(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 820 571**

(51) Int. CI.:

C07C 51/12 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 51/47 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2016 PCT/US2016/061555**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17083668**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2016 E 16801354 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3374342**

(54) Título: **Procedimientos para producir ácido acético**

(30) Prioridad:

13.11.2015 US 201562255049 P
10.11.2016 US 201615348338

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2021

(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:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

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

Procedimientos para producir ácido acético

Campo de la invención

Esta invención se refiere a procedimientos para producir ácido acético y, en particular, a procedimientos mejorados para obtener una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondos enriquecida en compuestos que contienen litio a una concentración de más de 100 ppb en peso.

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 EE. UU. n.º 3.769.329. El catalizador de carbonilación contiene rodio, disuelto o disperso de otro modo en un medio de reacción líquido o sobre un sólido inerte, junto con un promotor catalizador que contiene halógeno, como se ejemplifica por yoduro de metilo. El rodio se puede introducir en el sistema de reacción de muchas formas. Análogamente, debido a que la naturaleza del promotor de haluro no es generalmente crítica, se puede usar un gran número de promotores adecuados, la mayoría de los cuales son yoduros orgánicos. De la forma más típica y útil, la reacción se lleva a cabo burbujeando continuamente gas monóxido de carbono a través de un medio de reacción líquido en el que se disuelve el catalizador.

Un procedimiento comercial exitoso y ampliamente utilizado para sintetizar ácido acético implica la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono. El catalizador contiene rodio y/o iridio y un promotor de halógeno, típicamente yoduro de metilo. La reacción se lleva a cabo burbujeando continuamente monóxido de carbono a través de un medio de reacción líquido en el que se disuelve el catalizador. El medio de reacción comprende ácido acético, acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y el catalizador. Los procedimientos comerciales para la carbonilación de metanol incluyen los descritos en la patente de EE. UU. n.º 3.769.329. Otro procedimiento convencional de carbonilación de metanol incluye el procedimiento Cativa™, que se discute en Jones, J. H. (2002), "The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid", Platinum Metals Review, 44 (3): 94-105.

El procedimiento AO™ para la carbonilación de un alcohol para producir el ácido carboxílico que tiene un átomo de carbono más que el alcohol en presencia de un catalizador de rodio se desvela en las patentes de EE. UU. n.º 5.001.259; 5.026.908; y 5.144.068; y EP0161874. Tal como se desvela en lo anterior, el ácido acético se produce a partir de metanol en un medio de reacción que contiene acetato de metilo (MeAc), haluro de metilo, especialmente yoduro de metilo (MeI) y rodio presentes en una concentración catalíticamente eficaz. Estas patentes desvelan que la estabilidad del catalizador y la productividad del reactor de carbonilación se pueden mantener en niveles altos, incluso a concentraciones de agua muy bajas, es decir, 4 por ciento en peso o menos, (a pesar de la práctica anterior de mantener aproximadamente el 14-15 % en peso de agua) manteniendo en el medio de reacción, junto con una cantidad catalíticamente eficaz de rodio, al menos una concentración finita de agua, por ejemplo, el 0,1 % en peso, y una concentración especificada de iones yoduro por encima del ion yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Este ion yoduro es una sal simple, prefiriéndose el yoduro de litio. La sal se puede formar in situ, por ejemplo, añadiendo acetato de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio u otras sales de litio de aniones compatibles con el medio de reacción. Las patentes enseñan que la concentración de acetato de metilo y sales de yoduro son parámetros importantes que afectan a la velocidad de carbonilación del metanol para producir ácido acético, especialmente a bajas concentraciones de agua del reactor. Al usar concentraciones relativamente altas de acetato de metilo y sal de yoduro, se consigue un alto grado de estabilidad del catalizador y productividad del reactor incluso cuando el medio de reacción líquido contiene agua en concentraciones finitas tan bajas como el 0,1 % en peso. Asimismo, el medio de reacción empleado mejora la estabilidad del catalizador de rodio, es decir, la resistencia a la precipitación del catalizador, especialmente durante las etapas de recuperación del producto del procedimiento. En estas etapas, la destilación con el fin de recuperar el producto de ácido acético tiende a eliminar del catalizador el monóxido de carbono, que en el ambiente mantenido en el recipiente de reacción, es un ligando con efecto estabilizador sobre el rodio.

La patente de EE. UU. n.º 5.144.068 desvela un procedimiento para producir ácido acético haciendo reaccionar metanol con monóxido de carbono en un medio de reacción líquido que contiene un catalizador de rodio (Rh) y que comprende agua, ácido acético, yoduro de metilo y acetato de metilo, donde la estabilidad del catalizador se mantiene en la reacción manteniendo en dicho medio de reacción durante el transcurso de dicha reacción del 0,1 % en peso al 14 % en peso de agua junto con (a) una cantidad eficaz en el intervalo del 2 % en peso al 20 % en peso de un estabilizador de catalizador seleccionado del grupo que consiste en sales de yoduro que son solubles en dicho medio de reacción en una concentración eficaz a la temperatura de reacción, (b) del 5 % en peso al 20 % en peso de yoduro de metilo, y (c) del 0,5 % en peso al 30 % en peso de acetato de metilo. Las sales de yoduro adecuadas pueden ser una sal de yoduro cuaternaria o una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y el Grupo IIA de la Tabla Periódica.

Las impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, que se forman durante la carbonilación del metanol pueden reaccionar con los promotores del catalizador de yoduro para formar yoduros de alquilo de múltiples carbonos, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo y similares. Es deseable eliminar los yoduros de alquilo de múltiples carbonos del producto de reacción porque incluso pequeñas cantidades de estas impurezas en el producto de ácido acético tienden a arruinar el catalizador utilizado en la producción de acetato de vinilo, un producto comúnmente producido a partir de ácido acético.

Las técnicas convencionales para eliminar tales impurezas incluyen el tratamiento de las corrientes de productos ácidos en bruto con oxidantes, ozono, agua, metanol, carbón activado, aminas y similares. Dichos tratamientos pueden combinarse o no con la destilación del ácido acético. El tratamiento de purificación más típico implica una serie de destilaciones para producir un ácido acético purificado adecuado como producto final. También se sabe que elimina las impurezas de carbonilo de las corrientes orgánicas tratando las corrientes orgánicas con un compuesto de amina como la hidroxilamina, que reacciona con los compuestos de carbonilo para formar oximas, seguido de destilación para separar el producto orgánico purificado de los productos de reacción de la oxima. Sin embargo, el tratamiento adicional del ácido acético purificado aumenta el coste del procedimiento, y la destilación del producto de ácido acético tratado puede dar como resultado la formación de impurezas adicionales.

Si bien es posible obtener ácido acético de pureza relativamente alta, el producto de ácido acético formado por el procedimiento de carbonilación con bajo contenido de agua y el tratamiento de purificación descritos anteriormente permanece con frecuencia algo deficiente con respecto al tiempo de permanganato debido a la presencia de pequeñas proporciones de impurezas residuales. Dado que un tiempo suficiente de permanganato es una prueba comercial importante, siendo posible que el producto ácido deba cumplir para ser adecuado para muchos usos, la presencia de impurezas que reducen el tiempo de permanganato es objetable. Por otra parte, no ha sido económica o comercialmente factible eliminar cantidades minúsculas de estas impurezas del ácido acético por destilación porque algunas de las impurezas tienen puntos de ebullición cercanos a los del producto de ácido acético o de los promotores del catalizador que contienen halógenos, como el yoduro de metilo. Por tanto, se ha vuelto importante identificar métodos económicamente viables para eliminar impurezas en otros lugares del procedimiento de carbonilación sin contaminar el ácido acético purificado o añadir costes innecesarios.

Las composiciones de resina de intercambio de cationes ácidos fuertes macrorreticuladas o macroporosas se utilizan convencionalmente para reducir la contaminación por yoduro. Las composiciones de resina de intercambio adecuadas, por ejemplo, sus cuentas individuales, comprenden ambos sitios que están funcionalizados con un metal, por ejemplo, plata, mercurio o paladio, y sitios que permanecen en forma ácida. Las composiciones de resina de intercambio que tienen poca o ninguna funcionalidad metálica no eliminan los yoduros de manera eficiente y, como tales, no se utilizan convencionalmente para hacerlo. Normalmente, las resinas de intercambio funcionalizadas con metal se proporcionan en un lecho fijo y se hace pasar una corriente que comprende el producto de ácido acético en bruto a través del lecho de resina fija. En el lecho de resina funcionalizada con metal, los contaminantes de yoduro contenidos en el producto de ácido acético en bruto se eliminan de la corriente de producto ácido en bruto.

La patente de EE. UU. n.º 6.657.078 describe un procedimiento con bajo contenido de agua que usa una resina de intercambio funcionalizada con metal para eliminar yoduros. La referencia también evita el uso de una columna de productos finales pesados, dando como resultado un ahorro de energía.

La funcionalización de metales de las composiciones de resina de intercambio a menudo implica un procesamiento y un gasto importantes, a menudo cuestan órdenes de magnitud más que las resinas que no están funcionalizadas con metal. A menudo, las etapas del procedimiento asociadas con la funcionalización varían muy poco con respecto a la cantidad real de metal que se deposita en la resina de intercambio. Por ejemplo, el procesamiento necesario para funcionalizar el 50 % de los sitios activos de una cantidad de resina de intercambio es bastante similar al procesamiento necesario para funcionalizar el 10 % de los sitios activos de la misma cantidad de resina de intercambio. Debido a que toda la cantidad de resina de intercambio requiere procesamiento, sin embargo, tanto la resina de intercambio funcionalizada al 50 % como la resina funcionalizada al 10 % requieren un procesamiento significativamente mayor que la misma cantidad de resina no funcionalizada.

Se han usado otras resinas de intercambio de iones para eliminar las impurezas de yoduro del ácido acético y/o anhídrido acético. Se desvela en la patente de EE. UU. n.º 5.220.058, el uso de resinas de intercambio de iones que tienen grupos funcionales tiol intercambiados con metales para eliminar impurezas de yoduro del ácido acético y/o anhídrido acético. Normalmente, la funcionalidad tiol de la resina de intercambio iónico se ha intercambiado con plata, paladio o mercurio.

Además de los contaminantes de yoduro, los metales de las paredes de los recipientes utilizados en el sistema de producción de ácido acético a menudo se corroen y se disuelven en las composiciones de productos de ácido acético en bruto. De esta manera, las corrientes convencionales de productos ácidos en bruto a menudo comprenden contaminantes de metales de corrosión así como contaminantes de yoduro. Se sabe que estos metales

de corrosión interfieren con la reacción de carbonilación o aceleran reacciones competitivas como la reacción de desplazamiento de agua-gas. Normalmente, estos metales de corrosión pueden eliminarse de las corrientes de procedimiento pasando las corrientes a través de lechos de resina que comprenden resinas de intercambio catiónico macrorreticulares o macroporosas estándar.

En un caso donde se utiliza una resina intercambiada por plata, mercurio o paladio, sin embargo, los cationes de metales de corrosión solubles pueden desplazar perjudicialmente los sitios funcionalizados con metal de las resinas de intercambio. Como tales, estos sitios de intercambio no pueden capturar/eliminar los contaminantes de yoduro. La vida útil de la resina funcionalizada, con respecto a la eliminación de yoduro, se acorta por la presencia de metales corrosivos. A menudo, una parte predeterminada de los sitios de la composición de resina de intercambio están funcionalizados, dejando así el resto de los sitios en forma ácida. Como resultado, los sitios ácidos capturan gran parte de los metales de corrosión, mientras que muchos de los sitios funcionalizados permanecen disponibles para la eliminación de yoduro. Aunque esta técnica puede mejorar la vida útil de las resinas de intercambio, la funcionalización parcial de la parte predeterminada de sitios requiere un procesamiento y recursos significativos.

Además, se ha encontrado que un problema asociado con el uso de resinas de intercambio de cationes ácidos fuertes intercambiadas por plata es que la plata puede ser desplazada por metales de corrosión, como se describe en la patente de EE. UU. n.º 5.344.976. Según esta patente, los contaminantes de iones metálicos en el ácido y/o anhídrido pueden surgir de la corrosión o del uso de reactivos en el procedimiento anterior. La patente describe el uso de un intercambiador catiónico en forma ácida para eliminar al menos una parte de los contaminantes de iones metálicos tal como el hierro, potasio, calcio, magnesio y sodio de una corriente de ácido carboxílico antes de poner en contacto la corriente con la resina de intercambio de cationes ácidos fuertes intercambiada para eliminar los compuestos de yoduro de alquilo C1 a C10, yoduro de hidrógeno o sales de yoduro.

Además, otros esquemas introducen otros contaminantes que pueden necesitar ser eliminados del producto. Por ejemplo, es bien sabido en la técnica desde hace algún tiempo que la adición de un componente alcalino, como KOH, a la columna de secado de un procedimiento de purificación por carbonilación es útil para inhibir la acumulación de HI en la columna como se describe en la publicación de EE. UU. n.º 2013/0264186, en la patente de EE. UU. n.º 3.772.156 y la patente de EE. UU. n.º 7.678.940.

La publicación de EE. UU. n.º 2015/0368176 desvela el tratamiento de la corriente que contiene ácido carboxílico obtenida del segundo sistema de destello o el sistema de adsorción con una resina de intercambio iónico que permite la producción de un producto de ácido carboxílico de alta pureza a partir del cual se han eliminado los haluros como los yoduros (por ejemplo, yoduros de alquilo) en un alto grado.

La patente de EE. UU. n.º 7.678.940 desvela un procedimiento para producir un ácido carboxílico purificado que tiene "n + 1" átomos de carbono que comprende alimentar una corriente de ácido carboxílico que contiene un ácido carboxílico que tiene "n + 1" átomos de carbono, un haluro de hidrógeno, un componente de punto de ebullición (bp por sus siglas en inglés) más bajo, un componente de pb superior, y otros a una primera columna de destilación; separar una fracción de pb inferior que contiene parte del componente de pb inferior y una fracción de pb superior que contiene parte del componente de pb superior en la primera columna; retirar una corriente lateral que contiene al menos el ácido carboxílico por corte lateral de la primera columna; alimentar la corriente lateral a una segunda columna de destilación; separar una fracción de pb inferior que contiene parte del componente de pb inferior y una fracción de pb superior que contiene parte del componente de pb superior en la segunda columna; y retirar una corriente lateral que contiene el ácido carboxílico por corte lateral de la segunda columna para recuperar un ácido carboxílico purificado; y el procedimiento comprende además alimentar al menos un primer componente (A) seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, correspondiente al ácido carboxílico, que tiene "n" átomo(s) de carbono y un éster del alcohol con el ácido carboxílico en la primera columna, y si es necesario, agua.

Otros procedimientos eliminan los contaminantes metálicos de corrosión en diferentes etapas del procedimiento, por ejemplo, a partir de la composición reaccionante. La patente de EE. UU. n.º 4.894.477 describe un procedimiento que usa resinas de intercambio de iones fuertemente ácidos en forma de litio para eliminar los contaminantes de metales de corrosión. La patente de EE. UU. n.º 5.731.252 describe la puesta en contacto de la solución de catalizador con un lecho de resina de intercambio iónico, en forma de litio, mientras que se requiere la adición simultánea de una cantidad suficiente de agua para permitir que las sales metálicas de corrosión en el medio catalizador se disocien de modo que pueda producirse el intercambio de iones y los metales de corrosión puedan eliminarse de la solución de catalizador del reactor.

El documento US 2007/0093676 desvela un procedimiento para la preparación de ácido acético en presencia de litio donde después de una etapa de vaporización y dos etapas de destilación, el ácido acético en bruto se purifica aún más mediante una resina de intercambio iónico intercambiada por metal, donde la extracción lateral de vapor comprende compuestos que contienen litio a una concentración superior a 100 ppb en peso.

Si bien los procedimientos descritos anteriormente han tenido éxito, existe la necesidad de un procedimiento para procedimientos mejorados para producir ácido acético, en particular, procedimientos y métodos de bajo consumo de

agua y bajo consumo de energía para eliminar contaminantes de esos procedimientos.

Explicación de la invención

Esta invención se refiere a procedimientos para la producción de ácido acético. En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio que comprenden yoduro de litio, hidróxido de litio, acetato de litio, acetato de litio dihidrato, carbonato de litio, carbonato de alquillitio, metillitio, cloruro de litio, oxalato de litio o mezclas de los mismos. En una realización, el medio de reacción también puede comprender acetato de metilo y/o sales de yoduro, como el yoduro de litio. El procedimiento comprende además separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza que comprende agua y yoduro de metilo y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, por ejemplo, no más de 50 ppb en peso, y una corriente de fondos enriquecida en compuestos que contienen litio, y alimentando la extracción lateral de vapor a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado. La extracción lateral de vapor o una parte condensada de la misma, puede alimentarse directamente a la resina de intercambio iónico intercambiada por metal. En una realización, la corriente de fondos comprende compuestos que contienen litio a una concentración superior a 100 ppb en peso, y más preferentemente no más de 10 ppm en peso. La corriente de fondos comprende además rodio y/o una impureza que contiene grupos carbonilo que tiene un punto de ebullición superior al del ácido acético. La corriente de fondos puede comprender rodio en una concentración mayor o igual a 100 ppb en peso. La corriente de fondos puede comprender la impureza que contiene grupos carbonilo que tiene un punto de ebullición superior al del ácido acético en una concentración mayor o igual al 10 % en peso. La corriente de fondos comprende además ácido acético en una concentración de no más del 90 % en peso y agua en una concentración de no más del 0,1 % en peso. Otras impurezas pueden incluir hierro a una concentración de no más de 1,5 ppm en peso, cloruro a una concentración de no más de 0,5 ppm en peso y/o ácido fórmico a una concentración de no más de 0,01 ppm en peso. En algunas realizaciones, el procedimiento también comprende recuperar ácido acético de la corriente de fondos. En otra realización, la extracción lateral de vapor comprende los compuestos que contienen litio a una concentración de 1 a 100 ppb en peso y ácido acético en una concentración mayor o igual al 99,5 % en peso. La extracción lateral de vapor también puede comprender agua en una concentración de no más del 0,2 % en peso, por ejemplo, no más del 0,15 % en peso. En una realización, el ácido acético purificado tiene una concentración de metal desplazado de no más de 2000 ppb en peso, donde el metal desplazado se selecciona del grupo que consiste en plata y mercurio. El ácido acético purificado puede comprender yoduros a una concentración de no más de 100 ppb en peso. La extracción lateral de vapor puede retirarse en un punto dentro de las 5 etapas reales desde la base de la segunda columna. La primera o la segunda columna tiene una presión interna de 0,01 a 0,7 MPa y la temperatura en la primera columna es de aproximadamente 50 a 150 °C. En una realización, la resina de intercambio iónico intercambiada por metal tiene una proporción de los sitios activos intercambiados a metal del 10 al 80 % por mol. El procedimiento puede comprender además medir la concentración de compuestos que contienen litio en la extracción lateral de vapor.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio, separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondos enriquecida en compuestos que contienen litio, condensar la extracción lateral de vapor para formar una extracción lateral condensada, y alimentar la extracción lateral condensada a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado. La extracción lateral condensada tiene una temperatura superior a 25 °C y está dentro del intervalo de 25 a 125 °C. La velocidad de extracción lateral condensada que se pasa a través de la resina de intercambio iónico intercambiada por metal es de aproximadamente 3 a 40 volúmenes de lecho por hora. La extracción lateral de vapor puede retirarse en un punto dentro de las 5 etapas reales desde la base de la segunda columna. La parte condensada del mismo, puede alimentarse directamente a la resina de intercambio iónico intercambiada por metal. En una realización, la corriente de fondos comprende compuestos que contienen litio a una concentración superior a 100 ppb en peso, y más preferentemente no más de 10 ppm en peso. La corriente de fondos comprende además rodio y una impureza que contiene grupos carbonilo que tiene un punto de ebullición superior al del ácido acético. La corriente de fondos puede comprender rodio en una concentración mayor o igual a 100 ppb en peso. La corriente de fondos puede comprender la impureza que contiene grupos carbonilo que tiene un punto de ebullición más alto que el ácido acético en una concentración mayor o igual al 10 % en peso. La corriente de fondos comprende además ácido

acético en una concentración de no más del 90 % en peso y agua en una concentración de no más del 0,1 % en peso. Otras impurezas pueden incluir, hierro a una concentración de no más de 1,5 ppm en peso, cloruro a una concentración de no más de 0,5 ppm en peso y/o ácido fórmico a una concentración de no más de 0,01 ppm en peso. En algunas realizaciones, el procedimiento también comprende recuperar ácido acético de la corriente de fondos. En otra realización, la extracción lateral condensada comprende los compuestos que contienen litio a una concentración de 1 a 100 ppb en peso y ácido acético en una concentración mayor o igual al 99,5 % en peso. La extracción lateral condensada también puede comprender agua en una concentración de no más del 0,2 % en peso, por ejemplo, no más del 0,15 % en peso. En una realización, el ácido acético purificado tiene una concentración de metal desplazado de no más de 2000 ppb en peso, donde los metales desplazados se seleccionan del grupo que consiste en plata y mercurio. El ácido acético purificado puede comprender yoduros a una concentración de no más de 100 ppb en peso. La primera o la segunda columna tiene una presión interna de 0,01 a 0,7 MPa y la temperatura en la primera columna es de aproximadamente 50 a 150 °C. En una realización, la resina de intercambio iónico intercambiada por metal tiene una proporción de los sitios activos intercambiados a metal del 10 al 80 % por mol. El procedimiento puede comprender además medir la concentración de compuestos que contienen litio en la extracción lateral condensada.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor a la vista de las figuras no limitantes adjuntas, donde:
La figura 1 ilustra un procedimiento para producir ácido acético que tiene una extracción lateral de vapor en una segunda columna.

Descripción detallada de la invención

Al principio, cabe señalar que en el desarrollo de cualquier realización real, numerosas implementaciones: se deben tomar decisiones específicas para lograr los objetivos específicos del desarrollador, como el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y relacionadas con el comercio, que variarán de una implementación a otra. Además, los procedimientos desvelados en el presente documento también pueden comprender componentes distintos de los citados o específicamente mencionados, como es evidente para alguien que tenga una habilidad media o razonable en la técnica.

En el sumario y la presente descripción detallada, cada valor numérico debe leerse una vez modificado por el término "aproximadamente" (a menos que ya se haya modificado expresamente), y luego volver a leerse como no modificado a menos que se indique lo contrario en el contexto. También, en el sumario y la presente descripción detallada, debe entenderse que un intervalo de concentración enumerado o descrito como útil, adecuado, o similar, tiene la intención de que todas y cada una de las concentraciones dentro del intervalo, incluyendo los puntos finales, deben considerarse como declaradas. Por ejemplo, un intervalo "de 1 a 10" debe leerse como indicativo de todos y cada uno de los números posibles a lo largo del continuo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10. De esta manera, incluso si hay puntos de datos específicos dentro del intervalo, o incluso sin puntos de datos dentro del intervalo, se identifican explícitamente o se refieren solo a unos pocos puntos de datos específicos, Debe entenderse que los inventores aprecian y comprenden que todos y cada uno de los puntos de datos dentro del intervalo deben considerarse como especificados, y que los inventores poseían conocimiento de todo el intervalo y todos los puntos dentro del intervalo.

En toda la especificación, incluidas las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los siguientes significados a menos que se indique lo contrario.

Como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, "cerca" incluye "en". El término "y/o" se refiere tanto al caso inclusivo como al caso exclusivo o al caso exclusivo, y se usa en el presente documento 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 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 lo contrario. La temperatura ambiente es de 25 °C y la presión atmosférica es de 101,325 kPa a menos que se indique lo contrario.

Para los fines del presente documento: el ácido acético se puede abreviar como "AcOH"; el acetaldehído se puede abreviar como "AcH"; el acetato de metilo se puede abreviar "MeAc"; el metanol se puede abreviar "MeOH"; el yoduro de metilo se puede abreviar como "MeI"; el yoduro de hidrógeno se puede abreviar como "HI"; el monóxido de carbono se puede abreviar "CO"; y el dimetiléter se puede abreviar "DME".

HI se refiere a yoduro de hidrógeno molecular o ácido yodhídrico disociado cuando está al menos parcialmente ionizado en un medio polar, típicamente un medio que comprende al menos algo de agua. A menos que se especifique de otro modo, los dos se denominan indistintamente. A menos que se especifique de otro modo, la concentración de HI se determina mediante valoración ácido-base utilizando un punto final potenciométrico. En

particular, la concentración de HI se determina mediante titulación con una solución estándar de acetato de litio hasta un punto final potenciométrico. Debe entenderse que, para los fines del presente documento, la concentración de HI no se determina restando una concentración de yoduro que se asume que está asociada con una medición de metales de corrosión 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 titulación potenciométrica.

Este método de sustracción es un método poco confiable e impreciso para determinar concentraciones de HI relativamente más bajas (es decir, menos de alrededor de 5 por ciento en peso) debido al hecho de que asume todos los cationes que no son H+ (como los cationes de Fe, Ni, Cr, Mo) se asocian exclusivamente con el anión yoduro. En realidad, una parte significativa de los cationes metálicos en este procedimiento se puede asociar con el anión acetato. Además, muchos de estos cationes metálicos tienen múltiples estados de valencia, lo que añade aún más falta de fiabilidad a la suposición de la cantidad de anión yoduro que podría estar asociada con estos metales. Finalmente, este método da lugar a una determinación poco fiable de la concentración de HI real, especialmente en vista de la capacidad de realizar una titulación simple directamente representativa de la concentración de HI.

Para los fines del presente documento, una "cabeza" o "destilado" de una columna de destilación se refiere a al menos una de las fracciones condensables de punto de ebullición más bajo que sale en la parte superior o cerca de ella, (por ejemplo, próxima a la parte superior), de la columna de destilación, y/o la forma condensada de esa corriente o composición. Evidentemente, todas las fracciones son finalmente condensables, incluso para los fines del presente documento, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el procedimiento, como entenderá fácilmente un experto en la técnica. Ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir nitrógeno, hidrógeno y similares. Análogamente, se puede tomar una corriente de cabeza justo debajo de la salida más alta de una columna de destilación, por ejemplo, donde la fracción de ebullición más baja es una corriente no condensable o representa una corriente de mínimos, como entendería fácilmente un experto razonable en la técnica.

Los "fondos" o "residuo" de una columna de destilación se refieren a una o más de las fracciones de punto de ebullición más alto que salen en o cerca del fondo de la columna de destilación, también denominado en el presente documento como que fluye desde el sumidero inferior de la columna. Debe entenderse que se puede tomar un residuo justo por encima de la salida del fondo de una columna de destilación, por ejemplo, donde la fracción del fondo producida por la columna es una sal, un alquitrán inutilizable, un producto de desecho sólido, o una corriente de mínimos, como entendería fácilmente un experto razonable en la técnica.

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

Debe entenderse que el término "pasajes", "trayectorias de flujo", "conductos de flujo" y similares en relación con los componentes internos de una columna de destilación se usan indistintamente para referirse a orificios, tubos, canales, ranuras, drenajes y similares, que están dispuestos a través y/o que proporcionan una trayectoria para que el líquido y/o el vapor se muevan desde un lado del componente interno al otro lado del componente interno. Ejemplos de pasajes dispuestos a través de una estructura tal como un distribuidor de líquido de una columna de destilación incluyen orificios de drenaje, tubos de drenaje, ranuras de drenaje y similares, que permiten que un líquido fluya a través de la estructura de un lado a otro.

El tiempo de residencia medio se define como la suma total de todo el volumen de líquido retenido para una fase determinada dentro de una zona de destilación dividido por el caudal medio de esa fase a través de la zona de destilación. El volumen de retención para una fase determinada puede incluir el volumen de líquido contenido en los diversos componentes internos de la columna, incluidos los colectores, distribuidores y similares, así como líquido contenido en bandejas, dentro de tubos de descenso y/o dentro de secciones de lecho empaquetadas estructuradas o al azar.

Extracción lateral de vapor

Esta invención se refiere a procedimientos para la producción de ácido acético y, en particular, a procedimientos mejorados para obtener una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso (parte por mil millones en peso) a partir de un procedimiento de carbonilación. En una realización, la extracción lateral de vapor se obtiene de una segunda columna en un tren de purificación primaria. El tren de purificación primaria está dirigido a eliminar componentes a granel, tales como agua, acetato de metilo, yoduro de metilo y yoduro de hidrógeno, de la corriente de producto de vapor del

reactor/tanque de destello para obtener ácido acético. Este tren de purificación primaria recibe la mayor parte del flujo de vapor del reactor y obtiene ácido acético como ácido acético purificado. Por ejemplo, las columnas del tren de purificación primaria incluyen la columna de productos finales ligeros (primera columna) y la columna de secado (segunda columna). Este tren de purificación primaria puede excluir columnas cuya función principal es eliminar componentes menores tales como acetaldehído, alcanos y ácido propiónico. Se han desarrollado procedimientos de bajo consumo de agua y baja energía para producir ácido acético mediante la carbonilación de metanol que implican un sistema catalizado por rodio que funciona a una concentración de agua de no más del 14 % en peso, y más preferentemente no más del 4,1 % en peso, y utilizando hasta 2 columnas de destilación en el tren de purificación primaria.

El procedimiento de reacción de carbonilación puede utilizar cationes, como los cationes de litio, como promotor del catalizador y los inventores de la presente solicitud han descubierto que estos compuestos que contienen litio se concentran en la parte inferior de la segunda columna. Cuando se elimina el ácido acético de la base de la segunda columna, los compuestos que contienen litio se acumulan indeseablemente en la corriente retirada. Para lograr ácido acético comercialmente útil, la corriente retirada se pone en contacto con una resina de intercambio iónico ácidos fuertes intercambiada por metal para eliminar los yoduros residuales. Se ha encontrado que la plata o el mercurio en la resina de intercambio iónico ácidos fuertes intercambiada por metal pueden ser desplazados por los compuestos residuales que contienen litio, dando como resultado una menor capacidad y eficiencia de la resina y la posibilidad de contaminar el ácido acético con plata o mercurio. En una realización, la concentración de compuestos que contienen litio se reduce retirando una extracción lateral de vapor de la segunda columna.

En una realización, se proporciona un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio, separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza que comprende agua y yoduro de metilo y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondo enriquecida en compuestos que contienen litio, y alimentar la extracción lateral de vapor, preferentemente una parte condensada de la extracción lateral de vapor, a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

La extracción lateral de vapor se retira dentro de las 5 etapas reales de la base, por ejemplo, dentro de 4 etapas reales, dentro de 3 etapas reales, dentro de 2 etapas reales, dentro de 1 etapa real, y preferentemente por encima de la base de la segunda columna. Una etapa real puede corresponder a un plato en una columna. Retirando la extracción lateral de vapor en tal ubicación, la concentración de compuestos que contienen litio puede mantenerse en un nivel aceptable que no dé como resultado el desplazamiento de los metales en la resina de intercambio iónico ácidos fuertes intercambiada por metal. Los compuestos que contienen litio concentrados en la parte inferior de la segunda columna se eliminan en una corriente de fondos extraída de la base, que está enriquecida en compuestos que contienen litio en comparación con la extracción lateral de vapor.

Al mantener bajas concentraciones de compuestos que contienen litio en la extracción lateral de vapor, ventajosamente se elimina una eliminación separada de compuestos que contienen litio. En una realización, la extracción lateral de vapor puede condensarse y alimentarse directamente a la resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado, sin una etapa de procesamiento separada para eliminar los compuestos que contienen litio.

La extracción lateral de vapor está enriquecida en ácido acético. En una realización, la extracción lateral de vapor comprende ácido acético a una concentración mayor o igual al 99,5 % en peso, por ejemplo, mayor o igual al 99,7 % en peso o mayor o igual al 99,9 % en peso. Además, el componente principal del ácido acético, la extracción lateral de vapor también puede comprender compuestos que contienen litio de no más de 100 ppb en peso, por ejemplo, no más de 90 ppb en peso, no más de 80 ppb en peso, no más de 70 ppb en peso, no más de 60 ppb en peso, no más de 50 ppb en peso, no más de 40 ppb en peso, no más de 20 ppb en peso o no más de 0 ppb en peso. En algunas realizaciones, la extracción lateral de vapor puede no comprender compuestos que contengan litio. De esta manera, en términos de intervalos, la extracción lateral de vapor tiene una concentración de compuestos que contienen litio de 0 a 100 ppb en peso, por ejemplo, de 1 a 100 ppb en peso, de 1 a 90 ppb en peso, de 1 a 80 ppb en peso, de 1 a 70 ppb en peso, de 1 a 60 ppb en peso, de 1 a 50 ppb en peso, de 1 a 40 ppb en peso, de 1 a 30 ppb en peso, de 1 a 20 ppb en peso, o de 1 a 10 ppb en peso. Incluso cantidades muy pequeñas de litio, por ejemplo, 10 ppb en peso, presentes en el producto ácido en bruto pueden causar problemas para eliminar yoduros usando una resina de intercambio iónico intercambiada por metal y/o el desplazamiento de metales de la resina de intercambio iónico intercambiado por metal. Reducir la concentración de compuestos que contienen litio puede prolongar en gran medida la vida útil de la resina intercambiada por metal.

Los compuestos que contienen litio pueden incluir compuestos tales como yoduro de litio, hidróxido de litio, acetato

de litio, acetato de litio dihidrato, carbonato de litio, carbonato de alquillitio, metillitio, cloruro de litio u oxalato de litio. También pueden estar presentes otros cationes de litio en la parte inferior de la segunda columna y también pueden estar presentes en la extracción lateral de vapor. En una realización preferida, los compuestos que contienen litio son acetato de litio y/o acetato de litio deshidratado, y la extracción lateral de vapor comprende acetato de litio y/o acetato de litio dihidrato a una concentración de no más de 100 ppb en peso, por ejemplo, no más de 90 ppb en peso, no más de 80 ppb en peso, no más de 70 ppb en peso, no más de 60 ppb en peso, no más de 50 ppb en peso, no más de 40 ppb en peso, no más de 20 ppb en peso o no más de 0 ppb en peso. De esta manera, en una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido acético a una concentración mayor o igual al 99,5 % en peso, y acetato de litio y/o acetato de litio dihidrato a una concentración de no más de 100 ppb en peso.

La corriente de fondos obtenida de la base de la segunda columna está enriquecida en compuestos que contienen litio en comparación con la extracción lateral de vapor. En una realización, la corriente de fondos comprende ácido acético a una concentración de no más del 90 % en peso, por ejemplo, no más del 85 % en peso, no más del 80 % en peso, o no más del 50 % en peso. Los compuestos que contienen litio se enriquecen en la corriente de fondos y, en una realización, la corriente de fondos comprende compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppm en peso (partes por millón en peso), por ejemplo, no más de 90 ppm en peso, no más de 80 ppm en peso, no más de 70 ppm en peso, no más de 60 ppm en peso, no más de 50 ppm en peso, o no más de 40 ppm en peso, y/o la corriente de fondo comprende compuestos que contienen litio a una concentración mayor que 0,5 ppm en peso, por ejemplo, mayor que 1 ppm en peso, mayor que 5 ppm en peso, mayor que 10 ppm en peso o mayor que 20 ppm en peso. En una realización, la concentración de compuestos que contienen litio en la corriente de fondos es mayor que la concentración de compuestos que contienen litio en la extracción lateral de vapor. Por ejemplo, en una realización, cuando la extracción lateral de vapor contiene 50 ppb en peso, la corriente de fondos puede comprender compuestos que contienen litio a una concentración superior a 0,5 ppm en peso. En una realización, se proporciona un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio, separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza que comprende agua y yoduro de metilo y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y una corriente de fondos que comprende ácido acético a una concentración de no más del 90 % en peso y, donde la concentración de compuestos que contienen litio en la corriente de fondos es mayor que la concentración de los compuestos que contienen litio en la extracción lateral de vapor, y alimentar la extracción lateral de vapor, preferentemente una parte condensada de la extracción lateral de vapor, a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

Debe entenderse que debido a que la extracción lateral de vapor contiene el ácido acético para el producto, el caudal relativo de la extracción lateral de vapor es mayor que el caudal relativo de la corriente de fondos. El caudal relativo se puede determinar por el porcentaje del caudal de la corriente en comparación con la alimentación a la columna. En una realización, el flujo relativo de la extracción lateral de vapor es al menos 5 veces mayor que el flujo relativo de la corriente de fondos, por ejemplo, al menos 7 veces mayor, al menos 10 veces mayor, al menos 12 veces mayor, al menos 15 veces mayor o al menos 20 veces mayor. En una realización ejemplar, el caudal de la alimentación a la columna 100, el caudal relativo de la extracción lateral de vapor es del 90 % al 99 %, mientras que el caudal relativo de la corriente de fondo es inferior al 10 %. De esta manera, en esta realización ejemplar, el caudal relativo de la extracción lateral de vapor es al menos 9 veces mayor que la corriente de fondos.

De acuerdo con los procedimientos descritos en el presente documento, el agua se elimina en la segunda columna y, por tanto, las concentraciones de agua tanto en la extracción lateral de vapor como en la corriente de fondo son bajas. En una realización, la extracción lateral de vapor comprende agua a una concentración de no más del 0,2 % en peso, por ejemplo, no más del 0,15 % en peso, no más del 0,1 % en peso, o no más del 0,05 % en peso. La ubicación de la extracción lateral de vapor puede elegirse para mantener el agua en la extracción lateral de vapor a estas bajas concentraciones. Mantener bajas concentraciones de agua en la extracción lateral de vapor también puede contribuir a reducir las concentraciones de acetato de metilo y yoduro de metilo y dar como resultado un ácido acético comercialmente útil. Retirar la extracción lateral de vapor en una ubicación más alta en la segunda columna puede dar como resultado concentraciones de agua aumentadas que son desventajosas para producir ácido acético glacial. En general, al mantener una baja concentración de agua en la extracción lateral de vapor, las concentraciones de agua de la corriente de fondo también pueden ser bajas. En una realización, la corriente de fondo comprende agua en una concentración de no más del 0,1 % en peso, por ejemplo, no más del 0,05 % en peso, no más del 0,01 % en peso, o no más del 0,005 % en peso.

En una realización, la extracción lateral de vapor después de ser retirada de la segunda columna se condensa y se alimenta directamente a la resina de intercambio iónico intercambiada por metal para producir ácido acético purificado. Debe entenderse que la extracción lateral de vapor y la parte condensada de la misma tienen las mismas composiciones y porcentaje en términos de ácido acético, compuestos que contienen litio y agua, así como otras impurezas descritas en el presente documento.

Fuente de litio

A diferencia de otros metales que pueden estar presentes en la corriente de producto que son el resultado de la corrosión de metales o metales del procedimiento aguas arriba, es decir, añadiendo después del reactor, los cationes de litio pueden derivarse y/o generarse mediante el compuesto de litio en el medio de reacción. Anteriormente se entendía que los compuestos que contenían litio eran menos volátiles y permanecían en el líquido reciclado del tanque de destello. Se ha descubierto ahora que los compuestos que contienen litio derivados y/o generados por el compuesto de litio en el medio de reacción pueden arrastrarse o ser lo suficientemente volátiles para concentrarse con la corriente de producto después de la purificación en los trenes de purificación primaria. Los compuestos que contienen litio pueden ser difíciles de eliminar. En el lecho de protección de intercambio de metales para eliminar el yoduro, los compuestos que contienen litio pueden reemplazar adversamente a los metales en el lecho de protección, lo que da como resultado una eliminación deficiente de yoduro y un mayor desplazamiento de metal de la resina de intercambio iónico intercambiada por metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, en el ácido acético purificado. De esta manera, el ácido acético purificado también puede tener niveles inaceptables de yoduros a pesar de usar un lecho protector de intercambio metálico. La presente invención proporciona un procedimiento para eliminar los compuestos que contienen litio.

La fuente de los compuestos que contienen litio puede derivarse o generarse mediante una variedad de promotores, cocatalizadores, aditivos, reacciones *in situ*, etc. Por ejemplo, procedimientos de bajo consumo de agua y energía que implican el uso de un promotor como el yoduro de litio, que se puede formar *in situ* después de la adición de acetato de litio u otras sales de litio compatibles a la mezcla de reacción. Por lo tanto, las corrientes de procedimiento pueden contener cierta cantidad de iones de litio derivados y/o generados por el compuesto que contiene litio en el medio de reacción. Anteriormente se entendía que los iones de litio no afectaban a la separación y pureza en el tren de purificación primaria. De esta manera, en una realización, se proporciona un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio, separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza que comprende agua y yoduro de metilo y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio derivados y/o generados por el compuesto que contiene litio en el medio de reacción, y una corriente de fondo enriquecida en compuestos que contienen litio, y alimentando la extracción lateral de vapor, preferentemente una parte condensada de la extracción lateral de vapor, a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

Los compuestos que contienen litio en la corriente de producto pueden resultar del uso de ligandos de sales alcalinas orgánicas, como ligandos de sales de litio orgánicas, tales como los descritos en los documentos CN101053841 y CN1349855. El documento CN101053841 describe un ligando que comprende acetato de litio u oxalato de litio. El documento CN1349855 describe un catalizador bimetálico que tiene un ligando orgánico de metal litio que coordina una estructura de cis-dicarbonilo rodio. El ligando orgánico de metal litio puede ser un derivado de piridina, como piridina-2-formiato de litio, piridina-3-formiato de litio, piridina-4-formiato de litio, piridina-3-acetato de litio, piridina-4-acetato de litio o piridina-3-propionato de litio. De hecho, se cree que el componente de sal de litio de todos estos ligandos genera yoduro de litio *in situ* dentro del medio de reacción después de la exposición al yoduro de metilo a temperaturas y presiones de reacción en el reactor de carbonilación. Al menos una pequeña parte del componente de litio puede incorporarse al sistema de purificación. De esta manera, la presente invención también puede eliminar el litio formado *in situ* por el uso de estos tipos de ligandos orgánicos en la corriente de fondos de la segunda columna.

Otros cationes presentes en la segunda columna como resultado del uso de sales distintas de litio, como mediante el uso de catalizadores quelantes de Rh bimetálicos que tienen una funcionalidad amina, como los descritos en el documento CN1640543. De acuerdo con el documento CN16040543, la especie catiónica contiene átomos donantes de N y O y está formada por ácido aminobenzoico. La amina puede cuaternizarse con yoduro de metilo *in situ* dentro del medio de reacción a temperatura y presión de reacción para formar un catión de nitrógeno cuaternario. El catión de nitrógeno cuaternario, similar al catión litio, puede llevarse a cabo con el producto ácido en bruto y la concentración puede reducirse en la extracción lateral de vapor.

Otras impurezas en extracción lateral de vapor

Además de los compuestos que contienen litio, la extracción lateral de vapor también comprende concentraciones reducidas de varias otras impurezas. Estas impurezas pueden incluir yoduros, impurezas que contienen grupos carbonilo que tienen un punto de ebullición superior al del ácido acético, como el ácido propiónico, rodio, metales de corrosión tal como el hierro, cloruros y ácido fórmico. En una realización, el procedimiento retira una extracción lateral de vapor para mantener bajas concentraciones de estas impurezas. Puede usarse una concentración total de

yoduro de 20 ppb en peso a 1,5 ppm en peso en la extracción lateral de vapor con una resina de intercambio iónico de intercambio metálico como se describe más adelante en el presente documento. De esta manera, en una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido acético, compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso y una concentración total de yoduro de 20 ppb en peso a 1,5 ppm en peso.

El procedimiento puede usar 2 columnas de destilación en el tren de purificación primaria y, preferentemente, la purificación primaria no incluye una columna para eliminar materiales de productos finales pesados como compuestos de yoduro de alquilo superior, por ejemplo, yoduros de alquilo C_{10} - C_{14} y/o impurezas que contienen grupos carbonilo que tienen un punto de ebullición superior al del ácido acético, como el ácido propiónico. Sin columnas de productos finales pesados, estos compuestos deben eliminarse de la segunda columna. Preferentemente, estos compuestos se concentran en la corriente de fondos eliminada en la base de la segunda columna. En una realización, la extracción lateral de vapor comprende impurezas que contienen grupos carbonilo que tienen un punto de ebullición superior al del ácido acético a una concentración que no es más de 0,1 % en peso, por ejemplo, no más del 0,09 % en peso, no más del 0,07 % en peso, o no más del 0,05 % en peso. De esta manera, en una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido acético, compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, e impurezas que contienen grupos carbonilo que tienen un punto de ebullición más alto que el ácido acético a una concentración que no es más del 0,1 % en peso.

Los yoduros de decilo y yoduros de dodecilo son especialmente frecuentes en ausencia de productos finales pesados y otros aparatos de acabado y son difíciles de eliminar del producto. La extracción lateral de vapor puede incluir yoduros orgánicos con un C_{10} o más longitud de cadena alifática que debe eliminarse. A veces más del 10 % de los yoduros presentes, por ejemplo, más del 15 %, más del 30 % o incluso más del 50 %, tienen una longitud de cadena orgánica de 10 átomos de carbono o más. En una realización, la extracción lateral de vapor comprende una concentración de yoduro de alquilo C_{10} - C_{14} de no más de 1,5 ppm en peso, por ejemplo, no más de 1 ppm en peso, no más de 0,75 ppm en peso o no más de 0,5 ppm en peso. De esta manera, en una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido acético, compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y yoduro de alquilo C_{10} - C_{14} a una concentración de no más de 1,5 ppm en peso. Estos yoduros de alquilo superiores pueden ser además de las impurezas de yoduro de cadena más corta habituales que se encuentran en el producto ácido en bruto de un procedimiento de carbonilación promovido por yoduro, incluido el yoduro de metilo, HI y yoduro de hexilo.

El rodio del medio de reacción también se puede arrastrar o volatilizar y alimentar a la segunda columna. En una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender una concentración de rodio de no más de 100 ppb en peso como rodio, por ejemplo, no más de 75 ppb en peso, no más de 50 ppb en peso, no más de 25, no más de 20 ppb en peso o no más de 15 ppb en peso. De esta manera, en una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido acético, compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una concentración de rodio de no más de 100 ppb en peso y una concentración de rodio de no más de 100 ppb en peso.

Los metales de corrosión, tal como el hierro, cromo, níquel y molibdeno, también pueden concentrarse en la parte inferior de la segunda columna. En una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender una concentración total de metales de corrosión de no más de 2 ppm en peso, por ejemplo, no más de 1,5 ppm en peso, no más de 1 ppm en peso o no más de 0,5 ppm en peso. En algunos procedimientos, el hierro puede ser el principal metal de corrosión presente y la extracción lateral de vapor puede comprender una concentración de hierro de no más de 1,5 ppm en peso, por ejemplo, no más de 1 ppm en peso o no más de 0,5 ppm en peso. De esta manera, en una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido acético, compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso y una concentración total de metales de corrosión de no más de 2 ppm en peso.

En algunas realizaciones, la extracción lateral de vapor puede comprender cloruro en una cantidad no superior a 0,5 ppm en peso, por ejemplo, no más de 0,4 ppm en peso, no más de 0,3 ppm en peso o no más de 0,2 ppm en peso. En realizaciones adicionales, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido fórmico en una cantidad no superior a 0,01 ppm en peso, por ejemplo, no más de 0,009 ppm en peso, no más de 0,008 ppm en peso, no más de 0,007 ppm en peso, no más de 0,006 ppm en peso, no más de 0,005 ppm en peso. De esta manera, en una realización, la extracción lateral de vapor puede comprender ácido acético, compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, cloruro en una cantidad de no más de 0,5 ppm en peso y ácido fórmico en una cantidad de no más de 0,01 ppm en peso.

Debe entenderse que la extracción lateral de vapor puede comprender una o más de estas impurezas. En una realización ejemplar, la extracción lateral de vapor comprende ácido acético a una concentración mayor o igual al 99,5 % en peso, compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, agua a una concentración de no más del 0,2 % en peso, una concentración total de yoduro de 20 ppb en peso a 1,5 ppm en peso, impurezas que contienen grupos carbonilo que tienen un punto de ebullición superior al del ácido acético a una concentración que no es más del 0,1 % en peso, una concentración de rodio de no más de 100 ppb en peso

como rodio, una concentración total de metal corrosivo (hierro) de no más de 2 ppm en peso, cloruro en una cantidad de no más de 0,5 ppm en peso y ácido fórmico en una cantidad de no más de 0,01 ppm en peso.

Otras impurezas en la corriente de fondos

Estas impurezas que pueden estar en la extracción lateral de vapor también pueden estar presentes en la corriente de fondos. Algunas de las impurezas pueden estar presentes a niveles elevados en comparación con la extracción lateral de vapor. Por ejemplo, la corriente de fondo puede comprender una concentración total de yoduro de no más de 50 ppm en peso, por ejemplo, no más de 25 ppm en peso o no más de 10 ppm en peso. La corriente de fondos también puede comprender una concentración de impurezas que contienen grupos carbonilo que tienen un punto de ebullición superior al del ácido acético que es mayor o igual al 10 % en peso, por ejemplo, mayor o igual a 15 % en peso o mayor o igual al 20 % en peso. En términos de intervalos, la concentración de impurezas que contienen grupos carbonilo que tienen un punto de ebullición superior al del ácido acético puede ser del 10 al 50 % en peso, por ejemplo, del 10 al 30 % en peso, del 10 al 25 % en peso, del 10 al 20 % en peso, o del 10 al 15 % en peso.

En una realización, la corriente de fondo puede comprender una concentración de rodio de no más de 100 ppb en peso como rodio, por ejemplo, no más de 75 ppb en peso, no más de 50 ppb en peso, no más de 25, no más de 20 ppb en peso o no más de 15 ppb en peso. La corriente de fondo puede comprender una concentración total de metales de corrosión de no más de 2 ppm en peso, por ejemplo, no más de 1,5 ppm en peso, no más de 1 ppm en peso o no más de 0,5 ppm en peso. La corriente de fondo puede comprender cloruro en una cantidad no superior a 0,5 ppm en peso, por ejemplo, no más de 0,4 ppm en peso, no más de 0,3 ppm en peso o no más de 0,2 ppm en peso. En realizaciones adicionales, la corriente de fondos puede comprender ácido fórmico en una cantidad no superior a 0,01 ppm en peso, por ejemplo, no más de 0,009 ppm en peso, no más de 0,008 ppm en peso, no más de 0,007 ppm en peso, no más de 0,006 ppm en peso, no más de 0,005 ppm en peso.

Procedimiento de producción de ácido acético

A continuación se describe un procedimiento de producción de ácido acético ejemplar. En aras de la claridad, no todas las características de una implementación real se describen en esta especificación. Por supuesto, se apreciará que en el desarrollo de cualquier realización real, se deben tomar numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos de los desarrolladores, como el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y relacionadas con el comercio, que variarán de una implementación a otra. Por otra parte, se apreciará que tal esfuerzo de desarrollo podría ser complejo y llevar mucho tiempo, pero, no obstante, sería una tarea rutinaria para los expertos en la técnica que se beneficien de esta divulgación.

Los procedimientos de purificación descritos en el presente documento pueden ser útiles en procedimientos de carbonilación que utilizan metanol y/o acetato de metilo, formiato de metilo o éter dimetílico, o mezclas de los mismos, para producir ácido acético en presencia de un catalizador de metal del Grupo VIII, como el rodio y un promotor catalizador que contiene halógeno. Un procedimiento particularmente útil es la carbonilación catalizada con rodio de bajo contenido de agua de metanol a ácido acético como se ejemplifica en la patente de EE. UU. nº 5.001.259. Otros catalizadores metálicos, por ejemplo, catalizadores a base de iridio, también se contemplan.

En general, el componente metálico, por ejemplo, componente de rodio, del sistema catalizador se cree que está presente en forma de un compuesto de coordinación de rodio con un componente halógeno que proporciona al menos uno de los ligandos de dicho compuesto de coordinación. Además de la coordinación de rodio y halógeno, también se cree que el monóxido de carbono se coordina con el rodio. El componente de rodio del sistema catalizador se puede proporcionar introduciendo en la zona de reacción rodio en forma de metal rodio, sales de rodio como los óxidos, acetatos, yoduros, carbonatos, hidróxidos, cloruros, etc., u otros compuestos que dan como resultado la formación de un compuesto de coordinación de rodio en el entorno de reacción.

El catalizador metálico puede comprender un metal del Grupo VIII. Los catalizadores del Grupo VIII adecuados incluyen catalizadores de rodio y/o iridio. Cuando se usa un catalizador de rodio, el catalizador de rodio se puede añadir en cualquier forma adecuada de modo que el rodio esté en la solución de catalizador como una mezcla de equilibrio que incluye $[Rh(CO)_2I_2]$-anión, como se sabe bien en la técnica. Las sales de yoduro que se mantienen opcionalmente en las mezclas de reacción de los procedimientos descritos en el presente documento pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, amonio cuaternario, sal de fosfonio 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 de la sal puede añadirse como una sal sin yoduro que genera una sal de yoduro. El estabilizador del catalizador de yoduro se puede introducir directamente en el sistema de reacción. Como alternativa, la sal de yoduro se puede generar in situ ya que, en las condiciones de operación del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sal sin yoduro reacciona con yoduro de metilo o ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar el correspondiente estabilizador de sal de yoduro copromotor. Para obtener detalles adicionales sobre la catálisis de rodio y la generación de sales de yoduro, véanse las patentes de EE. UU. n.º 5.001.259; 5.026.908; 5.144.068 y 7.005.541. La carbonilación de metanol utilizando catalizador de iridio es bien conocida y se describe generalmente en las patentes de EE. UU. n.º 5.942.460, 5.932.764, 5.883.295, 5.877.348,

5.877.347 y 5.696.284.

El promotor del catalizador que contiene halógeno del sistema catalítico consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. De esta manera, se pueden utilizar haluros de alquilo, de arilo y de alquilo o arilo sustituidos. Preferentemente, el promotor del catalizador que contiene halógeno está presente en forma de haluro de alquilo. Incluso más preferentemente, 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 está siendo carbonilado. De esta manera, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro puede incluir haluro de metilo y más preferentemente yoduro de metilo.

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 ppm en peso como rodio, por ejemplo, de 500 a 2000 ppm en peso o de 600 a 1500 ppm en peso. La concentración de agua en el medio de reacción se mantiene en condiciones de poca agua, por ejemplo, agua en una cantidad de no más del 14 % en peso, del 0,1 % en peso al 14 % en peso, del 0,2 % en peso al 10 % en peso o lo más preferentemente del 0,25 % en peso al 5 % en peso. La concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene entre el 1 y el 25 % en peso, por ejemplo, del 5 al 20 % en peso, del 4 al 13,9 % en peso. La concentración de sal de yoduro, por ejemplo, yoduro de litio, en el medio de reacción se mantiene entre el 1 y el 25 % en peso, por ejemplo, del 2 al 20 % en peso, del 3 al 20 % en peso. La concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene entre el 0,5 y el 30 % en peso, por ejemplo, del 0,3 al 20 % en peso, del 0,6 al 4,1 % en peso. Las siguientes 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 al 30 % en peso, por ejemplo, mayor o igual al 40 % en peso, mayor o igual al 50 % en peso, o mayor o igual al 60 % en peso.

En una realización, el procedimiento para producir ácido acético incluye además la introducción de un compuesto que contiene litio en el reactor para mantener la concentración de acetato de litio en una cantidad del 0,3 al 0,7 % en peso en el medio de reacción, donde en una realización ejemplar, en el medio de reacción, la concentración del catalizador de rodio se mantiene en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en el medio de reacción, la concentración de agua se mantiene en una cantidad del 0,1 al 4,1 % en peso en el medio de reacción, y la concentración de acetato de metilo se mantiene del 0,6 al 4,1 % en peso en el medio de reacción, basado en el peso total del medio de reacción presente dentro del reactor de carbonilación.

El compuesto que contiene litio introducido en el reactor se selecciona del grupo que consiste en acetato de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxido de litio, otras sales orgánicas de litio y mezclas de las mismas. En una realización, el compuesto de litio es soluble en el medio de reacción. En una realización preferida, se utiliza acetato de litio dihidrato como fuente del compuesto de litio. Los compuestos que contienen litio en la extracción lateral de vapor pueden ser los mismos compuestos de litio que se introducen en el reactor.

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

$$LiOAc + HI \leftrightarrows LiI + HOAc \qquad (I)$$

Se cree que el acetato de litio proporciona un mejor control de la concentración de yoduro de hidrógeno en relación con otros acetatos, como el acetato de metilo, presente en el medio de reacción. Sin pretender quedar vinculados a teoría alguna, el acetato de litio es una base conjugada de ácido acético y, por lo tanto, reacciona 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 por encima de los producidos por el correspondiente equilibrio de acetato de metilo y yoduro de hidrógeno. Este equilibrio mejorado se ve favorecido por concentraciones de agua inferiores al 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 pérdidas de volatilidad y pequeñas cantidades de arrastre en el producto en bruto de vapor. Por el contrario, la volatilidad relativamente alta del acetato de metilo permite que el material se destile en el tren de purificación, haciendo que el acetato de metilo sea más difícil de controlar. El acetato de litio es mucho más fácil de mantener y controlar en el procedimiento a concentraciones bajas constantes de yoduro de hidrógeno. Por consiguiente, se puede emplear una cantidad relativamente pequeña de acetato de litio en relación con la cantidad de acetato de metilo necesaria para controlar las concentraciones de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. Además, se ha descubierto que el acetato de litio es al menos tres veces más eficaz que el acetato de metilo para promover la adición oxidativa de yoduro de metilo al complejo de rodio [I]. Sin embargo, se ha descubierto que los cationes de litio derivados y/o generados por el compuesto de litio en el medio de reacción pueden ser arrastrados o ser lo suficientemente volátiles para concentrarse con el producto de ácido acético en bruto después de la purificación en los trenes de purificación primaria.

En una realización, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene en mayor o igual al 0,3 % en peso, o mayor o igual al 0,35 % en peso, o mayor o igual al 0,4 % en peso, o mayor o igual al 0,45 % en

peso, o mayor o igual al 0,5 % en peso, y/o la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene en no más del 0,7 % en peso, o no más del 0,65 % en peso, o no más del 0,6 % en peso, o no más del 0,55 % en peso.

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 lleva a disminuir la productividad. Por el contrario, se ha descubierto que una concentración de acetato de litio en el medio de reacción por debajo de aproximadamente el 0,3 % en peso es incapaz de mantener las concentraciones de yoduro de hidrógeno deseadas en el medio de reacción por debajo del 1,3 % en peso.

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

De esta manera, en una realización, se proporciona un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y acetato de litio, donde la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene en no más del 0,7 % en peso, separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza que comprende agua y yoduro de metilo y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y acetato de litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondos enriquecida en compuestos que contienen litio, y alimentar la extracción lateral de vapor a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

En algunas realizaciones, las velocidades de reacción deseadas se obtienen incluso a bajas concentraciones de agua manteniendo en el medio de reacción un éster del ácido carboxílico deseado y un alcohol, deseablemente, el alcohol usado en la carbonilación y un ion yoduro adicional que se encuentra por encima del ion yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Un éster deseado es acetato de metilo. El ion yoduro adicional es deseablemente una sal de yoduro, prefiriéndose el yoduro de litio (LiI). Se ha encontrado que, como se describe en la patente de EE. UU. nº 5.001.259, que en bajas concentraciones de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de velocidad.

La reacción de carbonilación del metanol al producto de ácido acético se puede llevar a cabo poniendo en contacto la alimentación de metanol con monóxido de carbono gaseoso burbujeado a través de un medio de reacción disolvente de ácido acético que contiene el catalizador de rodio, promotor de yoduro de metilo, acetato de metilo y sal de yoduro soluble adicional, en condiciones de temperatura y presión adecuadas para formar el producto de carbonilación. En general, se reconocerá que es la concentración de ion yoduro en el sistema catalítico lo que es importante 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. Cualquier sal de yoduro metálico, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, u otros cationes como los basados en compuestos de amina o fosfina (opcionalmente, cationes ternarios o cuaternarios), puede mantenerse en el medio de reacción siempre que la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado de yoduro. Cuando el yoduro es una sal metálica, preferentemente es una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y Grupo IIA de la tabla periódica como se establece en el "Handbook of Chemistry and Physics" publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83ª edición). En particular, son útiles los yoduros de metales alcalinos, siendo particularmente adecuado el yoduro de litio. En el procedimiento de carbonilación de agua baja, el ion yoduro adicional por encima del ion yoduro presente como yoduro de hidrógeno generalmente está presente en la solución de catalizador en cantidades tales que la concentración total de ion yoduro es del 1 al 25 % en peso y el acetato de metilo generalmente está presente en cantidades del 0,5 al 30 % en peso, y el yoduro de metilo generalmente está presente en cantidades del 1 al 25 % en peso. El catalizador de rodio está presente generalmente en cantidades de 200 a 3000 ppm en peso como rodio.

El medio de reacción también puede contener impurezas que deben controlarse para evitar la formación de subproductos. 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, incluida la concentración de acetaldehído, acetato de etilo, acetato de metilo y yoduro de metilo en el medio de reacción. Además, 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 a la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción y, en consecuencia, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético final.

En realizaciones, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede mantenerse además por debajo de 250 ppm en peso manteniendo la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción a no más

de 750 ppm en peso sin eliminar el ácido propiónico del producto de ácido acético.

En 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 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 realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se puede mantener controlando al menos una de las presiones parciales 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.

En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla para que no sea más de 750 ppm en peso, o por ejemplo, no más de 650 ppm en peso, o no más de 550 ppm en peso, o no más de 450 ppm en peso, o no más de 350 ppm en peso. En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla a más de o igual a 1 ppm en peso, o por ejemplo, 5 ppm en peso, o 10 ppm en peso, o 20 ppm en peso, o 25 ppm en peso, y no más de 650 ppm en peso, o por ejemplo, 550 ppm en peso, 450 ppm en peso o 350 ppm en peso.

En 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.

En realizaciones, la relación en peso de acetaldehído a 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, de 9:1 a 2:1, o de 6:1.

Las temperaturas de reacción típicas para la carbonilación pueden ser de 150 a 250 °C, por ejemplo, 160 hasta 240 °C, 170 a 230 °C, y el intervalo de temperatura de 180 a 225 °C es un intervalo preferido. 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 1 a 1,9 atm. En algunas realizaciones, el procedimiento puede operarse 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 subproductos y la presión de vapor de los líquidos contenidos, la presión total del reactor puede oscilar entre 15 y 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 sistema 100 de reacción y recuperación de ácido acético ejemplar se muestra en la figura 1. Tal 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 104, en el que se produce la reacción de carbonilación para formar ácido acético.

El reactor de carbonilación 104 es preferentemente un recipiente con agitación o un recipiente de tipo columna de burbujeo, con o sin agitador, dentro del cual se mantienen los contenidos del líquido o de la suspensión que reacciona, preferente y automáticamente, un nivel predeterminado, que preferentemente permanece sustancialmente constante durante la operación normal. En el reactor de carbonilación 104, se introducen continuamente metanol fresco, monóxido de carbono y suficiente agua según sea necesario para mantener concentraciones adecuadas en el medio de reacción.

En un procedimiento de carbonilación típico, se introduce continuamente monóxido de carbono en el reactor de carbonilación, deseablemente debajo del agitador, que se puede utilizar para agitar el contenido. La alimentación gaseosa se dispersa preferentemente a fondo a través del líquido de reacción mediante este medio de agitación. La corriente de purga gaseosa 106 es deseablemente ventilada del reactor 104 para evitar la acumulación de subproductos gaseosos y para mantener una presión parcial de monóxido de carbono establecida a una presión total dada del reactor. En una realización, la corriente de purga gaseosa 106 contiene bajas cantidades de yoduro de hidrógeno de no más del 1 % en peso, por ejemplo, no más del 0,9 % en peso, no más del 0,8 % en peso, no más del 0,7 % en peso, no más del 0,5 % en peso, no más del 0,3 % en peso. El yoduro de hidrógeno en exceso de estas cantidades puede aumentar la función del depurador para evitar que se purgue el yoduro de hidrógeno. 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 una parte del medio de reacción líquido sale del reactor 104.

El sistema de producción de ácido acético incluye preferentemente el tren de purificación primaria 108 empleado para recuperar el ácido acético y reciclar la solución de catalizador, yoduro de metilo, acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del procedimiento. El tren de purificación primaria 108 incluye la columna de productos finales ligeros 124 y la columna de secado 130, y las bombas asociadas, receptores de cabeza, condensadores, etc. De esta manera, una solución de catalizador reciclado, como la corriente 110 del tanque de destello 112 y, opcionalmente, una o más corrientes de reciclado, como las corrientes 114, 116, 118, 120, 122 y 174, también se introducen en el reactor 104. Obviamente, una o más de las corrientes de reciclado pueden combinarse antes de introducirse en el reactor. El sistema de separación también controla preferentemente el contenido de agua

y ácido acético en el reactor de carbonilación, así como en todo el sistema, y facilita la eliminación de PRC.

Tanque de destello

El medio de reacción se extrae del reactor de carbonilación 104 a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y se suministra al tanque de destello 112 mediante la corriente 113. En el tanque de destello 112, el medio de reacción se separa en una etapa de separación de destello para obtener una corriente de producto de vapor 122 que comprende ácido acético y una corriente menos volátil 110, por ejemplo, una corriente de reciclado de líquido, que comprende una solución que contiene catalizador (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), que preferentemente se recicla al reactor, tal como se ha tratado anteriormente. La corriente de producto de vapor 122 también comprende yoduro de metilo, acetato de metilo, agua y compuestos reductores de permanganato (PRC). Los gases disueltos que salen del reactor y entran en el tanque de destello comprenden una parte del monóxido de carbono y también pueden contener subproductos gaseosos como metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Estos gases disueltos salen del tanque de destello como parte de la corriente de cabeza.

En una realización, la corriente de producto de vapor 122 comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, acetaldehído, yoduro de hidrógeno y compuestos que contienen litio. En una realización, la corriente de producto de vapor 122 comprende ácido acético en una cantidad del 45 al 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 20 al 50 % en peso, acetato de metilo en una cantidad no superior al 9 % en peso, y agua en una cantidad no superior al 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. En otra realización, la corriente de producto de vapor 122 comprende ácido acético en una cantidad del 45 al 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos del 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad no superior al 9 % en peso, y agua en una cantidad no superior al 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. Más preferentemente, la corriente de producto de vapor 122 comprende ácido acético en una cantidad del 55 al 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 24 al 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad del 0,5 al 8 % en peso y agua en una cantidad del 0,5 al 14 % en peso. En una realización preferida adicional más, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad del 60 al 70 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 25 al 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad del 0,5 al 6,5 % en peso y agua en una cantidad del 1 al 8 % en peso. La concentración de acetaldehído en la corriente de producto de vapor puede estar en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, del 0,01 al 0,8 % en peso, o del 0,01 al 0,7 % en peso. En algunas realizaciones, el acetaldehído puede estar presente en cantidades no superiores al 0,01 % en peso. La corriente de producto de vapor 122 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad no superior al 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, no más del 0,5 % en peso, o no más del 0,1 % en peso. En una realización, la corriente de producto de vapor 122 comprende compuestos que contienen litio en cantidades de no más del 0,1 % en peso, por ejemplo, no más del 0,5 % en peso, no más del 0,01, o no más del 0,0001 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. En algunas realizaciones, la corriente de producto de vapor 122 comprende bajas cantidades de ácido propiónico, por ejemplo, no más del 0,05 % en peso, por ejemplo, no más del 0,01 o no más del 0,0001 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor.

La corriente menos volátil 110 comprende ácido acético, el catalizador metálico, metales de corrosión, así como otros compuestos diversos. En una realización, la corriente de reciclado líquida comprende ácido acético en una cantidad de 60 al 90 % en peso, catalizador metálico en una cantidad del 0,01 al 0,5 % en peso; metales de corrosión (por ejemplo, níquel, hierro y cromo) en una cantidad total de 10 a 2500 ppm en peso; yoduro de litio en una cantidad del 5 al 20 % en peso; yoduro de metilo en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso; acetato de metilo en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso; agua en una cantidad del 0,1 al 8 % en peso; acetaldehído en una cantidad no superior al 1 % en peso (por ejemplo, del 0,0001 al 1 % en peso de acetaldehído); y yoduro de hidrógeno en una cantidad no superior a 0,5 % en peso (por ejemplo, del 0,0001 al 0,5 % en peso de yoduro de hidrógeno). Aunque la mayoría de los compuestos que contienen litio se extraen en una corriente menos volátil 110, generalmente en forma de yoduro de litio, otros compuestos que contienen litio se transfieren a la corriente de producto de vapor.

Recuperación de ácido acético

La destilación y recuperación de ácido acético no está particularmente limitada para los fines de la presente invención. En una realización ejemplar, se proporciona un procedimiento para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción en un tanque de destello para formar un reciclado de líquido y una corriente de producto de vapor, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna, por ejemplo, una columna de productos finales ligeros, para obtener una corriente de producto en bruto, preferentemente como una corriente lateral de la primera columna, y una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición, condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, tratar opcionalmente una parte de la fase líquida pesada y/o la fase líquida ligera para eliminar al menos un PRC, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna, por ejemplo, columna de secado, para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y

compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondo enriquecida en compuestos que contienen litio, y alimentando la extracción lateral de vapor a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

Primera columna

La corriente de cabeza del tanque de destello 112 se dirige a la columna de productos finales ligeros 124 como una corriente de producto de vapor 122, donde la destilación produce una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126, una corriente de producto en bruto 128 que contiene ácido acético y una corriente de residuo de alto punto de ebullición 116. Como se muestra en la Figura 1, la corriente de producto en bruto 128 se elimina como una corriente lateral por encima de la ubicación de alimentación de la corriente de producto de vapor 122 a la columna de productos finales ligeros 124. En una realización, la corriente de producto de vapor 122 puede comprender ácido acético, acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y acetaldehído, junto con otras impurezas como el yoduro de hidrógeno, compuestos que contienen litio y crotonaldehído, y subproductos como el ácido propiónico. El ácido acético eliminado a través de la corriente de producto en bruto 128 se somete preferentemente a una purificación adicional, tal como en la columna de secado 130 para la separación selectiva de ácido acético del agua.

La columna de productos finales ligeros 124 también forma preferentemente la corriente de residuos o fondos 116, que comprende principalmente ácido acético y agua. En una realización, la corriente de fondos 116 comprende compuestos que contienen litio. Además, la corriente de fondos 116 de productos finales ligeros también puede comprender algún catalizador residual, puede ser beneficioso reciclar todo o una parte de la corriente de fondos 116 de productos finales ligeros al reactor 104. Opcionalmente, la corriente de fondos 116 de productos finales ligeros puede combinarse con la corriente menos volátil 110 del tanque de destello 112 y devolverse juntas al reactor 104, como se muestra en la figura 1. Aunque la concentración de ácido acético puede ser relativamente alta en la corriente de fondos 116, el flujo másico de la corriente de residuos 116 de alto punto de ebullición con respecto a la corriente de productos en bruto 128 es muy pequeño. En una realización, el flujo másico de la corriente de fondos 116 no es más del 0,75 % de la corriente de productos en bruto 128, por ejemplo, no más del 0,55 % o no más del 0,45 %.

En una realización, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126 comprende agua en una cantidad mayor o igual al 5 % en peso, por ejemplo, mayor o igual al 10 % en peso, o mayor o igual al 25 % en peso. La cantidad de agua puede llegar hasta el 80 % en peso. En términos de intervalos, la concentración de agua en la cabeza puede ser del 5 % en peso al 80 % en peso, por ejemplo, del 10 % en peso al 70 % en peso o del 25 % en peso al 60 % en peso. Reducir la concentración de agua a menos del 5 % en peso no es ventajoso porque esto da como resultado un gran reciclado de ácido acético de vuelta al sistema de reacción que luego establece un gran reciclado a través de todo el sistema de purificación. Además del agua, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126 también puede comprender acetato de metilo, yoduro de metilo e impurezas de carbonilo, que se concentran preferentemente en la cabeza para ser eliminadas del ácido acético en la corriente de producto en bruto 128. Estas impurezas de carbonilo también pueden denominarse en el presente documento PRC.

Tal como se muestra, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126 preferentemente se condensa y se dirige a una unidad de separación de fases de cabeza, como se muestra en el decantador de cabeza 134. Es deseable que se mantengan las condiciones de modo que la corriente de vapor de cabeza 126 de baja ebullición condensada, una vez en el decantador 134, pueda separarse para formar una fase líquida ligera 138 y una fase líquida pesada 118. La separación de fases debe mantenerse en dos fases separadas, sin formar una tercera fase o emulsión entre las fases. Un componente de gas de escape se puede ventilar a través de la línea 136 desde el decantador 134. En una realización, el tiempo de residencia promedio de la corriente de vapor de cabeza 126 condensada de bajo punto de ebullición en el decantador de cabeza 134 es mayor o igual a 1 minuto, por ejemplo, mayor o igual a 3 minutos, mayor o igual a 5 minutos, mayor o igual a 10 minutos, y/o el tiempo de residencia promedio no es más de 60 minutos, por ejemplo, no más de 45 minutos, o no más de 30 minutos, o no más de 25 minutos.

Aunque las composiciones específicas de la corriente de fase ligera 138 pueden variar ampliamente, algunas composiciones preferidas se proporcionan a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1

Fase líquida ligera ejemplar procedente de la cabeza de productos finales ligeros

	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
HOAc	1-40	1-25	5-15
Agua	50-90	50-80	60-80
PRC	<5	<3	<1
MeI	<10	<5	<3
MeAc	1-50	1-25	1-15

En una realización, el decantador de cabeza 134 está dispuesto y construido para mantener un nivel de interfaz bajo para evitar una retención excesiva de yoduro de metilo. Aunque las composiciones específicas de la fase líquida pesada 118 pueden variar ampliamente, algunas composiciones ejemplares se proporcionan a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Fase líquida pesada ejemplar de cabeza de productos finales ligeros

	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
Agua	0,01-2	0,05-1	0,1-0,9
Acetato de metilo	0,1-25	0,5-20	0,7-15
Ácido acético	0,1-10	0,2-8	0,5-6
PRC	<5	<3	<1
Yoduro de metilo	40-98	50-95	60-85

La densidad de la fase líquida pesada 118 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 EE. UU. n.º 6.677.480, la densidad medida en la fase líquida pesada 118 se correlaciona con la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. A medida que la densidad disminuye, aumenta la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. En una realización de la presente invención, la fase líquida pesada 118 se recicla al reactor y la fase líquida ligera 138 se controla para que se recicle a través de la misma bomba. Puede ser deseable reciclar una parte de la fase líquida ligera 138 que no interrumpa la bomba y mantenga una densidad de la fase líquida ligera 138 combinada y la fase líquida pesada 118 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 el presente documento, una parte de la fase líquida pesada 118 puede tratarse para eliminar impurezas tales como acetaldehído.

Como se muestra en la Figura 1, la fase ligera sale del decantador 134 a través de la corriente 138. Una primera parte, por ejemplo, parte alícuota, de la corriente 138 de fase ligera se recicla a la parte superior de la columna de productos finales ligeros 124 como corriente de reflujo 140. En otras realizaciones, una parte de la fase líquida pesada 118 también puede someterse a reflujo (no se muestra) a la columna de productos finales ligeros 124.

Sistema de eliminación de PRC

Como se describe en el presente documento, la columna de productos finales ligeros 124 es parte del tren de purificación primaria. En algunas realizaciones, una parte de la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada puede separarse y dirigirse al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 para recuperar yoduro de metilo y acetato de metilo, mientras se elimina el acetaldehído. Para los fines de la presente invención, el sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 no es parte del tren de purificación primaria.

Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 118 contienen PRC y el procedimiento puede incluir la eliminación de impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, que deterioran la calidad del producto de ácido acético y pueden eliminarse en columnas de eliminación de impurezas y absorbentes adecuados como se describe en la patente de EE. UU. n.º 6.143.930; 6.339.171; 7.223.883; 7.223.886; 7.855.306; 7.884.237; 8.889.904; y en la publicación de EE. UU. n.º 2006/0011462. Las impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores del catalizador 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. También, debido a que muchas impurezas se originan con acetaldehído, es deseable eliminar las impurezas de carbonilo de la fase líquida ligera.

La parte de fase líquida ligera 138 y/o fase líquida pesada 118 alimentada al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 a través de las líneas 142 y 143, respectivamente, puede variar del 1 % al 99 % del flujo másico de la fase líquida ligera 138 y/o la fase líquida pesada 118, por ejemplo, del 1 al 50 %, del 2 al 45 %, del 5 al 40 %, del 5 al 30 % o del 5 al 20 %. También en algunas realizaciones, una parte tanto de la fase líquida ligera 138 como de la fase líquida pesada 118 puede alimentarse al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132. La parte de la fase líquida ligera 138 que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 puede someterse a reflujo a la primera columna o reciclarse al reactor, como se describe en el presente documento. La parte de la fase líquida pesada 118 que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 puede reciclarse al reactor. Aunque una parte de la fase líquida pesada 118 puede someterse a reflujo a la columna de productos finales ligeros, es más deseable devolver la fase líquida pesada 118 enriquecida con yoduro de metilo al reactor.

En una realización, una parte de la fase líquida ligera 138 y/o la fase líquida pesada 118 se alimenta a una columna de destilación que enriquece la cabeza de la misma para que tenga acetaldehído y yoduro de metilo. Dependiendo de la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas, y la cabeza de la segunda columna puede estar enriquecida en acetaldehído y yoduro de metilo. Éter dimetílico, que puede formarse in situ, también puede estar presente en la cabeza. La cabeza puede someterse a una o más etapas de extracción para eliminar un

refinado enriquecido en yoduro de metilo y un extractante. Una parte del refinado puede devolverse a la columna de destilación, primera columna, decantador de cabeza y/o reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada 118 se trata en el sistema de eliminación de PRC 132, puede ser deseable devolver una parte del refinado a la columna de destilación o al reactor. También, por ejemplo, cuando se trata la fase líquida ligera 138 en el sistema de eliminación de PRC 132, puede ser deseable devolver una parte del refinado a la primera columna, decantador de cabeza o reactor. En algunas realizaciones, el extractante se puede destilar más para eliminar el agua, que se devuelve a una o más etapas de extracción. Los fondos de las columnas, que contienen más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida ligera 138, también se pueden reciclar al reactor 104 y/o calentar a reflujo a la columna 124 de productos finales ligeros.

Columna de secado

Volviendo al tren de purificación primaria, además de la fase de cabeza, la columna de productos finales ligeros 124 también forma una corriente de producto en bruto 128, que preferentemente comprende principalmente ácido acético y agua. La corriente de producto en bruto 128 se retira como una corriente lateral de líquido de la columna de productos finales ligeros 124. Para mantener una separación de productos eficaz, es importante que la composición de la corriente de producto en bruto 128 no varíe o fluctúe significativamente durante la operación normal. Por no varía o fluctúa significativamente se entiende que la concentración de uno o más yoduros de alquilo C_1-C_{14} y la concentración de acetato de metilo es ± 0,9 % de la concentración de agua en la corriente de producto en bruto, por ejemplo, ±0,7 %, ±0,5 %, ±0,4 %, ±0,3 %, ± 0,2 % o ± 0,1 %. La concentración de agua en la corriente de producto en bruto puede ser del 1 al 3 % en peso, por ejemplo, preferentemente del 1,1 al 2,5 % en peso. Por ejemplo, cuando la concentración de agua es del 2,5 % en peso, la concentración de yoduros de alquilo C_1-C_{14} es del 1,6 al 3,4 % en peso, y la concentración de acetato de metilo es del 1,6 al 3,4 % en peso.

Opcionalmente, una parte de la corriente de productos en bruto 128 puede recircularse a la columna de productos finales ligeros, y en una realización opcional, hasta un punto por debajo de donde se eliminó la corriente de productos en bruto 128 de la columna de productos finales ligeros, para mejorar la separación.

Dado que la corriente de producto en bruto 128 contiene agua además de ácido acético, la corriente de productos en bruto 128 de la columna de productos finales ligeros 124 se dirige preferentemente a la columna de secado 130, en la que el ácido acético y el agua se separan entre sí. Tal como se muestra, la columna de secado 130, separa la corriente de productos en bruto 128 para formar la corriente de cabeza 144 compuesta principalmente de agua, una extracción lateral de vapor 170 que comprende compuestos que contienen acético y litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondos 174 enriquecida en compuestos que contienen litio. La corriente de cabeza 144 preferentemente se enfría y condensa en una unidad de separación de fases, por ejemplo, decantador 148, para formar una fase ligera 150 y una fase pesada 122. Tal como se muestra, una parte de la fase ligera se refluye, como se muestra en la corriente 152 y el resto de la fase ligera se devuelve al reactor 104, como se muestra por la corriente 120. La fase pesada, que típicamente es una emulsión que comprende agua y yoduro de metilo, preferentemente se devuelve en su totalidad al reactor 104, como se muestra en la corriente 122, opcionalmente después de combinarse con la corriente 120.

En la Tabla 3 se proporcionan a continuación composiciones ejemplares para la fase ligera de la columna de secado de cabeza.

TABLA 3

Composiciones de fase ligera ejemplares de la cabeza de columna de secado

	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
HOAc	1-20	1-15	1-10
Agua	50-90	60-90	70-90
MeI	<10	<5	<3
MeAc	1-20	1-15	1-10

En realizaciones opcionales, como se describe, se pueden añadir cantidades menores de un componente alcalino, como KOH, a la extracción lateral 128 antes de entrar en la columna de secado 130. En otras realizaciones, el componente alcalino también podría añadirse a la columna de secado 130 al mismo nivel de altura que la corriente 128 que entra en la columna de secado 130 o a una altura por encima del nivel de altura del nivel de altura como la corriente 128 que entra en la columna de secado 130. Tal adición puede neutralizar HI en la columna.

Como se muestra en la Figura 1, el producto de ácido en bruto de la columna de secado 130 puede tomarse de una extracción lateral de vapor 170 en una posición ligeramente por encima del fondo 172 de la columna 130. En una realización, la extracción lateral de vapor 170 se retira dentro de 5 bandejas desde el fondo 172 de la columna 130, por ejemplo, dentro de 4 bandejas desde el fondo de la columna 130, dentro de 3 bandejas desde el fondo de la columna 130, o dentro de 2 bandejas desde el fondo de la columna 130. En algunas realizaciones, la extracción lateral de vapor 170 se retira en una posición entre 2 y 5 bandejas desde el fondo 172 de la columna 130, por

ejemplo, una posición entre 3 y 5 bandejas desde el fondo de la columna 130, o una posición entre 3 y 4 bandejas desde el fondo de la columna 130. La extracción lateral de vapor 170 puede retirarse en la fase líquida de modo que el catión de litio sea similar a la retirada de la concentración de catión de litio en la corriente de fondos 146 de las columnas de secado. La extracción lateral de vapor 170 puede ser ventajosa sobre una corriente líquida para reducir los compuestos que contienen litio en la extracción lateral de vapor 170. Cuando se usa una extracción lateral de vapor 170, otras impurezas, como las impurezas que contienen grupos carbonilo, que tienen un punto de ebullición superior al del ácido acético, es decir, ácido propiónico, pueden concentrarse ventajosamente en la corriente de fondos 174. Las composiciones de la extracción lateral de vapor 170 y la corriente de fondos 174 se proporcionan anteriormente. La corriente de fondos 174 puede descartarse o purgarse del procedimiento 100. En otras realizaciones, la corriente de fondos 174 se trata para recuperar ácido acético.

Para los fines de la presente invención, la extracción lateral de vapor 170 se puede extraer a una temperatura por encima del punto de ebullición del ácido acético a la presión en la columna de secado. Por ejemplo, cuando la columna de secado funciona a presión atmosférica, la extracción lateral de vapor 170 se puede extraer a una temperatura superior o igual a 118 °C, por ejemplo, superior o igual a 120 °C o superior o igual a 125 °C. Para eliminar yoduros de la extracción lateral de vapor 170, puede ser necesario condensar la extracción lateral de vapor a una temperatura que sea adecuada para la resina de intercambio iónico intercambiada por metal 184 que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos. En una realización, la extracción lateral de vapor 170 se pasa a través del condensador 180 para producir una extracción lateral condensada 182 que se alimenta a la resina de intercambio iónico intercambiada por metal 184 para producir ácido acético purificado 186. En una realización, la extracción lateral condensada 182 es una temperatura superior o igual a 25 °C, por ejemplo, 35 °C o 50 °C. En términos de intervalos, la extracción lateral condensada 182 puede tener una temperatura dentro del intervalo de 25 a 120 °C, por ejemplo, de 25 a 115 °C, de 25 a 100 °C, de 25 a 90 °C, o de 35 a 65 °C. Así, en una realización, se proporciona un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio, separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza que comprende agua y yoduro de metilo y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondos enriquecida en compuestos que contienen litio, condensar la extracción lateral de vapor para formar una extracción lateral condensada que tiene una temperatura de 25 a 120 °C, y alimentar la extracción lateral condensada a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

En una realización, la extracción lateral de vapor 170 puede medirse en línea o fuera de línea para determinar la concentración de compuestos que contienen litio. La extracción lateral de vapor 170 también se puede medir una vez condensada. Cuando la concentración de los compuestos que contienen litio exceda de 100 ppb en peso, la extracción lateral de vapor 170 puede devolverse a la columna de secado 130 para su reprocesamiento o dirigirse a un tanque fuera de especificación para un tratamiento adicional. En otras realizaciones, cuando la extracción lateral de vapor 170 medida contiene una concentración de compuestos que contienen litio superior a 100 ppb en peso, las condiciones de reacción pueden ajustarse para reducir el acetato de litio en el reactor. Como alternativa, las condiciones en la columna de secado pueden ajustarse para mantener una concentración de los compuestos que contienen litio de no más de 100 ppb en peso. De esta manera, en una realización, se proporciona un procedimiento para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio, separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una cabeza que comprende agua y yoduro de metilo y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético, destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor, medir una concentración de compuestos que contienen litio en la extracción lateral de vapor, y alimentar la extracción lateral de vapor a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado, cuando la concentración medida de compuestos que contienen litio no es superior a 100 ppb en peso.

Lechos de eliminación de yoduro/uso de resinas de intercambio de iones

Según el presente procedimiento, la extracción lateral de vapor o las partes condensadas del mismo, que están contaminadas con haluros (por ejemplo, yoduros) y tienen una concentración reducida de compuestos que contienen litio de no más de 100 ppb en peso pueden ponerse en contacto con una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos que comprenden al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio en diversas condiciones de operación. Preferentemente, las composiciones de resina de intercambio iónico se proporcionan en lechos fijos. El uso de lechos fijos de eliminación de yoduro para purificar corrientes de ácido carboxílico contaminadas está bien documentado en la técnica (véanse,

por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos n.º 4.615.806; 5.653.853; 5.731.252; y 6,225,498). En general, una corriente de ácido carboxílico líquido contaminado se pone en contacto con las composiciones de resina de intercambio iónico antes mencionadas, fluyendo a través de una serie de lechos fijos estáticos. Los contaminantes de haluros, por ejemplo, contaminantes de yoduro, se eliminan por reacción con el metal de la resina de intercambio iónico intercambiada por metal para formar yoduros metálicos. En una realización, la resina de intercambio iónico intercambiada por metal tiene una proporción de los sitios activos intercambiados por metal del 10 al 80 % por mol, por ejemplo, del 15 al 75 % por mol, del 15 al 65 % por mol, del 20 al 55 % en moles, o del 20 al 50 % en moles. En algunas realizaciones, restos de hidrocarburos, por ejemplo, grupos metilo, que pueden estar asociados con el yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso de ácido acético contaminado con yoduro de metilo, se produciría acetato de metilo como un subproducto de la eliminación de yoduro. La formación de este producto de esterificación normalmente no tiene un efecto perjudicial sobre la corriente de ácido carboxílico tratada.

Pueden existir problemas similares de contaminación por yoduro en el anhídrido acético fabricado mediante un sistema catalizador de yoduro de rodio. De esta manera, el procedimiento inventivo se puede utilizar alternativamente en la purificación de corrientes de productos de anhídrido acético en bruto.

Los intercambiadores de cationes en forma de ácido adecuados para eliminar contaminantes de iones metálicos en el procedimiento descrito pueden comprender resinas de intercambio de cationes ácidos fuertes, por ejemplo, resinas macrorreticulares o macroporosas ácidas fuertes, por ejemplo, resina Amberlyst® 15 (DOW), Purolite C145 o Purolite CT145. La resina también puede ser una resina mesoporosa de intercambio de cationes ácidos fuertes en forma de ácido. También se pueden usar resinas quelantes y zeolitas.

Las resinas de intercambio de iones adecuadamente estables utilizadas en relación con las realizaciones de la presente invención para preparar resinas de intercambio de plata o mercurio para la eliminación de yoduro son típicamente del tipo RSO_3H" clasificadas como resinas de intercambio de cationes "ácidos fuertes", es decir, ácido sulfónico, del tipo macrorreticular (macroporoso). Los sustratos de intercambio de iones particularmente adecuados incluyen resinas Amberlyst® 15, Amberlyst® 35 y Amberlyst® 36 (DOW) adecuadas para su uso a temperaturas elevadas. Se pueden emplear otros sustratos de intercambio de iones estables, tales como zeolitas, siempre que el material sea estable en el medio orgánico en las condiciones de interés, es decir, no se descompondrá químicamente ni liberará plata o mercurio en el medio orgánico en cantidades inaceptables. Se desvelan sustratos de intercambio catiónico de zeolita, por ejemplo, en la patente de EE. UU. nº 5.962.735.

A temperaturas superiores a unos 50 °C, el sustrato catiónico intercambiado por plata o mercurio puede tender a liberar pequeñas cantidades de plata o mercurio del orden de 500 ppb en peso o menos y, por tanto, el sustrato intercambiado por plata o mercurio es químicamente estable en las condiciones de interés. Más preferentemente, las pérdidas de plata no son más de 100 ppb en peso en el medio orgánico y aún más preferentemente no más de 20 ppb en peso en el medio orgánico. Las pérdidas de plata pueden ser ligeramente mayores al inicio. En cualquier caso, si así se desea, se puede colocar un lecho de material catiónico en forma ácida aguas abajo del material de intercambio de plata o mercurio además del lecho de material catiónico en forma de ácido aguas arriba del material de intercambio de plata o mercurio, para atrapar la plata o el mercurio liberados.

Las presiones durante las etapas de contacto con las resinas de intercambio están limitadas únicamente por la resistencia física de las resinas. En una realización, el contacto se realiza a presiones que oscilan entre 0,1 MPa y 1 MPa, por ejemplo, de 0,1 MPa a 0,8 MPa o de 0,1 MPa a 0,5 MPa. Por conveniencia, sin embargo, preferentemente, tanto la presión como la temperatura pueden establecerse de modo que la corriente de ácido carboxílico contaminada se procese como un líquido. De esta manera, por ejemplo, cuando se opera a presión atmosférica, que generalmente se prefiere basado en consideraciones económicas, la temperatura puede oscilar entre 17 °C (el punto de congelación del ácido acético) y 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 se mantiene preferentemente lo suficientemente baja para minimizar la degradación de la resina. En una realización, el contacto se lleva a cabo 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 significativamente (a través del mecanismo de desulfonación aromática catalizada por ácido) a temperaturas de 150 °C. Los ácidos carboxílicos que tienen hasta 5 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 4 átomos de carbono, o hasta 3 átomos de carbono, permanecen líquidos a estas temperaturas. De esta manera, 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 litio y/o haluro.

Aparte de las ventajas discutidas anteriormente, la operación a temperatura más baja proporciona menos corrosión en comparación con la operación a temperatura más alta. La operación a temperatura más baja proporciona una menor formación de contaminantes metálicos corrosivos, que, como se ha expuesto anteriormente, puede disminuir la vida útil general de la resina. También, debido a que las temperaturas de operación más bajas dan como resultado menos corrosión, ventajosamente, los recipientes no necesitan estar hechos de costosos metales

resistentes a la corrosión y metales de menor calidad, por ejemplo, acero inoxidable estándar, se puede usar.

En una realización, el caudal de la extracción lateral de vapor, por ejemplo, una parte condensada de la extracción lateral de vapor, a través de los lechos de resina varía de 0,1 volúmenes de lecho por hora ("BV/h") a 50 BV/h, por ejemplo, 3 BV/h a 40 BV/h, 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 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.

Se obtiene una composición de ácido acético purificado como resultado del tratamiento del lecho de resina. La composición de ácido acético purificado, en una realización, comprende yoduros en una cantidad no superior a 100 ppb en peso, por ejemplo, no más de 90 ppb en peso, no más de 50 ppb en peso, no más de 25 ppb en peso o no más de 15 ppb en peso. En una realización, la composición de ácido acético purificado comprende litio en una cantidad no superior a 100 ppb en peso, por ejemplo, no más de 50 ppb en peso, no más de 20 ppb en peso o no más de 10 ppb en peso. En términos de intervalos, la composición de ácido acético purificado puede comprender de 0 a 100 ppb en peso de yoduros, por ejemplo, de 0 a 50 ppb en peso, de 1 a 50 ppb en peso, de 2 a 40 ppb en peso; y/o de 0 a 100 ppb en peso de litio, por ejemplo, de 1 a 50 ppb en peso, de 2 a 40 ppb en peso. En otras realizaciones, los lechos de resina eliminan al menos el 25 % en peso de los yoduros del producto de ácido acético en bruto, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso. En una realización, los lechos de resina eliminan al menos el 25 % en peso del litio del producto de ácido acético en bruto, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso.

Una ventaja de las formas de realización de la presente invención es reducir la acumulación no deseada de un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada por metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, en el ácido acético purificado como producto final, cuando no hay intercambiador catiónico, o procedimiento de separación similar, se utiliza para eliminar compuestos que contienen litio que pueden derivarse y/o generarse por un compuesto de litio en el medio de reacción. En una realización, el ácido acético purificado comprende un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada por metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, en una cantidad no superior a 2000 ppb en peso, por ejemplo, no más de 1500 ppb en peso, no más de 1000 ppb en peso, no más de 500 ppb en peso, no más de 400 ppb en peso, no más de 300 ppb en peso, no más de 150 ppb en peso, no más de 100 ppb en peso o no más de 50 ppb en peso. En términos de intervalos, el ácido acético purificado comprende un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada por metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, en una cantidad de 0 a 2000 ppb en peso, por ejemplo, de 0,1 a 1500 ppb en peso, de 0,5 a 1000 ppb en peso, de 1 a 500 ppb en peso, de 1 a 400 ppb en peso, de 1 a 300 ppb en peso, de 1 a 150 ppb en peso, o de 1 a 100 ppb en peso.

Destilación

Las columnas de destilación descritas en el presente documento pueden ser una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de platos, una columna empaquetada, y otras. Las columnas de platos pueden incluir una columna de platos perforada, columna de casquete de burbujeo, columna de bandeja Kittel, una columna de bandeja uniflux o de bandeja ondulada. Para una columna de platos, el número teórico de platos no está particularmente limitado y dependiendo de la especie del componente a separar, puede incluir hasta 80 platos, por ejemplo, de 2 a 80, de 5 a 60, de 5 a 50, o más preferentemente de 7 a 35. La columna de destilación puede incluir una combinación de diferentes aparatos de destilación. Por ejemplo, se puede utilizar una combinación de columna con casquete de burbujeo y columna de platos perforada, así como una combinación de columna de platos perforada y columna empaquetada.

La temperatura y la presión de destilación en el sistema de destilación pueden seleccionarse adecuadamente dependiendo de la condición, como la especie del ácido carboxílico objetivo y la especie de la columna de destilación, o el objetivo de eliminación seleccionado entre la impureza de punto de ebullición más bajo y la impureza de punto de ebullición más alto según la composición de la corriente de alimentación. Por ejemplo, en caso de que la purificación del ácido acético se lleve a cabo mediante la columna de destilación, la presión interna de la columna de destilación (normalmente, la presión de la parte superior de la columna) puede ser de 0,01 a 1 MPa, por ejemplo, de 0,01 a 0,7 MPa, de 0,02 a 0,7 MPa, y más preferentemente de 0,05 a 0,5 MPa en términos de presión manométrica. Por otra parte, la temperatura de destilación de la columna de destilación, a saber, la temperatura interna de la columna a la temperatura de la parte superior de la columna, se puede controlar ajustando la presión interna de la columna, y, por ejemplo, puede ser de 20 a 200 °C, por ejemplo, de 50 a 180 °C, de 50 a 150 °C y más preferentemente de 100 a 160 °C.

El material de cada miembro o unidad asociado con el sistema de destilación, incluyendo las columnas, válvulas, condensadores, receptores, bombas, rehervidores e internos, y varias líneas, cada uno de lo que se comunican con el sistema de destilación puede estar hecho 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 divulgación, el material del sistema de destilación anterior y varias líneas son un metal de transición o una aleación a base de un metal de

transición, como una aleación de hierro, por ejemplo, un acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, circonio o aleación de circonio del mismo, titanio o aleación de titanio del mismo, 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 también comprende cromo, níquel, molibdeno y otros. Las aleaciones a base de níquel adecuadas incluyen aquellas aleaciones 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 varias líneas.

Como se desprende de las figuras y el texto presentados anteriormente, se contemplan una variedad de realizaciones.

R1. Un procedimiento para producir ácido acético que comprende:

carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio;
separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético; destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una corriente de producto de cabeza y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético;
destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondos enriquecida en compuestos que contienen litio a una concentración de más de 100 ppb en peso y preferentemente no más de 10 ppm en peso;
condensar la extracción lateral de vapor para formar una extracción lateral condensada; y
alimentar la extracción lateral condensada a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

R2. El procedimiento de realización R1, donde los compuestos que contienen litio comprenden yoduro de litio, hidróxido de litio, acetato de litio, acetato de litio dihidrato, carbonato de litio, carbonato de alquillitio, metillitio, cloruro de litio, oxalato de litio o mezclas de los mismos.
R3. El procedimiento de las realizaciones R1 o R2, donde la extracción lateral condensada tiene una temperatura superior a 25 °C. R4. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada comprende los compuestos que contienen litio a una concentración de 1 a 100 ppb en peso.
R5. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada comprende ácido acético en una concentración mayor o igual al 99,5 % en peso.
R6. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el ácido acético purificado tiene una concentración de metal desplazado de no más de 2000 ppb en peso, donde los metales desplazados se seleccionan del grupo que consiste en plata y mercurio.
R7. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el ácido acético purificado comprende yoduros a una concentración de no más de 100 ppb en peso.
R8. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la extracción lateral de vapor se retira en un punto dentro de las 5 etapas reales desde la base de la segunda columna.
R9. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la primera o la segunda columna tiene una presión interna de 0,01 a 0,7 MPa.
R10. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la temperatura en la primera columna es de aproximadamente 50 a 150 °C.
R11. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la resina de intercambio iónico intercambiada por metal tiene una proporción de los sitios activos intercambiados por metal del 10 al 80 % en moles.
R12. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada comprende hierro a una concentración de no más de 1,5 ppm en peso, cloruro a una concentración de no más de 0,5 ppm en peso y ácido fórmico a una concentración de no más de 0,01 ppm en peso.
R13. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada se alimenta directamente a la resina de intercambio iónico intercambiada por metal.
R14. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la corriente de fondos comprende además una impureza que contiene grupos carbonilo que tiene un punto de ebullición superior al del ácido acético, donde la impureza que contiene grupos carbonilo que tiene un punto de ebullición mayor que el ácido acético está presente en una concentración mayor o igual al 10 % en peso. R15. El procedimiento de la realización 14, donde la corriente de fondos comprende además ácido acético en una concentración de no más del 50 % en peso y agua en una concentración de no más del 0,1 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ácido acético que comprende:

carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende un catalizador de rodio, agua, yoduro de metilo y compuestos que contienen litio;
separar el medio de reacción en una corriente de reciclado líquida y una corriente de producto de vapor que comprende ácido acético;
destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para formar una corriente de producto de cabeza y una corriente de producto en bruto que comprende ácido acético;
destilar la corriente de producto en bruto en una segunda columna para formar una extracción lateral de vapor que comprende ácido acético y compuestos que contienen litio a una concentración de no más de 100 ppb en peso, y una corriente de fondos enriquecida en compuestos que contienen litio a una concentración de más de 100 ppb en peso y preferentemente no más de 10 ppm en peso;
condensar la extracción lateral de vapor para formar una extracción lateral condensada; y
alimentar la extracción lateral condensada a una resina de intercambio iónico intercambiada por metal que tiene sitios de intercambio de cationes ácidos para producir ácido acético purificado.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde los compuestos que contienen litio comprenden yoduro de litio, hidróxido de litio, acetato de litio, acetato de litio dihidrato, carbonato de litio, carbonato de alquillitio, metillitio, cloruro de litio, oxalato de litio o mezclas de los mismos.

3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la extracción lateral condensada tiene una temperatura superior a 25 °C.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada comprende los compuestos que contienen litio a una concentración de 1 a 100 ppb en peso.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada comprende ácido acético en una concentración mayor o igual al 99,5 % en peso y agua en una concentración de no más del 0,2 % en peso.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido acético purificado tiene una concentración de metal desplazado de no más de 2000 ppb en peso, donde los metales desplazados se seleccionan del grupo que consiste en plata y mercurio.

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido acético purificado comprende yoduros a una concentración de no más de 100 ppb en peso.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la extracción lateral de vapor se retira en un punto dentro de las 5 etapas reales desde la base de la segunda columna.

9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera o la segunda columna tiene una presión interna de 0,01 a 0,7 MPa.

10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura en la primera columna es de aproximadamente 50 a 150 °C.

11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la resina de intercambio iónico intercambiada por metal tiene una proporción de los sitios activos intercambiados por metal del 10 al 80 % en moles.

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada comprende hierro a una concentración de no más de 1,5 ppm en peso, cloruro a una concentración de no más de 0,5 ppm en peso y ácido fórmico a una concentración de no más de 0,01 ppm en peso.

13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la extracción lateral condensada se alimenta directamente a la resina de intercambio iónico intercambiada por metal.

14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la corriente de fondos comprende además una impureza que contiene grupos carbonilos que tiene un punto de ebullición superior al del ácido acético, donde la impureza que contiene grupos carbonilos que tiene un punto de ebullición mayor que el ácido acético está presente en una concentración mayor o igual al 10 % en peso.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, donde la corriente de fondos comprende además ácido acético en una

concentración de no más del 50 % en peso y agua en una concentración de no más del 0,1 % en peso.

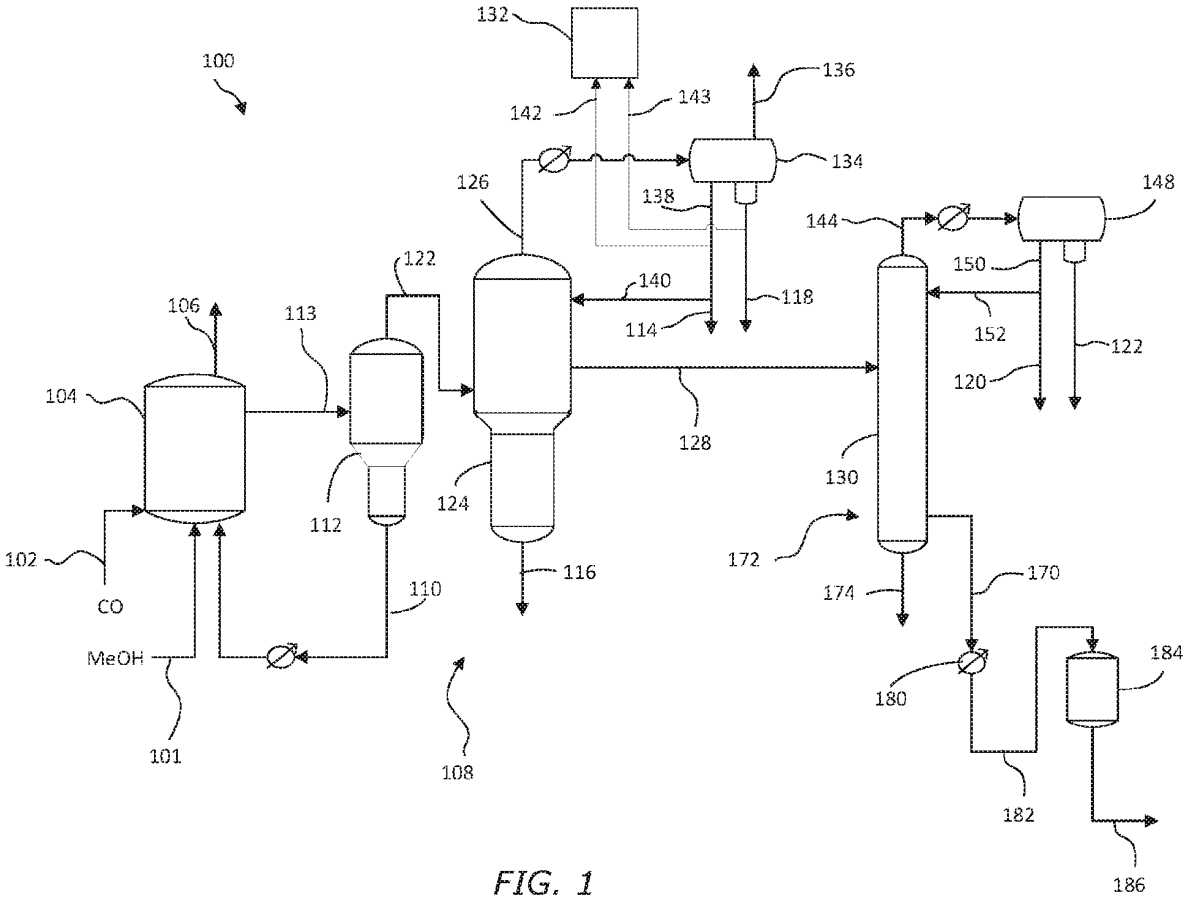
100
132
136
142
143
134
126
138
148
144
122
140
118
150
106
113
114
152
122
104
120
128
130
112
124
172
102
116
170
CO
110
174
MeOH
180
184
101
108
182
186

FIG. 1

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 3769329 A **[0002] [0003]**
- US 5001259 A **[0004] [0064] [0066] [0077]**
- US 5026908 A **[0004] [0066]**
- US 5144068 A **[0004] [0005] [0066]**
- EP 0161874 A **[0004]**
- US 6657078 B **[0010]**
- US 5220058 A **[0012]**
- US 5344976 A **[0015]**
- US 20130264186 A **[0016]**
- US 3772156 A **[0016]**
- US 7678940 B **[0016] [0018]**
- US 20150368176 A **[0017]**
- US 4894477 A **[0019]**
- US 5731252 A **[0019] [0115]**
- US 20070093676 A **[0020]**
- CN 101053841 **[0052]**
- CN 1349855 **[0052]**
- CN 1640543 **[0053]**
- CN 16040543 **[0053]**
- US 7005541 B **[0066]**
- US 5942460 A **[0066]**
- US 5932764 A **[0066]**
- US 5883295 A **[0066]**
- US 5877348 A **[0066]**
- US 5877347 A **[0066]**
- US 5696284 A **[0066]**
- US 6677480 B **[0101]**
- US 6143930 A **[0104]**
- US 6339171 B **[0104]**
- US 7223883 B **[0104]**
- US 7223886 B **[0104]**
- US 7855306 B **[0104]**
- US 7884237 B **[0104]**
- US 8889904 B **[0104]**
- US 20060011462 A **[0104]**
- US 4615806 A **[0115]**
- US 5653853 A **[0115]**
- US 6225498 B **[0115]**
- US 5962735 A **[0118]**

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- JONES, J. H. The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid. *Platinum Metals Review,* 2002, vol. 44 (3), 94-105 **[0003]**
- Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, March 2002 **[0078]**