-15
PRC (AcH)	<5	<3	<1
Yoduro de metilo	<10	<5	<3
Yoduro de hidrógeno	< 1	<0,5	0.001-0.5

En una realización, el decantador de productos de destilación 124 se dispone y construye para mantener un nivel de interfase bajo para evitar un exceso de retención de yoduro de metilo. Aunque las composiciones específicas de la fase líquida pesada 134 pueden variar ampliamente, algunas composiciones ejemplares se proporcionan a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Fase Líquida Pesada Ejemplar de los Productos de Destilación de Fracciones Ligeras			
	<u>conc. (% en peso)</u>	<u>conc. (% en peso)</u>	<u>conc. (% en peso)</u>
Agua	< 3	0.05-1	0.01-1
Acetato de metilo	0.1-25	0.5-20	0.7-15
Ácido acético	0.1-10	0.5-10	0.7-10
PRC (AcH)	<5	<3	0.05-0.5
Yoduro de metilo	60-98	60-95	80-90
Yoduro de hidrógeno	< 1	<0,5	0.001-0.5

La densidad de la fase líquida pesada 134 puede ser de 1,3 a 2, por ejemplo, de 1,5 a 1,8, de 1,5 a 1,75 o de 1,55 a 1,7. Como se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 6.677.480, la densidad medida en la fase líquida pesada 134 puede correlacionarse con la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. A medida que disminuye la densidad, aumenta la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. En una realización de la presente invención, la fase líquida pesada 134 se recicla al reactor y la fase líquida ligera 133 se controla para que se recicle a través de la misma bomba. Puede ser conveniente reciclar una porción de la fase líquida ligera 133 que no interrumpa la bomba y para mantener una densidad de la fase líquida ligera 133 y la fase líquida pesada combinadas, mayor o igual a 1,3, por ejemplo, mayor o igual a 1,4, mayor o igual a 1,5, o mayor o igual a 1,7. Como se describe en la presente memoria, una porción de la fase líquida pesada 134 puede tratarse para eliminar impurezas, tales como acetaldehído.

Como se indica en las Tablas 1 y 2, la concentración de agua en la fase líquida ligera 133 es mayor que la fase líquida pesada 134, y por lo tanto la presente invención puede controlar la concentración de agua de la corriente lateral a través del reciclado de la fase líquida ligera. La concentración de componentes en la corriente de extracción lateral 123, tal como agua y/o yoduro de hidrógeno, puede controlarse mediante la velocidad de reciclado de la fase líquida ligera 133 al sistema de reacción. La relación de reflujo (la tasa de caudal másico del reflujo dividido por el flujo másico total que sale de la parte superior de la columna 120, lo que incluye tanto la fase líquida pesada 134, que puede o no reciclarse completamente, como la fase líquida ligera 133) con la primera columna de la fase líquida ligera 133 a través de la línea 135 es preferentemente de 0,05 a 0,4, por ejemplo, de 0,1 a 0,35 o de 0,15 a 0,3. En una realización, para reducir la relación de reflujo, el número de bandejas teóricas por encima de la corriente de extracción lateral y la parte superior de la primera columna puede ser mayor que 5, por ejemplo, preferentemente mayor que 10. En una realización, para reducir la relación de reflujo, el número de bandejas teóricas por encima de la corriente lateral y la parte superior de la primera columna puede ser mayor que 5, por ejemplo, preferentemente mayor que 10. En una realización, puede usarse una válvula de flujo y/o monitor de flujo (no mostrado) para controlar el reflujo en la línea 135 y el reciclado en la línea 136.

En una realización, el reciclado de la fase líquida ligera en la línea 136 de retorno al reactor 105 es de hasta o igual a 20 %, por ejemplo, hasta o igual a 10 %, de la fase líquida ligera total 133 condensada a partir de los productos de destilación de la columna (reflujo más reciclado). En términos de intervalos, el reciclado de la fase líquida ligera en la línea 136 puede ser de 0 a 20 %, por ejemplo, de 0,1 a 20 %, de 0,5 a 20 %, de 1 a 15 %, o de 1 a 10 %, de la fase líquida ligera total 133, que se condensa a partir de la corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición (reflujo más reciclado). La porción restante puede usarse como un reflujo en la columna de fracciones ligeras o alimentarse a un sistema de eliminación de PRC. Por ejemplo, el reciclado en la línea 136 puede combinarse con la corriente líquida de reciclado 111 y retornarse al reactor 105. En una realización, el reciclado en la línea 136 puede combinarse con otra corriente que se recicle al sistema de reacción, por ejemplo, al reactor 105 o al recipiente 110 de vaporización instantánea. Cuando la corriente de productos de destilación condensados 138 de la columna de secado 125 se separa en fases para formar una fase acuosa y una fase orgánica, el reciclado en la línea 136 puede combinarse preferentemente con la fase acuosa. Alternativamente, el reciclado en la línea 136 puede combinarse, o al menos combinarse parcialmente, con la fase líquida pesada 134 y/o la fase orgánica de la corriente de productos de destilación 138.

Sistema de Eliminación de PRC

Aunque no se muestra, una porción de la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134 puede separarse y dirigirse al sistema de eliminación de PRC o acetaldehído para recuperar yoduro de metilo y acetato de metilo durante el procedimiento de eliminación de acetaldehído. Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134 contienen cada una los PRC y el procedimiento puede incluir la eliminación de impurezas de carbonilo, tal como acetaldehído, que deterioran la calidad del producto de ácido acético y pueden eliminarse de manera adecuada en columnas y absorbentes adecuados para la eliminación de impurezas como se describe en la patente de los EE.UU. Núms. 6.143.930; 6.339.171; 7.223.883; 7.223.886; 7.855.306; 7.884.237; 8.889.904; y la publicación de los EE.UU. Núm. 2006/0011462. Las impurezas de carbonilo, tal como el acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores catalíticos de yoduro para formar yoduros de alquilo, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro

de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, etc. Además, debido a que muchas impurezas se originan con acetaldehído, es conveniente eliminar las impurezas de carbonilo de la fase ligera líquida.

5 La porción de la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134 alimentadas al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede variar de 1 % a 99 % del flujo másico de la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134, por ejemplo, de 1 a 50 %, de 2 a 45 %, de 5 a 40 %, de 5 a 30 % o de 5 a 20 %. Además en algunas realizaciones, una porción de la fase líquida ligera 133 y de la fase líquida pesada 134 puede alimentarse al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC. La porción de la fase líquida ligera 133 que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede someterse a reflujo en la primera columna o reciclarse al reactor, como se describe en la
10 presente memoria. La porción de la fase líquida pesada 134 que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede reciclarse al reactor. Aunque una porción de la fase líquida pesada 134 puede someterse a reflujo en la primera columna, es más conveniente retornar la fase líquida pesada enriquecida con yoduro de metilo 134 al reactor.

15 En una realización, una porción de la fase líquida ligera 133 y/o de la fase líquida pesada 134 se alimenta a una columna de destilación que enriquece los productos de destilación de la misma para tener acetaldehído y yoduro de metilo. En dependencia de la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas, y los productos de destilación de la segunda columna pueden enriquecerse en acetaldehído y yoduro de metilo. El éter dimetilico, que puede formarse in situ, también puede estar presente en los productos de destilación. Los productos de destilación
20 pueden someterse a una o más etapas de extracción para eliminar un residuo de refinado enriquecido en yoduro de metilo y un extractante. Una porción de residuos de refinado puede retornarse a la columna de destilación, primera columna, decantador de productos de destilación y/o reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada 134 se trata en el sistema de eliminación de PRC, puede ser conveniente retornar una porción del residuo de refinado a la columna de destilación o al reactor. Además, por ejemplo, cuando la fase líquida ligera 133 se trata en el sistema de eliminación de
25 PRC, puede ser conveniente retornar una porción del residuo de refinado a la primera columna, al decantador de productos de destilación o al reactor. En algunas realizaciones, el extractante puede destilarse aún más para eliminar el agua, que se retorna a una o más etapas de extracción. Los fondos de la columna, que contienen más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida ligera 133, pueden además reciclarse al reactor 105 y/o someterse a reflujo a la primera columna 120.

30 En una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende carbonillar una corriente de alimentación de reactivos que comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetilico o mezclas de los mismos en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción en un reactor, introducir un compuesto de litio en el reactor, mantener una concentración de acetato
35 de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso, separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de productos de vapor que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso. El procedimiento comprende además destilar al menos una porción de la corriente de productos de vapor en
40 una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm y obtener una corriente de productos de destilación que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo; condensar la corriente de productos de destilación y separar en fases la condensación de productos de destilación para formar una fase líquida ligera y una fase líquida pesada; y tratar una porción de la fase líquida pesada para eliminar al menos un compuesto reductor de permanganato seleccionado del
45 grupo que consiste en acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y los productos de la condensación aldólica de los mismos.

En algunas realizaciones, el procedimiento incluye uno o más analizadores en línea para medir las concentraciones de varios componentes en las diversas corrientes. Por ejemplo, puede usarse un analizador en línea para determinar la
50 concentración de yoduro de hidrógeno de la corriente de extracción lateral 123 al alimentar una corriente de muestra, por ejemplo, una corriente de depuración de muestra, a un analizador en línea (no mostrado).

Segunda Columna

55 El ácido acético eliminado mediante la corriente de extracción lateral 123 preferentemente se somete a una purificación adicional, tal como en una segunda columna 125, también denominada columna de secado. La segunda columna separa la corriente de extracción lateral 123 para formar una corriente de productos de destilación acuosos 126 que comprende principalmente agua, y la corriente de producto 127 que comprende principalmente ácido acético. El agua de la corriente lateral se concentra en la corriente de productos de destilación acuosos y los productos de destilación
60 acuosos comprenden más de o igual a 90 % de agua en la corriente lateral, por ejemplo, mayor o igual a 95 %, mayor o igual a 97 %, mayor o igual a 99 %. La corriente de productos de destilación acuosos 126 puede comprender agua en una cantidad de 50 a 90 % en peso, por ejemplo, de 50 a 85 % en peso, de 55 a 85 % en peso, de 60 a 80 % en peso, o de 60 a 75 % en peso. En realizaciones, la corriente de productos de destilación acuosos puede comprender agua en una cantidad menor o igual a 90 % en peso, por ejemplo, menor o igual a 75 % en peso, menor o igual a 70 % en peso,
65 menor o igual a 65 % en peso. El acetato de metilo y el yoduro de metilo se eliminan además de la corriente lateral y se concentran en la corriente de productos de destilación. La corriente de producto 127 preferentemente comprende o

5 consiste esencialmente en ácido acético y puede retirarse en el fondo de la segunda columna 125 o una corriente lateral cerca del fondo. Cuando se retira como una corriente lateral cerca del fondo, la corriente lateral puede ser una corriente líquida o de vapor. En realizaciones preferidas, la corriente de producto 127 comprende ácido acético en una cantidad mayor o igual a 90 % en peso, por ejemplo, mayor o igual a 95 % en peso o mayor o igual a 98 % en peso. La corriente de producto 127 puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, al pasar a través de una resina de intercambio iónico, antes de almacenarse o transportarse para uso comercial.

10 De manera similar, la corriente de productos de destilación acuosos 126 de la segunda columna 125 contiene un componente de reacción, tal como yoduro de metilo, acetato de metilo y agua, y es preferible retener estos componentes de reacción dentro del procedimiento. La corriente de productos de destilación acuosos 126 se condensa mediante un intercambiador de calor en la corriente 138, que se recicla al reactor 105 y/o a la segunda columna de reflujo 125. Un componente de gas de escape puede descargarse a través de la línea 137 de la corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición condensados 126. De manera similar a la corriente de vapor de productos de destilación condensados 138 puede separarse además para formar una fase acuosa y una fase orgánica, y estas fases pueden reciclarse o someterse a reflujo según sea necesario para mantener las concentraciones en el medio de reacción.

20 En una realización, la concentración de agua de la corriente lateral se controla para equilibrar el agua en las dos columnas primera y segunda. Cuando se usa menos de 14 % en peso de agua en el medio de reacción, con mayor preferencia, menos de 4,1 % en peso de agua puede no haber suficiente agua en la segunda columna para operar la columna de manera estable. Aunque puede ser posible reducir la concentración de agua en la corriente lateral a menos de 1 % en peso, esto provocaría un desequilibrio en la segunda columna, lo que podría hacer que la recuperación de ácido acético se vuelva más difícil y, por lo tanto, da como resultado un producto fuera de especificación. Además, al tener agua en la corriente lateral, la segunda columna puede eliminar esa agua en los productos de destilación acuosos. La relación de reciclado entre la fase líquida ligera de la primera columna y los productos de destilación acuosos de la segunda columna ayuda a mantener las concentraciones convenientes de agua en el reactor mientras mantienen las operaciones estables en la primera y segunda columnas de destilación. En una realización, la relación de reciclado del flujo másico de la fase líquida ligera reciclada al reactor con el flujo másico de los productos de destilación acuosos en el reactor es menor o igual a 2, por ejemplo, menor o igual a 1,8, menor que o igual a 1,5, menor o igual a 1, menor o igual a 0,7, menor o igual a 0,5, menor o igual a 0,35, menor o igual a 0,25 y/o la relación de reciclado del flujo másico de la fase líquida ligera reciclada al reactor con el flujo másico de los productos de destilación acuosos en el reactor es mayor o igual a 0, por ejemplo, mayor o igual a 0,05, mayor o igual a 0,1, mayor o igual a 0,15, o mayor o igual a 0,2.

35 Por lo tanto, en una realización, se proporciona un procedimiento de producción de ácido acético que comprende carbonilar una corriente de alimentación de reactivos en presencia de agua, un catalizador de rodio, una sal de yoduro y yoduro de metilo para formar un medio de reacción en un reactor. La corriente de alimentación de reactivos comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetilico o mezclas de los mismos. El procedimiento comprende además introducir un compuesto de litio en el reactor, mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 40 de 0,3 a 0,7 % en peso; separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de reciclado y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso; y destilar al menos una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 300 wppm, y obtener una corriente de productos de destilación que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de metilo, condensar la primera corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera; destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado y una segunda corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición; condensar la segunda corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición para obtener una corriente de reciclado acuosa, que comprende agua en una cantidad menor o igual a 90 % en peso; y reciclar la segunda corriente de vapor de productos de destilación de bajo punto de ebullición al reactor, en la que la relación de reciclado del flujo másico de la fase líquida ligera reciclada al reactor con el flujo másico de la corriente de reciclado acuosa en el reactor es menor o igual a 2, por ejemplo, de 0 a 2.

55 Para recuperar líquidos residuales de la corriente del respiradero, en particular las líneas 106, 132 y 137, estas líneas pueden alimentarse a un depurador que funciona con metanol y/o ácido acético en frío para eliminar el acetato de metilo y el yoduro de metilo. Un depurador adecuado se describe en la patente de los EE.UU. Núm. 8.318977.

60 Las columnas de destilación de la presente invención pueden ser una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de placas, una columna empacutada y otras. Las columnas de placas pueden incluir una columna de placas perforadas, una columna con tapa de burbujas, una columna de bandeja de Kittel, una bandeja de uniflujo o una columna de bandeja ondulada. Para una columna de placas, el número teórico de placas no está particularmente limitado y, en dependencia de la especie del componente que se va a separar, puede incluir hasta 80 placas, por ejemplo, de 2 a 80, de 5 a 60, de 5 a 50, o con mayor preferencia de 7 a 35. La columna de destilación puede incluir una combinación de diferentes aparatos de destilación. Por ejemplo, puede usarse una combinación de columna con tapa de

burbuja y columna de placas perforadas, así como una combinación de columna de placas perforadas y una columna empaquetada.

5 La temperatura y la presión de destilación en el sistema de destilación pueden seleccionarse adecuadamente en dependencia de la condición como la especie del ácido carboxílico objetivo y las especies de la columna de destilación, o el objetivo de eliminación seleccionado de la impureza de punto de ebullición inferior y la impureza de punto de ebullición más alto, de acuerdo con la composición de la corriente de alimentación. Por ejemplo, en un caso en el que la columna de destilación lleva a cabo la purificación de ácido acético, la presión interna de la columna de destilación (usualmente la presión de la parte superior de la columna) puede ser de 0,01 a 1 MPa, por ejemplo, de 0,02 a 0,7 MPa, y con mayor preferencia, de 0,05 a 0,5 MPa en términos de presión manométrica. Además, la temperatura de destilación de la columna de destilación, es decir, la temperatura interna de la columna a la temperatura de la parte superior de la columna, puede controlarse mediante ajuste de la presión interna de la columna y, por ejemplo, puede ser de 20 a 200 °C, por ejemplo, de 50 a 180 °C, y con mayor preferencia de 100 a 160 °C.

15 El material de cada miembro o unidad asociado con el sistema de destilación, que incluyen las columnas, válvulas, condensadores, receptores, bombas, rehervidores y componentes internos, y diversas líneas, cada uno de las cuales se comunica con el sistema de destilación pueden estar fabricados de materiales adecuados, como vidrio, metal, cerámica o combinaciones de los mismos, y no se limita particularmente a uno específico. De acuerdo con la presente invención, el material del sistema de destilación anterior y diversas líneas son un metal de transición o una aleación a base de metal de transición tal como aleación de hierro, por ejemplo, una aleación de acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, circonio o aleación de circonio de los mismos, titanio o aleación de titanio de los mismos, o aleación de aluminio. Las aleaciones a base de hierro adecuadas incluyen aquellas que contienen hierro como componente principal, por ejemplo, un acero inoxidable que comprende además cromo, níquel, molibdeno y otros. Las aleaciones a base de níquel adecuadas incluyen aquellas que contienen níquel como componente principal y uno o más de cromo, hierro, cobalto, molibdeno, tungsteno, manganeso y otros, por ejemplo, HASTELLOY™ e INCONEL™. Los metales resistentes a la corrosión pueden ser particularmente adecuados como materiales para el sistema de destilación y diversas líneas.

Lecho de Protección

30 Una baja concentración total de yoduro, por ejemplo, hasta 5 wppm, por ejemplo, hasta 1 wppm, en el producto de ácido acético purificado, permite la eliminación del yoduro mediante el uso de un lecho de protección. El uso de uno o más lechos de protección para eliminar el yoduro residual mejora en gran medida la calidad del producto de ácido acético purificado. Las corrientes de ácido carboxílico, por ejemplo, las corrientes de ácido acético, que se contaminan con haluros y/o metales corrosivos pueden ponerse en contacto con la composición de resina de intercambio iónico en una amplia gama de condiciones de operación. Preferentemente, la composición de resina de intercambio iónico se proporciona en un lecho de protección. El uso de lechos de protección para purificar corrientes de ácido carboxílico contaminadas está bien documentado en la técnica, por ejemplo, la patente de los EE.UU. Núms. 4.615.806; 5.653.853; 5.731.252; y 6.225.498. Generalmente, una corriente de ácido carboxílico líquido contaminado se pone en contacto con la composición de resina de intercambio iónico, que preferentemente es divulgado en el lecho de protección. Los contaminantes de haluro, por ejemplo, contaminantes de yoduro, reaccionan con el metal para formar yoduros metálicos. En algunas realizaciones, las porciones hidrocarbonadas, por ejemplo, grupos metilo, que pueden estar asociados con el yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso del ácido acético contaminado con yoduro de metilo, se produciría acetato de metilo como un subproducto de la eliminación del yoduro. La formación de este producto de esterificación típicamente no tiene un efecto perjudicial sobre la corriente de ácido carboxílico tratada.

En una realización, la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico intercambiada con metales y puede comprender al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio. En una realización, al menos 1 % de los sitios de intercambio de ácidos fuertes de dicha resina intercambiada con metales están ocupados por plata. En una realización, al menos 1 % de los sitios de intercambio de ácidos fuertes de dicha resina intercambiada con metales están ocupados por mercurio. El procedimiento puede comprender además tratar el producto de ácido acético purificado con una resina de intercambio catiónico para recuperar algo de plata, mercurio, paladio o rodio.

55 La presión durante la etapa de contacto se limita principalmente por la resistencia física de la resina. En una realización, el contacto se realiza a presiones que varían de 0,1 MPa a 1 MPa, por ejemplo, de 0,1 MPa a 0,8 MPa o de 0,1 MPa a 0,5 MPa. Sin embargo, por conveniencia, tanto la presión como la temperatura pueden establecerse preferentemente de manera que la corriente de ácido carboxílico contaminada se procese como un líquido. Por tanto, por ejemplo, cuando se opera a presión atmosférica, que generalmente se prefiere en base a consideraciones económicas, la temperatura puede variar de 17 °C (el punto de congelación del ácido acético) a 118 °C (el punto de ebullición del ácido acético). Está dentro del alcance de los expertos en la técnica determinar intervalos análogos para corrientes de productos que comprenden otros compuestos de ácido carboxílico. La temperatura de la etapa de contacto preferentemente se mantiene relativamente baja para minimizar la degradación de la resina. En una realización, el contacto se realiza a una temperatura que varía de 25 °C a 120 °C, por ejemplo, de 25 °C a 100 °C o de 50 °C a 100 °C. Algunas resinas macrorreticulares catiónicas típicamente comienzan a degradarse (a través del mecanismo de la desulfonación aromática catalizada por ácido) a temperaturas de 150 °C. Los ácidos carboxílicos que tienen hasta 5 átomos de

carbono, por ejemplo, hasta 3 átomos de carbono, permanecen líquidos a estas temperaturas. Por lo tanto, la temperatura durante el contacto debe mantenerse por debajo de la temperatura de degradación de la resina utilizada. En algunas realizaciones, la temperatura de operación se mantiene por debajo del límite de temperatura de la resina, consistente con la operación en fase líquida y la cinética deseada para la eliminación de haluros.

5 La configuración del lecho de protección dentro de un tren de purificación de ácido acético puede variar ampliamente. Por ejemplo, el lecho de protección puede configurarse después de una columna de secado. Adicionalmente o
10 alternativamente, el lecho de protección puede configurarse después de una columna de eliminación de fracciones pesadas o una columna de acabado. Preferentemente, el lecho de protección se configura en una posición en la que la temperatura de la corriente del producto de ácido acético es baja, por ejemplo, menor o igual a 120 °C o menor o igual a 100 °C. Además de las ventajas discutidas anteriormente, la operación a temperatura más baja proporciona menos
15 corrosión en comparación con la operación a temperatura más alta. La operación a temperaturas más bajas proporciona menos formación de contaminantes metálicos corrosivos, que, como se divulga anteriormente, puede disminuir la vida útil general de la resina. Además, debido a que las temperaturas de operación más bajas resultan en menos corrosión, los recipientes ventajosamente no necesitan estar fabricados de metales caros resistentes a la corrosión, y pueden usarse metales de menor calidad, por ejemplo, acero inoxidable estándar.

En una realización, el caudal a través del lecho de protección varía de 0,1 volúmenes de lecho por hora ("BV/h") a 50 BV/h, por ejemplo, 1 BV/h a 20 BV/h o de 6 BV/h a 10 BV/h. Un volumen de lecho de medio orgánico es un volumen de
20 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 período de tiempo de una hora.

Para evitar agotar la resina con un producto de ácido acético purificado que es alto en la concentración total de yoduro, en una realización, el producto de ácido acético purificado en la corriente de fondos 127 se pone en contacto con un
25 lecho de protección cuando la concentración de yoduro total del producto de ácido acético purificado es de hasta 5 wppm, por ejemplo, preferentemente hasta 1 wppm. En una realización ejemplar, la concentración total de yoduro del producto de ácido acético purificado puede ser de 0,01 wppm a 5 wppm, por ejemplo, de 0,01 wppm a 1 wppm. Las concentraciones de yoduro superiores a 5 wppm pueden requerir volver a procesar el ácido acético fuera de
30 especificación. La concentración total de yoduro incluye tanto fuentes orgánicas, yoduros de alquilo C₁ a C₁₄ como inorgánicas, tales como yoduro de hidrógeno. Se obtiene una composición de ácido acético purificada como resultado del tratamiento con lecho de protección. La composición de ácido acético purificado, en una realización, comprende menos de o igual a 100 wppb de yoduros, por ejemplo, menos de o igual a 90 wppb, menos de o igual a 50 wppb, o
35 menos de o igual a 25 wppb. En una realización, la composición de ácido acético purificado comprende menos de o igual a 1000 wppb de metales corrosivos, por ejemplo, menos de o igual a 750 wppb, menos de o igual a 500 wppb o menos de o igual a 250 wppb. En términos de intervalos, la composición de ácido acético purificado puede comprender de 0 a 100 wppb de yoduros, por ejemplo, de 1 a 50 wppb; y/o de 0 a 1000 wppb de metales corrosivos, por ejemplo, de 1 a 500 wppb. En otras realizaciones, el lecho de protección elimina al menos 25 % en peso de los yoduros del producto
40 crudo de ácido acético, por ejemplo, al menos 50 % en peso o al menos 75 % en peso. En otras realizaciones, el lecho de protección elimina al menos 25 % en peso de los metales corrosivos del producto crudo de ácido acético, por ejemplo, al menos 50 % en peso o al menos 75 % en peso.

En otra realización, la corriente del producto puede ponerse en contacto con un intercambiador catiónico para eliminar los compuestos de litio. El intercambiador catiónico en forma ácida comprende una resina de resinas en forma ácida
45 macrorreticulares, macroporosas o mesoporosas de intercambio catiónico de ácido fuerte. Sin estar sujeto por la teoría de alimentar una corriente de producto a un intercambio iónico que comprende compuestos de litio en una cantidad mayor o igual a 10 wppm da como resultado el desplazamiento de metales en el producto tratado. Ventajosamente, esto puede superarse mediante el uso de un intercambiador catiónico aguas arriba de la resina de intercambio iónico. Después de contactar con el intercambiador catiónico, la corriente de producto puede tener una concentración de iones
50 de litio de menos de 50 partes en peso por billón (wppb), por ejemplo, menos de 10 wppb o menos de 5 wppb.

Aunque la corriente del producto puede ponerse en contacto con una resina de intercambio iónico para eliminar los yoduros, se prefiere no vaporizar rápidamente la corriente del producto o poner en contacto con la corriente de producto con un sistema de adsorción que contenga carbón activado. La vaporización instantánea de la corriente de producto no
55 es eficiente porque no hay una caída de presión suficiente para recuperar más de 50 % del ácido acético de la corriente de producto. Por lo tanto, en una realización, una porción no vaporizada de la corriente de producto se alimenta al lecho de intercambio iónico para eliminar yoduros.

Ejemplos

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

Ejemplo 1

65 El reactor, que contenía aproximadamente 900 ppm en peso de rodio en forma de un compuesto de carbonil yoduro de rodio y aproximadamente 9 % en peso de yoduro de metilo, así como también yoduro de litio, agua y acetato de metilo,

se alimentó con metanol, monóxido de carbono e hidrógeno para mantener una presión parcial de hidrógeno de al menos aproximadamente 0,27 atm (es decir, al menos aproximadamente 4 psi). La concentración de agua fue menor que 4 % en peso. El reactor mantuvo una temperatura entre aproximadamente 190 °C y 200 °C y funcionó a una presión superior a 28 atm (es decir, superior a 400 psig). Por medio de un control de nivel que detecta el nivel del líquido dentro del reactor, el medio de reacción líquido se retiró continuamente y se alimentó al recipiente de vaporización instantánea de una sola bandeja que operaba a aproximadamente 150 °C y aproximadamente 3,2 atm (es decir, 32,3 psig). El monóxido de carbono recuperado del respiradero del reactor se rocío en el medio de reacción retirado antes de entrar en el recipiente de vaporización instantánea. Aproximadamente 28 % del medio de reacción sale como la corriente de productos de vapor y la cantidad restante se retorna como un líquido al reactor. La corriente de producto de vapor se retiró a una temperatura de aproximadamente 50 °C. La composición de la corriente de productos de vapor fue la siguiente: 66,35 % en peso de ácido acético, 25,01 % en peso de yoduro de metilo; 5,97 % en peso de acetato de metilo, 1,53 % en peso de agua, 0,1 % en peso de acetaldehído y menos de 1 % en peso de yoduro de hidrógeno.

La corriente de productos de vapor se alimentó a una columna de fracciones ligeras para obtener una corriente de productos destilados y de extracción lateral. Un ejemplo típico de la concentración de HI en la corriente de extracción lateral se determinó mediante valoración de una cantidad suficiente de muestra de la corriente de extracción lateral con solución de acetato de litio 0,01 M en 50 ml de acetona. Se usó un electrodo de pH con Metrohm 716 DMS Titrino para determinar el punto final en el modo de valoración de punto de equivalencia dinámica. La concentración de HI en % en peso se calculó en base al consumo de valorante de acetato de litio como se representa en la siguiente ecuación.

$$\% \text{ en peso de HI} = \frac{(\text{ml de LiOAc}) (0,01 \text{ M}) (128 \text{ g/mol}) \times 100}{(\text{g de muestra})(1000 \text{ ml/L})}$$

Se analizó una muestra de composición de corriente de extracción lateral que tenía aproximadamente 1,9 % en peso de agua, aproximadamente 2,8 % en peso de yoduro de metilo y aproximadamente 2,5 % en peso de acetato de metilo, mediante el uso de este procedimiento de valoración de HI. Las concentraciones de HI variaron de 50 wppm a 300 wppm, cuando hubo un reciclado de la fase líquida ligera a partir de las fracciones ligeras de productos destilados al sistema de reacción. Por lo tanto, mantener la concentración de yoduro de metilo en la corriente de productos de vapor contribuyó a controlar las concentraciones de HI en la columna de las fracciones ligeras.

30 Ejemplo 2

Se repitió la reacción del Ejemplo 1, excepto que el yoduro de metilo en el medio de reacción fue aproximadamente 12 % en peso y la presión del recipiente de vaporización instantánea fue ligeramente menor, aproximadamente 3,1 atm (es decir, 30,8 psig). Aproximadamente 31 % del medio de reacción salió como la corriente de productos de vapor y la cantidad restante se retornó como un líquido al reactor. La composición de la corriente de productos de vapor fue la siguiente: 61,97 % en peso de ácido acético, 30,34 % en peso de yoduro de metilo; 5,05 % en peso de acetato de metilo, 1,54 % en peso de agua, 0,09 % en peso de acetaldehído y menos de 1 % en peso de yoduro de hidrógeno.

Una porción de la fase líquida ligera a partir de los productos destilados de las fracciones ligeras se recicló al sistema de reacción. La corriente de extracción lateral contenía 1,5 % en peso de agua, 3,6 % en peso de acetato de metilo, 2,1 % en peso de yoduro de metilo y menos de 25 wppm de HI, y el equilibrio comprendía ácido acético. Las concentraciones de HI fueron demasiado bajas para medir directamente con la valoración. La presencia de otros cationes en la extracción lateral hizo difícil la medición directa de HI. La medida del yoduro inorgánico total, es decir, el HI maximizado total posible, se realizó directamente. Otros yoduros inorgánicos pueden incluir yoduro de litio, así como también yoduro de metal corrosivo. Nuevamente, mantener la concentración de yoduro de metilo en la corriente de productos de vapor contribuyó beneficiosamente a controlar la concentración de HI en la columna de las fracciones ligeras y finalmente en la corriente de extracción lateral.

50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de producción de ácido acético, que comprende:
 10 carbonilar una corriente de alimentación de reactivos que comprende metanol, acetato de metilo, éter dimetílico, o
 mezclas de los mismos en un reactor en presencia de agua, catalizador de rodio, sal de yoduro y yoduro de metilo
 para formar un medio de reacción en un reactor;
 introducir un compuesto de litio en el reactor;
 15 mantener una concentración de acetato de litio en el medio de reacción en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso;
 separar el medio de reacción en un recipiente de vaporización instantánea para formar una corriente líquida de
 reciclado y una corriente de productos de vapor, que comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en
 peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor
 o igual a 9 % en peso, y agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso; y
 20 destilar al menos una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una
 corriente de producto de ácido acético que comprende ácido acético y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor
 o igual a 300 wppm y una corriente de productos destilados que comprende yoduro de metilo, agua y acetato de
 metilo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de producto de vapor comprende además
 25 acetaldehído en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso.
3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la corriente de producto de vapor
 comprende ácido acético en una cantidad de 55 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a 35 % en
 30 peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 8 % en peso, agua en una cantidad de 0,5 a 14 % en peso,
 acetaldehído en una cantidad de 0,01 a 0,7 % en peso, y comprende además yoduro de hidrógeno en una cantidad
 menor o igual a 0,5 % en peso.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además descargar del reactor una
 corriente gaseosa que comprende yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la corriente de productos destilados se
 35 separa en fases para formar una fase líquida ligera y una fase líquida pesada.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la fase líquida ligera comprende ácido acético en una cantidad
 de 1 a 40 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad menor o igual a 10 % en peso, acetato de metilo en una
 cantidad de 1 a 50 % en peso, agua en una cantidad de 40 a 80 % en peso, acetaldehído en una cantidad menor o igual
 a 5 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que una porción de la fase líquida pesada se trata para eliminar al
 40 menos un compuesto reductor de permanganato seleccionado del grupo que consiste en acetaldehído, acetona, metil
 etil cetona, butilaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído, y los productos de condensación
 aldólica de los mismos.
8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que una porción de la fase líquida ligera se retorna al reactor.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la corriente líquida de reciclado
 45 comprende un catalizador de rodio en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, yoduro de litio en una cantidad de 5 a 20
 % en peso, metales corrosivos en una cantidad de 10 a 2500 wppm, ácido acético en una cantidad de 60 a 90 % en
 peso, yoduro de metilo en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso,
 50 agua en una cantidad de 0,1 a 8 % en peso, acetaldehído en una cantidad de 0,0001 a 1 % en peso, y yoduro de
 hidrógeno en una cantidad de 0,0001 a 0,5 % en peso.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, 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 mezclas de los
 55 mismos.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende además mantener una
 concentración de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción de 0,1 a 1,3 % en peso.
- 60 12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la carbonilación se realiza mientras se
 mantiene una presión parcial de monóxido de carbono de 2 a 30 atm y una presión parcial de hidrógeno en el reactor
 que es menor o igual a 0,04 atm.
- 65 13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la concentración de acetato de metilo
 en el medio de reacción es mayor que la concentración de acetato de litio en el medio de reacción.

14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que la corriente de producto de ácido acético comprende cada uno de yoduro de metilo y acetato de metilo en una cantidad dentro del intervalo de $\pm 0,9\%$ en peso de la concentración de agua en la corriente lateral.

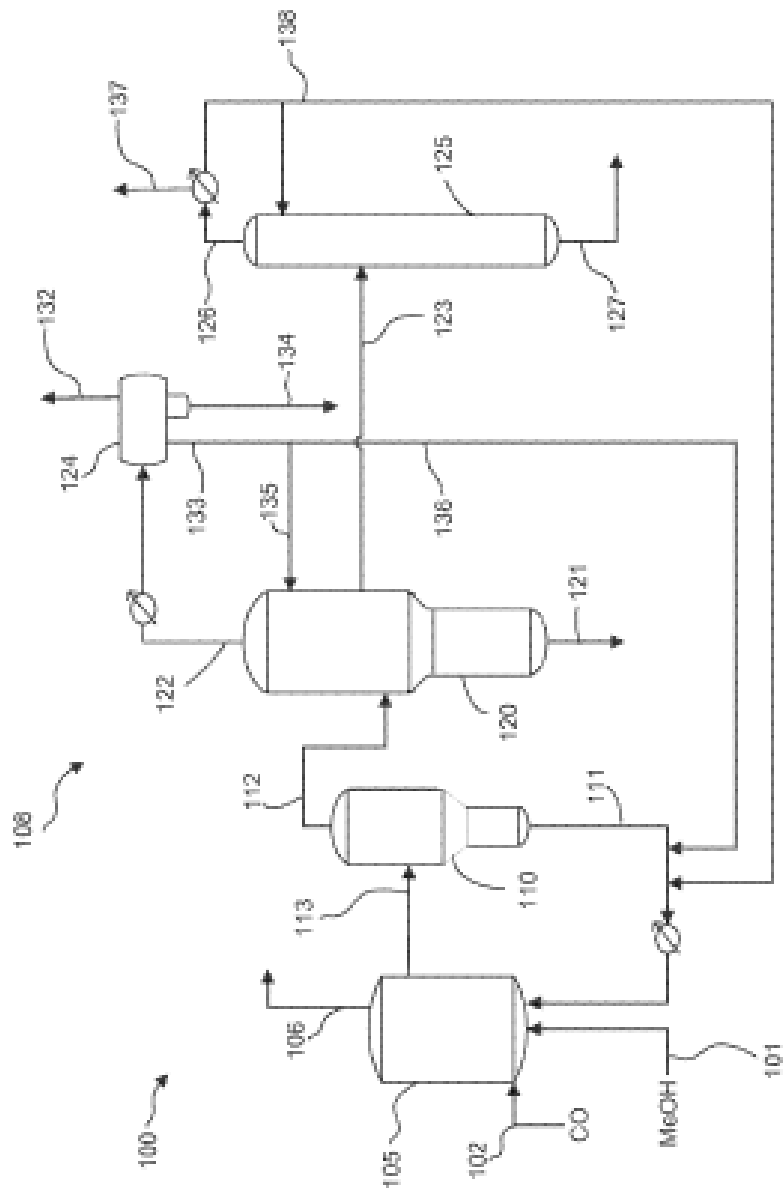


Figure 1