

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0608565-2 A2**



(22) Data de Depósito: 10/02/2006
(43) Data da Publicação: 12/01/2010
(RPI 2036)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 51/12 (2010.01)
C07C 53/08 (2010.01)

(54) Título: **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO QUE INCORPORAM PELO MENOS UM SAL DE METAL COMO UM ESTABILISADOR DE CATALISADOR**

(30) Prioridade Unionista: 24/02/2005 US 11/067.265

(73) Titular(es): CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

(72) Inventor(es): G.PAULL TORRENCE

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2006004772 de 10/02/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/091397 de 31/08/2006

(57) Resumo: MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO QUE INCORPORAM PELO MENOS UM SAL DE METAL COMO UM ESTABILISADOR DE CATALISADOR. São propiciados processos para a produção de ácido acético por carbonilação de metanol e de seus derivados reativos, em uma mistura de reação que utiliza um sistema catalisador à base de ródio com pelo menos um estabilizador de catalisador de sal de metal selecionado a partir do grupo que consiste em sais de rutênio, sais de estanho e suas misturas. Os estabilizadores de sais de metal minimizam a precipitação do metal de ródio durante recuperação do produto de ácido acético, especialmente em unidades pisca-pisca em um esquema de recuperação de ácido acético. A estabilidade do metal de ródio é obtida mesmo quando o ácido acético é produzido em misturas de reação de baixo teor de água na presença de um co-promotor de sal de iodeto em uma concentração que gera uma concentração de Ions de iodeto maior que aproximadamente 3% em peso da mistura de reação. Os sais de metais de estabilização podem estar presentes na mistura de reação para a produção de ácido acético em concentrações molares de metal para ródio entre aproximadamente 0,1:1 e 20:1. Os sais de metais de estabilização podem ser combinados com outros estabilizadores catalíticos, assim como com promotores catalíticos.

MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO QUE INCORPORAM PELO
MENOS UM SAL DE METAL COMO UM ESTABILISADOR DE CATALISADOR

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta se refere a processos para a produção de ácido
5 acético utilizando sistemas catalisadores à base de ródio.

INFORMAÇÕES DE FUNDAMENTOS

São produzidos grandes volumes de ácido acético
comercial através de carbonilação de um álcool de alquila,
especialmente metanol, e seus derivados reativos, com
10 monóxido de carbono em uma mistura de reação líquida. Tais
reações de carbonilação são normalmente realizadas na
presença de um catalisador, freqüentemente um catalisador
de metal do Grupo VII tal como ródio ou irídio, um
halogênio que contém promotor de catalisador, tal como
15 metiliodeto, e água. A Patente U.S. 3.769.329 por Paulik e
outros descreve a utilização de um catalisador de
carbonilação à base de ródio dissolvido, ou de outra forma
disperso, em uma mistura de reação líquida ou suportado
sobre um sólido inerte, juntamente com um promotor de
20 catalisador que contém halogênio como exemplificado por
metiliodeto. A Patente U.S. 3.769.329 por Paulik e outros
revela que se pode adicionar água à mistura de reação para
exercer um efeito benéfico sobre a taxa de reação, e são
normalmente utilizadas concentrações de água superiores a
25 14% em peso da mistura de reação. Isto é por vezes
denominado processo de carbonilação de "concentração
elevada de água".

Uma alternativa ao processo de carbonilação de
"concentração de água elevada" é o processo de carbonilação
30 de "baixa concentração de água", como descrito nas Patentes

U.S. 5.001.259 por Smith e outros; 5.026.908 por Di Gioacchino e outros; e 5.144.068 por Smith e outros. Podem ser utilizadas concentrações de água na mistura de reação de 14% em peso e inferiores no processo de carbonilação de "baixa concentração de água". A utilização de uma concentração de água baixa simplifica o processamento a jusante do ácido carboxílico desejado para sua forma glacial. Quanto maior a quantidade de água em uma corrente de reação, maiores os custos operacionais para remover água do produto de ácido acético e maior o investimento de capital em equipamento de recuperação e purificação de produto. Os rendimentos alcançados ao operar a concentrações de água muito baixas tornam favorável a operação à concentração de água mais baixa possível.

Contudo, embora reduzir a concentração de água de mistura de reator possa minimizar custos de operação e fixos, fica mais difícil manter a estabilidade e atividade catalítica, conforme explicado nas Patentes U.S. 5.001.259 por Smith e outros; 5.026.908 por Di Gioacchino e outros; e 5.144.068 por Smith e outros. Em uma produção de ácido acético de baixa concentração de água, especialmente em processos que utilizam catalisadores à base de ródio, os metais catalisadores tendem a precipitar-se fora da mistura de reação. A precipitação catalisadora é freqüentemente experimentada em sistemas de recuperação de produtos, especialmente unidades pisca-pisca. Uma precipitação catalisadora significativa pode conduzir a perda catalítica, taxas de reação reduzidas, operação de unidade interrompida, e interrupções completas. Sabe-se que os problemas de estabilidade de catalisadores podem ser

minimizados através da utilização de um estabilizador de catalisador tal como um iodeto de metal solúvel ou sal de iodeto quaternário. Como discutido nas Patentes U.S. 5.001.259 por Smith e outros; 5.026.908 por Di Gioacchino e
5 outros; e 5.144.068 por Smith e outros, sais especialmente adequados são iodetos de metais alcalinos tais como iodeto de lítio, uma vez que estes são os mais solúveis e termicamente estáveis na mistura de reação. A EP-A-0 161 874 por Smith e outros descreve um sistema de reação no
10 qual metanol é carbonilado para um derivado de ácido carboxílico tal como ácido acético, embora utilizando uma mistura de reação líquida que possui teor de água baixo. A descrição descreve que isto é alcançado através da utilização de concentrações definidas de um sal de iodeto,
15 iodeto de alquila e éster de alquila correspondente na mistura de reação líquida para manter a estabilidade catalisadora de ródio e a produtividade do sistema. A EP 0 506 240 B1 por Watson descreve a introdução de um ou mais iodetos de elementos dos Grupos IA e IIA ou iodeto de
20 hidrogênio dentro da zona pisca-pisca de um sistema de recuperação de ácido acético. A introdução dos iodetos é utilizada para suprimir a volatilidade de água relativa ao ácido acético para auxiliar na recuperação do ácido acético.

25 Diversas referências de patentes descrevem a utilização de rutênio, ósmio, cádmio, mercúrio, zinco, gálio, índio, e tungstênio para a utilização como promotores em sistemas catalisadores de irídio. Vide, Patente U.S. 5.510.524 por Garland e outros; EP 728 726 A1
30 por Garland e outros; EP 752 406 A1 por Baker e outros; EP

849 249 A1 por Ditzel e outros; e EP 849 250 A1 por Williams. De forma similar, as Patentes U.S 6.458.996 por Muskett; 6.472.558 por Key e outros; e 6.686.500 por Watt e EP 643 034 A1 por Garland e outros mencionam a utilização de rutênio e ósmio como promotores para sistemas catalisadores de irídio. O Pedido de Patente U.S. Publicado 2004/122257 por Cheung e outros descreve a utilização de sais de rutênio, tungstênio, ósmio, níquel, cobalto, platina, paládio, manganês, titânio, vanádio, cobre, alumínio, estanho e antimônio como co-promotores de catalisador com sistemas catalisadores de ródio em sistemas de produção de ácido acético que possuem menos do que 2% de peso em água. A Patente U.S. Nr. 5.760.279 por Poole descreve a incorporação de um estabilizador de manganês em conjunção com um catalisador de ródio. As Patentes U.S. Nrs. 4.433.166 por Singleton e outros e 4.433.165 por Singleton e EP 0 055618 por Singleton e outros descrevem a utilização de estanho como um estabilizador de sistema catalisador de ródio utilizado em processos de carbonilação de concentração de água elevada. O artigo de língua inglesa da publicação intitulada *Stabilization of Stannous Chloride for Rhodium Complexes Catalyst* (Estabilização de Cloreto de Estanho para Catalisador Complexo de Ródio), Jornal da Universidade de Xiamen (Ciência Natural) Vol. 25 Nr. 4 na pág. 488 (julho de 1986) também descreve a utilização de estanho como um estabilizador de sistema catalisador de ródio. É descrita a utilização de estanho como um estabilizador de sistema catalisador de ródio sobre certas faixas de temperatura e pressão na publicação Zong, Xuezhang, e outros, *The Thermal Satability of Rh(I) Complex*

Catalyst In The Carbonylation of Methanol To Acetic Acid (A Estabilidade Térmica de Catalisador Complexo Rh(I) na Carbonilação de Metanol para Ácido Acético), Southwest Res. Inst. Chem. Ind., Naxi, República Popular da China, Cuihua Xuebao (1982), 3(2), 110-16. CODEN: THHPD3 ISSN: 0253-9837. Nenhuma das referências que descrevem a utilização de rutênio ou estanho como um estabilizador ou promotor de sistema catalisador de ródio descreve também a incorporação do estabilizador em um sistema de concentração de água baixa que inclui um íon de iodeto, propiciado por um sal de iodeto, a concentrações maiores do que 3% em peso da mistura de reação.

A EP 0 728 727 B1 por Poole e outros e a Patente U.S. equivalente 5.939.585 por Ditzel e outros descrevem a utilização de rutênio ou ósmio como um promotor catalisador para melhorar as taxas de produção em combinação com haleto de alquila tal como metiliodeto para a produção de anidridos carboxílicos e ácido acético. A patente descreve que quando anidridos carboxílicos estão sendo produzidos, o co-promotor de iodeto pode ser selecionado como iodeto de N,N' dimetilimidazolio ou iodeto de lítio de preferência presente em concentrações até seu limite de solubilidade, por exemplo 30% em peso de iodeto de lítio. Contudo, quando o ácido acético é produzido, as referências descrevem que o co-promotor de iodeto pode ser iodeto de lítio, porém só deveria estar presente em concentrações inferiores a 3% em peso de iodeto de lítio. Tais co-promotores reduzirão a formação de espécies de promotores voláteis e facilitarão deste modo a recuperação e purificação. Não há menção à utilização de iodeto de lítio como um estabilizador, porém

apenas como um supressor de volatilidade. Contudo, as referências notam que os promotores de rutênio ou ósmio agem como estabilizadores para o catalisador de ródio a pressões parciais baixas de monóxido de carbono. O experimento "X" de EP 0 728 727 B1 por Poole e outros apresenta 90,7% de ródio precipitado em 23 horas sem inclusão de rutênio ou ósmio em um sistema de autoclave. O exemplo 33 de EP 0 728 727 B1 por Poole e outros mostra que a inclusão de 20 molar equivalentes de hidrato de tricloreto de rutênio por cloreto de carbonila de ródio redutor de intensidade no sistema de autoclave reduziu a precipitação de ródio a 55,6% de ródio proveniente da solução.

O experimento H da EP 0 728 727 B1 por Poole e outros mostra que a adição de iodeto de lítio a uma mistura de reação para a produção de ácido acético não permite que a reação permaneça constante. Por conseguinte, como se nota no Experimento H, não foi adicionado rutênio ou ósmio a uma mistura de reação que contém iodeto de lítio. Presumivelmente, por causa da taxa percebida que desestabiliza efeitos de iodeto de lítio em combinação com condições de baixa concentração de água, a EP 0 728 727 B1 por Poole e outros avisa que quando o rutênio ou o ósmio é adicionado em combinação com iodeto de lítio sob condições de baixa concentração de água, o mesmo só deveria ser feito a concentrações de iodeto de lítio inferiores a 3% em peso.

A publicação *New Acetyls Technologies from BP Chemicals* (Novas Tecnologias Acetílicas de BP Químicos), Ciência e Tecnologia em Catálise 1999, M.J. Howard, e outros, pg. 61-68 relata "um exemplo não comercial", como

descrito na EP 0 728 727 B1 por Poole e outros que é mencionado na publicação, da utilização de rutênio como um promotor para aumentar as taxas de reação em sistemas de carbonilação de baixa concentração de água que utilizam um catalisador de ródio. A utilização de outro promotor, tal como um promotor de sal de iodeto, como um estabilizador de catalisador, não é descrita.

Os Pedidos de Patente PCT WO 2004/101487 por Gaemers e outros e WO 2004/101488 por Gaemers e outros publicados descrevem processos para a produção de ácido acético que utiliza metais de ródio e irídio coordenados com um ligante polidentado como sistemas catalisadores. Os pedidos de patente publicados descrevem os sistemas que incorporam componentes de rutênio, ósmio, rênio, cádmio, mercúrio, zinco, gálio, índio e tungstênio como promotores. São descritas razões molares do promotor para o ródio ou irídio de 0,1:1 a 20:1. São também descritos co-promotores de haleto de alquila. Adicionalmente, são descritas concentrações de água entre 0,1% em peso e 10% em peso. Finalmente, os pedidos de patente indicam que "uma quantidade eficaz" de um estabilizador e/ou componente promotor selecionado dentre iodetos de metais alcalinos, iodetos de metal de terra alcalina, complexos de metal capazes de gerar íons de iodeto, e sais capazes de gerar íons de iodeto podem ser incorporados. Nenhuma informação específica com relação à concentração da "quantidade eficaz" é fornecida. O termo "quantidade eficaz" é considerado como se referindo às concentrações de iodeto descritas na técnica representativa como adequada para utilização em conjunto com promotores de compostos de

rutênio e estanho. Em outras palavras, concentrações de sal de iodeto inferiores a 3% em peso são consideradas representantes de uma quantidade eficaz dos compostos de iodeto.

5 Em resumo, certas referências descrevem a utilização de diversos compostos de rutênio e estanho como promotores de catalisadores e/ou estabilizadores. Contudo, estas referências também descrevem que os promotores de rutênio e estanho e/ou estabilizadores devem ser utilizados apenas em
10 sistemas que incorporam níveis baixos de co-promotores catalisadores de sal de iodeto ou em completa ausência de co-promotores de sal de iodeto.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 representa a forma gráfica da concentração
15 de ródio das soluções que contém rutênio e das soluções de controle que existem nos intervalos de tempo destacados.

A Figura 2 representa a forma gráfica da concentração de ródio das soluções que contém estanho e das soluções de controle que existem nos intervalos de tempo destacados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

20 Esta descrição refere-se a processos para a produção de ácido acético através da carbonilação de álcoois de alquila, derivados reativos de álcoois de alquila, e misturas de álcoois de alquila e derivados reativos dos
25 mesmos na presença de um sistema catalisador à base de ródio em conjunto com um promotor de halogênio, e um co-promotor de sal de iodeto a uma concentração de iodeto equivalente a mais do que 3% em peso em misturas de reação que possuem concentrações de água entre 1% em peso e 14% em
30 peso. Os processos incorporam pelo menos um dentre um sal

de rutênio, um sal de estanho, ou misturas dos mesmos na mistura de reação como um estabilizador de catalisador. Os níveis de concentração do co-promotor de sal de iodeto descritos aqui são mais elevados do que convencionalmente
5 considerados praticáveis para utilização em conexão com estabilizadores ou promotores tais como compostos de rutênio e estanho.

O pelo menos um sal de rutênio, sal de estanho, ou suas misturas estabiliza o sistema catalisador à base de
10 ródio e minimiza a precipitação de ródio durante a recuperação do produto de ácido acético, especificamente em unidades pisca-pisca em um esquema de recuperação de ácido acético. A estabilidade do sistema catalisador à base de ródio é alcançada mesmo quando o ácido acético é produzido
15 em misturas de reação de teor de concentração de água baixo. Os sais de metal de estabilização podem estar presentes nas misturas de reação para a produção de ácido acético em concentrações molar de metal para ródio entre aproximadamente 0,1:1 e 20:1. Os estabilizadores de sal de
20 metal podem ser combinados com outros estabilizadores de catalisadores bem como promotores de catalisadores.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Esta descrição refere-se a processos para produzir ácido acético através de carbonilação de álcoois de
25 alquila, derivados reativos de álcoois de alquila, e suas misturas. Especificamente, esta descrição refere-se a tais processos de carbonilação que tomam lugar em concentrações de água entre aproximadamente 0,1% em peso e aproximadamente 14% em peso da mistura de reação na qual a
30 reação de carbonilação assume. Além disso, os processos

descritos aqui se referem a reações de carbonilação catalisadas por sistemas catalisadores à base de ródio na presença de um promotor catalisador de halogênio, e um co-promotor catalisador de sal de iodeto a uma concentração de
5 iodeto equivalente a mais do que aproximadamente 3% em peso da mistura de reação. Finalmente, os processos descritos aqui incorporam pelo menos um sal de rutênio, pelo menos um sal de estanho, ou misturas dos mesmos na mistura de reação para estabilizar os sistemas catalisadores à base de ródio
10 que incorporam o promotor de halogênio e o co-promotor catalisador de sal de iodeto.

Um aspecto importante dos processos descritos aqui é a estabilidade catalisadora aperfeiçoada propiciada pela combinação única do promotor de catalisador de halogênio, o
15 co-promotor de sal de iodeto, e o estabilizador de rutênio e/ou estanho utilizados em um ambiente de carbonilação de baixa concentração de água. Nesta combinação única o co-promotor de sal de iodeto está presente em concentrações maiores do que 3% em peso na mistura de reação.
20 Especificamente, a concentração do co-promotor de sal de iodeto descrita aqui é mais elevada do que as concentrações de co-promotores de sal de iodeto previamente destinadas a ser adequadas para a utilização em conjunto com promotores ou estabilizadores de rutênio e/ou estanho. É a combinação
25 destes três componentes em um ambiente de baixa concentração de água com o co-promotor de sal de iodeto presente nas concentrações descritas que propicia estabilidade catalisadora aperfeiçoada inesperada.

Em certas modalidades, as concentrações de água nas
30 misturas de reação nos processos descritos aqui são entre

aproximadamente 1% em peso e 14% em peso. Em certas modalidades, as concentrações de água nas misturas de reação nos processos descritos aqui são entre aproximadamente 1% em peso e 8% em peso. Em outras 5 modalidades, as concentrações de água nas misturas de reação nos processos descritos aqui são entre aproximadamente 1% em peso e 6% em peso. E ainda em outras modalidades, as concentrações de água nas misturas de reação nos processos descritos aqui são entre 10 aproximadamente 1% em peso e 4% em peso.

A incorporação de pelo menos um dos sais de metal na mistura de reação reduz a tendência do ródio no sistema catalisador à base de ródio em precipitar-se fora da solução durante a produção e purificação de ácido acético. 15 Os compostos de ródio são especificamente suscetíveis a instabilidade levando à precipitação do catalisador de ródio como RhI_3 durante a recuperação de ácido acético, especificamente na unidade pisca-pisca. O ródio é um metal muito dispendioso e a perda de metal através da 20 precipitação pode possuir impacto financeiro negativo significativo nos processos de produção de ácido acético comercial ao afetar a utilização de catalisador e a manutenção de produção elevada.

Embora, conforme discutido acima, a utilização de 25 rutênio e estanho como promotores ou estabilizadores de catalisadores em certos sistemas seja conhecida, nenhum dos sistemas conhecidos descreve a utilização de rutênio ou estanho como estabilizadores de ródio em combinação com um promotor de halogênio e concentrações de co-promotor de sal 30 de iodeto elevadas, conforme definido aqui, sob condições

de baixa concentração de água. Os processos descritos aqui reconhecem que esta combinação única de componentes de sistema de carbonilação propicia estabilidade significativa a sistemas catalisadores à base de ródio.

5 Como discutido, os processos descritos aqui se referem à utilização de sistemas catalisadores à base de ródio. Para fins desta descrição, um "sistema catalisador à base de ródio" ou "catalisador à base de ródio" significa um sistema catalisador que propicia uma concentração de
10 metal de ródio em uma mistura de reação de carbonilação de metanol de pelo menos 300 ppm.

Em certas modalidades, os sistemas catalisadores à base de ródio descritos aqui propiciam entre aproximadamente 300 ppm e aproximadamente 5.000 ppm de
15 ródio na mistura de reação. Em outras modalidades, os sistemas catalisadores descritos aqui propiciam entre aproximadamente 1.000 ppm e aproximadamente 4.000 ppm de ródio na mistura de reação. Ainda em outras modalidades, os sistemas catalisadores à base de ródio descritos aqui
20 propiciam entre aproximadamente 2.000 ppm e aproximadamente 3.000 ppm de ródio na mistura de reação. Em certas modalidades, a concentração de ródio na mistura de reação é de pelo menos 1.000 ppm. Em outras modalidades, a concentração de ródio na mistura de reação é de pelo menos
25 1.500 ppm. Ainda em outras modalidades, a concentração de ródio na mistura de reação é de pelo menos 2.000 ppm.

Além do ródio, as misturas de reação dos processos descritos aqui também incluem um promotor de halogênio, tal como um iodeto de hidrogênio ou iodeto orgânico e um co-
30 promotor de sal e iodeto. Em certas modalidades, o iodeto

orgânico é um iodeto de alquila tal como metiliodeto. O promotor de halogênio pode estar presente na mistura de reação a uma concentração entre aproximadamente 2,0% em peso e aproximadamente 30% em peso. Em outras modalidades, 5 o promotor de halogênio está presente a uma concentração na mistura de reação entre aproximadamente 5,0% em peso e aproximadamente 15% em peso. Ainda em outras modalidades, o promotor de halogênio está presente a uma concentração na mistura de reação entre aproximadamente 5% em peso e 10 aproximadamente 10% em peso.

O co-promotor de sal de iodeto utilizado nas misturas de reação dos processos descritos aqui pode estar na forma de um sal solúvel de um metal de alquila ou metal de terra alcalina ou um amônio quaternário ou sal de fósforo. Em 15 certas modalidades, o co-promotor catalisador é iodeto de lítio, acetato de lítio, ou suas misturas. O co-promotor de sal pode ser adicionado como um sal não-iodado que gerará um sal de iodeto. O estabilizador catalisador de iodeto pode ser introduzido diretamente dentro do sistema de 20 reação. Além disso, o sal de iodeto pode ser gerado *in situ* uma vez sob as condições de operação do sistema de reação, uma ampla faixa de precursores de sal não-iodado reagirá com metiliodeto para gerar o estabilizador de sal de iodeto co-promotor correspondente. Para detalhes adicionais 25 concernentes à geração de sal de iodeto, vide as Patentes U.S. 5.001.259 por Smith e outros; 5.026.908 por Di Gioacchino e outros; e 5.144.068 por Smith e outros.

A concentração do co-promotor é tal que gera uma concentração de íons de iodeto na mistura de reação maior 30 do que 3% em peso. Ainda em outras modalidades, a

concentração do co-promotor é tal que gera uma concentração de íons de iodeto na reação de mistura entre aproximadamente 4% em peso e aproximadamente 20% em peso. Em modalidades adicionais, a concentração do co-promotor é tal que gera uma concentração de íons de iodeto na reação de mistura entre aproximadamente 5,0% em peso e aproximadamente 20% em peso. Em outras modalidades, a concentração do co-promotor é tal que gera uma concentração de íons de iodeto na reação de mistura entre aproximadamente 10% em peso e aproximadamente 20% em peso. Ainda em outras modalidades, a concentração do co-promotor é tal que gera uma concentração de íons de iodeto na reação de mistura entre aproximadamente 5% em peso e aproximadamente 10% em peso.

Conforme discutido acima, as misturas de reação dos processos descritos aqui também incorporam pelo menos um sal de rutênio, pelo menos um sal de estanho, ou suas misturas na mistura de reação para estabilizar os sistemas catalisadores à base de ródio. Os sais de metal estabilizantes podem estar presentes nas misturas de reação a concentrações molares de metal para ródio entre aproximadamente 0,1:1 e aproximadamente 20:1. Em outras modalidades, os sais de metal estabilizantes podem estar presentes nas misturas de reação a concentrações molares de metal para ródio entre aproximadamente 0,5:1 e aproximadamente 10:1. Ainda em outras modalidades, os sais de metal estabilizantes podem estar presentes nas misturas de reação a concentrações molares de metal para ródio entre aproximadamente 1:1 e aproximadamente 5:1.

De forma exemplificativa, porém não exclusiva, sais

de rutênio e estanho adequados para utilização como estabilizadores de catalisadores como descritos aqui incluem haleto, acetato, nitrato, óxido e sais de amônio de rutênio e estanho.

5 Deve-se observar que uma vez na mistura de reação, os sais de rutênio e estanho são convertidos a pelo menos uma forma de um sal de iodeto, um sal de acetato, ou suas misturas. Por conseguinte, a identidade dos sais de rutênio ou estanho adicionados à mistura de reação para estabilizar
10 o metal de ródio pode variar. Para fins desta descrição, referências à concentração ou razões molares dos sais de rutênio e estanho referem-se ao total de todas as formas dos sais de rutênio e estanho, independente de se um sal específico é um sal de iodeto, um sal de acetato, ou
15 misturas de sais de iodeto e acetato. Para razões molares, a razão molar do rutênio ou estanho é, com certeza, governada pela concentração do metal respectivo, independente da forma na qual o mesmo existe.

Para propiciar reações de carbonilação como descrito
20 aqui, todos os componentes de mistura de reação selecionados são dissolvidos ou dispersados no recipiente ou reator de mistura de reação. Durante um período de reação ativa, metanol e monóxido de carbono são continuamente alimentados ao reator que contém uma mistura
25 de reação na qual uma pressão parcial desejada de monóxido de carbono é mantida. O reator e carbonilação é normalmente uma autoclave agitada dentro da qual os componentes líquidos de reação são mantidos a um nível constante. Para dentro do reator, são continuamente introduzidos metanol
30 fresco, água suficiente para manter a concentração desejada

de água no meio de reação, solução catalisadora reciclada proveniente da base pisca-pisca, e metiliodeto e metilacetato normalmente reciclados a partir da cabeça da coluna divisora de metiliodeto-ácido acético. Em certas
5 modalidades, o metilacetato é mantido na mistura de reação a uma concentração entre aproximadamente 0,5% em peso e aproximadamente 30% em peso. Sistemas de destilação alternados podem ser empregados desde que um meio seja propiciado para recuperar o ácido acético cru e reciclá-lo
10 para a solução catalisadora de reator, metiliodeto, e metilacetato. O monóxido de carbono é continuamente introduzido para dentro do reator logo abaixo do agitador que é utilizado para agitar os conteúdos. O monóxido de carbono é completamente dispersado através da mistura de
15 reação. Uma corrente de purificação gasosa é vertida da parte principal do reator para impedir o desenvolvimento de subprodutos gasosos e para manter uma pressão parcial de monóxido de carbono assentado a uma pressão de reator total determinada. A temperatura do reator é controlada, e o
20 monóxido de carbono é introduzido a uma taxa suficiente para manter uma pressão de reator total constante. A pressão de reator total é entre aproximadamente 1,5 MPa e aproximadamente 4,5 MPa absoluto, com a temperatura de reação normalmente mantida entre aproximadamente 150°C e
25 aproximadamente 250°C.

O produto líquido é removido do reator de carbonilação a uma taxa suficiente para manter um nível constante da mistura de reação e é introduzido a uma unidade pisca-pisca. Na unidade pisca-pisca, uma solução
30 catalisadora é extraída como uma corrente de base que

incorpora predominantemente ácido acético que contém catalisador de ródio, o co-promotor de sal de iodeto, e o estabilizador de rutênio e/ou estanho, junto de quantidades menores de metilacetato, o promotor de halogênio, e água.

- 5 Uma corrente superior proveniente do pisca-pisca compreende predominantemente produto de ácido acético junto com metiliodeto, metilacetato, e água. Uma porção do monóxido de carbono junto com subprodutos gasosos tais como metano, hidrogênio, e dióxido de carbono saem da parte superior do
- 10 pisca-pisca. Para informações adicionais com relação a sistemas e esquemas de produção de ácido acético, vide as Patentes U.S. 4.433.166 por Singleton e outros; 5.144.068 por Smith e outros; e 6.677.480 por Huckman e outros. Para maiores informações relacionadas a processos específicos
- 15 para produzir ácido acético através de reações de carbonilação, vide a publicação: Graub, M., Seidel, a., Torrence, P., Heymanns, P., Synthesis of Acetic Acid and Acetic Acid Anhydride from Methanol (Síntese de Ácido Acético e Anidreto e Ácido Acético proveniente de Metanol).
- 20 Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds (Catálise Homogênea Aplicada com Compostos Organometálicos). (1996), Volume 1, 104-138. Editor(es): Cornils, B., Hermann, W., Editora: VHC, Weinheim, Alemanha.

Conforme discutido acima, a precipitação de

25 catalisador de ródio é freqüentemente experimentada em sistemas de recuperação de produto, especialmente unidades pisca-pisca. Os benefícios dos sistemas descritos aqui em reduzir a precipitação de catalisador de ródio são exemplificados pelas avaliações experimentais que se

30 seguem.

Avaliações Experimentais

Foram conduzidos experimentos de estabilidade de catalisador de ródio sob uma atmosfera de nitrogênio (N_2) em tubos de vidro de pressão vedados. Os tubos de vidro de pressão vedados são equipados com temperatura e agitação controladas que utiliza um sistema de reator de tubo de pressão feito por Genevac (RS 1000 Reaction Station (Estação de Reação)). Soluções catalisadoras de ródio de estoque que incorporam 1.500 ppm a 2.000 ppm Rh, que contém 15% em peso de iodeto de lítio (LiI) em um meio de ácido acético aquoso de aproximadamente 2% em peso a 4% em peso foram preparadas em um aparelho de vidro Fisher-Porter. As soluções de estoque foram purificadas com monóxido de carbono (CO) entre 125° a 150°C e uma pressão de 241,1 kPa com agitação por uma hora para garantir dissolução completa do complexo catalisador de ródio antes de conduzir os teste de precipitação de catalisador. As soluções catalisadoras preparadas foram resfriadas e em seguida purificadas com N_2 por uma hora para remover CO dissolvido antes de colocar as soluções catalisadoras dentro de tubos de vidro que são vedados sob uma atmosfera de N_2 . Estas soluções simulam a pressão parcial de CO na unidade pisca-pisca. A concentração de ródio para a solução de estoque e das soluções de teste foi determinada através de espectroscópio de absorção atômica (AA).

Três tipos das soluções catalisadoras foram preparados como destacado acima. O primeiro tipo de solução foi uma solução de controle sem um estabilizador de rutênio ou estanho e iodeto de lítio a 15% em peso. Um segundo tipo de solução continha iodeto de lítio a 15% em peso e um sal

de rutênio adicionado como RuI_2 a uma razão molar de rutênio para ródio de 5:1. Um terceiro tipo de solução incluiu iodeto de lítio a 15% em peso e um sal de estanho adicionado como SnI_2 a razões molares de estanho para ródio de 10:1.

As soluções preparadas foram mantidas por 72 horas nos tubos de vidro vedados em condições que simulam condições de pisca-pisca, a temperatura de 150°C e 241,1 kPa sob uma atmosfera de N_2 . Concentrações de ródio em cada solução foram determinadas a intervalos de 24 horas, 48 horas e 72 horas.

Duas soluções que contêm um estabilizador de rutênio foram testadas simultaneamente com uma solução de controle que não continha nenhum estabilizador de rutênio ou estanho. A concentração de ródio das soluções que contêm rutênio e as soluções de controle que existem nos intervalos de tempo destacados sobre o tempo são registradas em formas numéricas e gráficas na FIG. 1.

Duas soluções que contêm um estabilizador de estanho foram testadas simultaneamente com uma solução de controle que não continha nenhum estabilizador de rutênio ou estanho. A concentração de ródio de cada solução que contém estanho e das soluções de controle que existem nos intervalos de tempo destacados ao longo do tempo são registradas em formas numéricas e gráficas na FIG. 2.

Com relação à FIG. 1 e à FIG. 2, observou-se que a presença dos sais de rutênio e estanho nas soluções catalisadoras de ródio reduziram significativamente a taxa de precipitação de RhI_3 com o tempo. Especificamente, parece que nas soluções em que não estava presente nenhum

sal de rutênio ou estanho, aproximadamente entre 50% em peso a 70% em peso do Rh solúvel precipitou como RhI_3 ao final de cada um dos períodos de 72 horas. Observou-se que nas soluções que incorporam sais de rutênio e estanho, não
5 ocorreu nenhuma precipitação de RhI_3 significativa durante os períodos de 72 horas.

Comparando os resultados registrados na FIG. 1 e na FIG. 2, discutidos acima, para os resultados de estabilização registrados em EP 0 728 727 B1 por Poole e
10 outros no experimento X e exemplo 33, parece que os sistemas descritos aqui que incorporam um íon de iodeto a concentrações maiores do que aproximadamente 3% em peso em combinação com rutênio ou estanho exibiram estabilização
15 rutênio sem um íon de iodeto conforme registrado em EP 0 728 727 B1 por Poole e outros.

Com relação às diversas faixas estabelecidas anteriormente aqui, qualquer limite superior citado pode, claro, ser combinado com qualquer limite inferior para
20 subfaixas selecionadas.

Todas as patentes e publicações, incluindo documentos prioritários e procedimentos de teste, relacionados aqui são ao mesmo incorporados mediante referência em suas totalidades.

25 Embora os processos descritos aqui, a as vantagens dos mesmos, tenham sido descritas em detalhes, deve ser entendido que diversas mudanças, substituições, e alterações podem ser feitas sem se afastar do espírito e do âmbito dos processos descritos aqui, conforme definido
30 pelas Reivindicações que se seguem.



PI0608565-2

1/4

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de ácido acético, por uma reação de carbonilação catalítica, caracterizado por compreender a reação de um composto selecionado a partir do grupo que consiste em um álcool de alquila e seus derivados reativos em uma reação de mistura, na presença de monóxido de carbono e de um sistema catalisador à base de ródio que compreende:

(i) ródio;

10 (ii) um promotor de halogênio;

(iii) um co-promotor de sal de iodeto em uma concentração que gera uma concentração de íons de iodeto maior que 3% em peso da mistura de reação e

(iv) um estabilizador de sal de metal selecionado a partir do grupo que consiste em sais de rutênio, sais de estanho e suas misturas; onde a mistura de reação compreende entre 0,1% em peso e 14% em peso de água e onde os sais de rutênio, os sais de estanho, ou suas misturas estão presentes na mistura de reação em uma razão molar de rutênio e estanho combinados para ródio entre 0,1:1 e 20:1.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do ródio estar presente na mistura de reação em uma concentração de 300 ppm a 5.000 ppm da mistura de reação.

25 3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de um promotor de halogênio estar presente na mistura de reação em uma concentração de 2% em peso a 30% em peso na mistura de reação.

30 4. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato da mistura de reação compreender de 2% em peso a 8% em peso de água.

5 5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato dos sais de rutênio e sais de estanho e suas misturas estarem presentes em uma razão molar de rutênio e estanho combinados para ródio na mistura de reação de 1:1 a 5:1.

10 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato do álcool de alquila ser metanol e a mistura de reação compreender de 2% em peso a 6% em peso de água.

15 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato do promotor de halogênio ser iodeto de metila e estar presente em uma concentração de 5% em peso a 15% em peso da mistura de reação.

20 8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato da mistura de reação compreender de 0,5% em peso a 30% em peso de acetato de metila e co-promotor do sal de iodeto ser iodeto de lítio e estar presente em uma concentração que gera uma concentração de íons de iodeto de 4% em peso a 20% em peso da mistura de reação.

25 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato da mistura de reação compreender pelo menos 1.000 ppm de ródio e a razão molar de rutênio e estanho combinados para ródio na mistura de reação ser de 0,5:1 a 10:1.

30 10. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de água estar presente na mistura de reação em uma concentração de 1% em peso a 4% em peso da mistura de reação.

5 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato dos sais de rutênio e de estanho serem selecionados a partir do grupo que consiste em sais de iodeto, sais de acetato e suas misturas.

10 12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato da mistura de reação compreender pelo menos 1.500 ppm de ródio.

15 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato do iodeto de metila estar presente de 5% em peso a 10% em peso da mistura de reação e o iodeto de lítio estar presente em uma concentração que gera uma concentração de íons de iodeto de 5% em peso a 10% em peso da mistura de
20 reação.

 14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato da mistura de reação compreender pelo menos 2.000 ppm de ródio.

25 15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato do estabilizador do sal de metal ser um sal de rutênio presente em uma razão molar de rutênio para ródio na mistura de reação de 0,5:1 a 10:1.

30 16. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato do estabilizador do sal de metal ser um sal de estanho presente em uma razão molar de estanho para ródio na mistura de reação de 0,5:1 a 10:1.

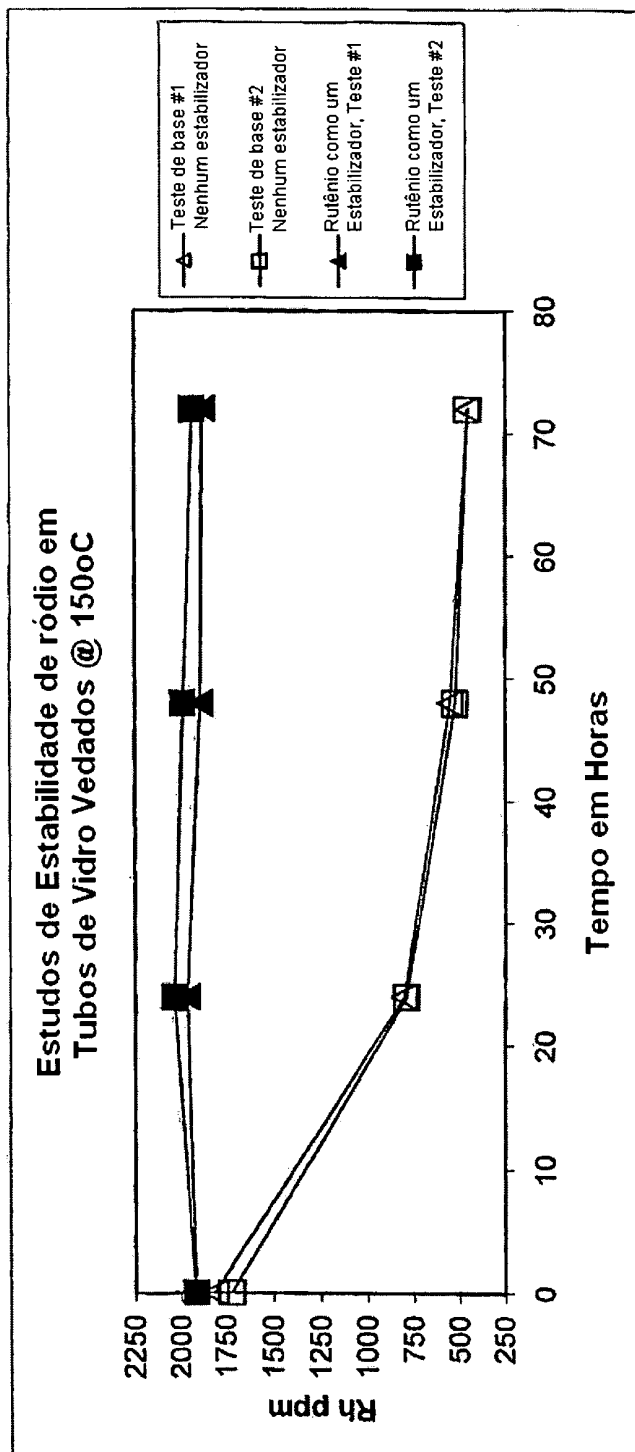
5 17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato do estabilizador do sal de metal ser um sal de rutênio presente em uma razão molar de rutênio para ródio na mistura de reação de 1:1 a 5:1.

10 18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato do estabilizador do sal de metal ser um sal de estanho presente em uma razão molar de estanho para ródio na mistura de reação de 1:1 a 5:1.

15 19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato do estabilizador do sal de metal ser um sal de rutênio presente em uma razão molar de rutênio para ródio na mistura de reação de 0,5:1 a 10:1.

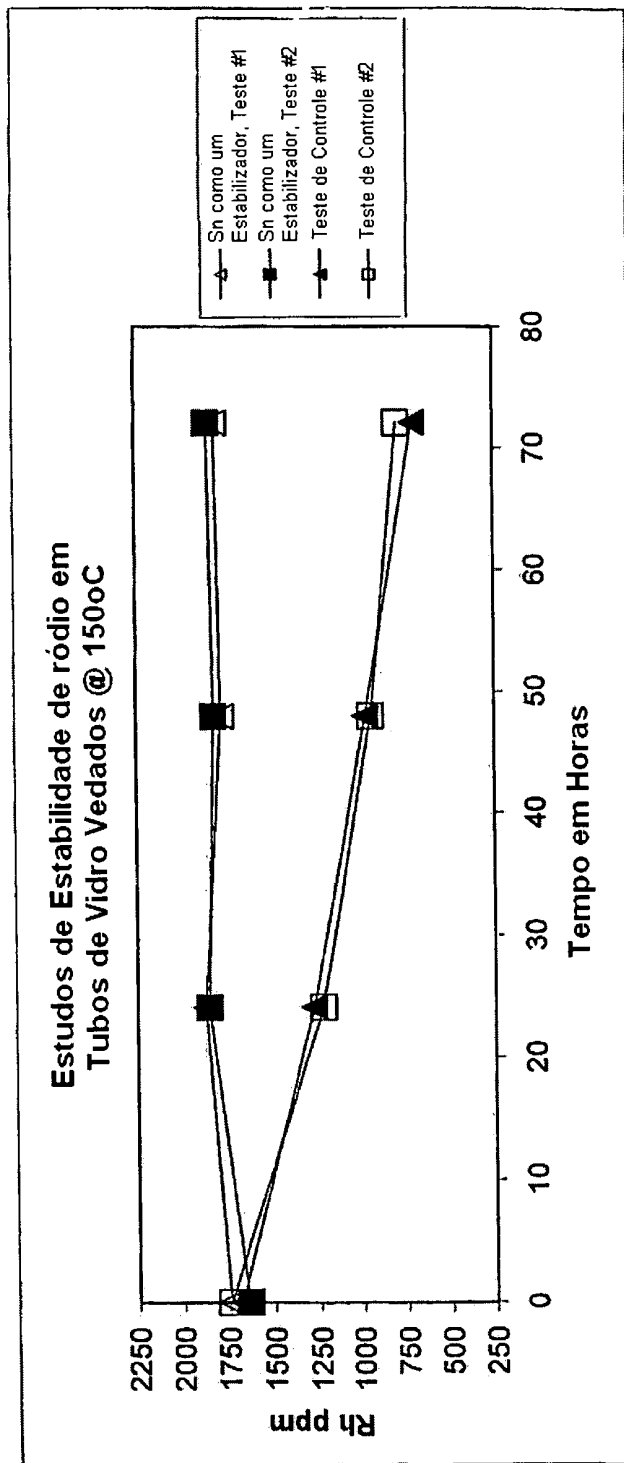
20 20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato do estabilizador do sal de metal ser um sal de estanho presente em uma razão molar de estanho para ródio na mistura de reação de 0,5:1 a 10:1.

FIG. 1



Horas	Teste de controle # 1 Rh (ppm)	Teste de rutênio # 1 Rh (ppm)	Teste de controle # 2 Rh (ppm)	Teste de rutênio # 2 Rh (ppm)
0	1812	1917	1720	1917
24	806	1965	792	2039
48	553	1890	526	1988
72	455	1878	458	1935

FIG. 2



Horas	Teste de controle #1 Rh (ppm)	Teste de Sn #1 Rh (ppm)	Teste de controle #2 Rh (ppm)	Teste de Sn #2 Rh (ppm)
0	1681	1736	1736	1636
24	1273	1869	1223	1851
48	985	1782	951	1818
72	710	1811	801	1846

PI 0608 365-2

MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO QUE INCORPORAM PELO
MENOS UM SAL DE METAL COMO UM ESTABILISADOR DE CATALISADOR

São propiciados processos para a produção de ácido acético por carbonilação de metanol e de seus derivados reativos, em uma mistura de reação que utiliza um sistema catalisador à base de ródio com pelo menos um estabilizador de catalisador de sal de metal selecionado a partir do grupo que consiste em sais de rutênio, sais de estanho e suas misturas. Os estabilizadores de sais de metal minimizam a precipitação do metal de ródio durante recuperação do produto de ácido acético, especialmente em unidades pisca-pisca em um esquema de recuperação de ácido acético. A estabilidade do metal de ródio é obtida mesmo quando o ácido acético é produzido em misturas de reação de baixo teor de água na presença de um co-promotor de sal de iodeto em uma concentração que gera uma concentração de íons de iodeto maior que aproximadamente 3% em peso da mistura de reação. Os sais de metais de estabilização podem estar presentes na mistura de reação para a produção de ácido acético em concentrações molares de metal para ródio entre aproximadamente 0,1:1 e 20:1. Os sais de metais de estabilização podem ser combinados com outros estabilizadores catalíticos, assim como com promotores catalíticos.