

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 023 520**

(51) Int. Cl.:

**C07C 51/12** (2006.01)

**C07C 51/44** (2006.01)

**C07C 53/08** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 21194488 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2025 EP 3950656**

---

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

(30) Prioridad:

**01.07.2015 US 201514788928**

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

**02.06.2025**

(73) Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION (100.00%)**

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 3 023 520 T3**

---

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para producir ácido acético

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos para producir ácido acético y, en particular, a procesos mejorados para controlar la concentración de agua y la concentración de yoduro de hidrógeno alimentadas a la columna de secado.

10 Antecedentes de la invención

Entre los procesos 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 estadounidense No. 3,769,329. El catalizador de carbonilación contiene un catalizador metálico, tal como rodio, que se disuelve o dispersa de otro modo en un medio de reacción líquido o se soporta en un sólido inerte, junto con un promotor de catalizador que contiene halógeno como se exemplifica por el yoduro de metilo. 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.

20 El metanol y el monóxido de carbono se alimentan a un reactor como materias primas. Una parte del medio de reacción se retira continuamente y se proporciona a un recipiente de vaporización instantánea donde el producto se vaporiza instantáneamente y se envía como vapor a un tren de purificación. El tren de purificación incluye una columna de productos finales ligeros que elimina los componentes "ligeros" o de bajo punto de ebullición como plato superior y proporciona una corriente lateral para una purificación adicional. El tren de purificación puede incluir además columnas para deshidratar la corriente lateral o para eliminar componentes "pesados" o de alto punto de ebullición, tales como ácido propiónico, de la corriente lateral. Es deseable en un proceso de carbonilación para fabricar ácido acético minimizar el número de operaciones de destilación para minimizar el uso de energía en el proceso.

30 La patente estadounidense No. 5,416,237 describe un proceso para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de rodio, yoduro de metilo y un estabilizador de sal de yoduro. La mejora de acuerdo con la patente '237 reside en mantener una concentración finita de agua de hasta alrededor de 10 % en peso y una concentración de acetato de metilo de al menos 2 % en peso en la composición de reacción líquida y recuperar el producto de ácido acético haciendo pasar la composición de reacción líquida a través de una zona de evaporación instantánea para producir una fracción de vapor que se hace pasar a una única columna de destilación de la que se retira el producto de ácido acético. El inconveniente de eliminar las etapas de destilación es que el nivel de pureza del producto sufre. En particular, las columnas de destilación tienden a eliminar los yoduros de alto punto de ebullición, así como los productos de contaminación con aldehídos. Ambas impurezas afectan la deseabilidad comercial del producto final.

40 La patente de EE. UU. 9,006,483 describe un proceso de producción de ácido acético que busca inhibir la concentración de yoduro de hidrógeno y mejorar una separación líquido-líquido de un plato superior de una columna de destilación. El ácido acético se produce destilando una mezcla que contiene yoduro de hidrógeno, agua, ácido acético y acetato de metilo en una primera columna de destilación para formar un plato superior y una corriente de corte lateral o corriente de fondo que contiene ácido acético, enfriando y condensando el plato superior en un condensador para formar fases superior e inferior separadas en un decantador. De acuerdo con este proceso, se forma una zona que tiene una alta concentración de agua en la columna de destilación por encima de la posición de alimentación de la mezcla alimentando una mezcla que tiene una concentración de agua de no menos de una cantidad eficaz a no más de 5 % en peso (por ejemplo, 0,5 a 4,5 % en peso) y una concentración de acetato de metilo de 0,5 a 9 % en peso (por ejemplo, 0,5 a 8 % en peso) como la mezcla a la columna de destilación y destilando la mezcla. En la zona que tiene una alta concentración de agua, se permite que el yoduro de hidrógeno reaccione con acetato de metilo para producir yoduro de metilo y ácido acético.

55 La patente de EE. UU. No. 7,884,241 describe una mezcla que contiene yoduro de hidrógeno y agua y que tiene un contenido de agua de no más de 5 % en peso (particularmente no más de 3 % en peso) en un sistema de destilación que se destila para evitar la condensación de yoduro de hidrógeno en el sistema de destilación. La mezcla puede comprender yoduro de hidrógeno, agua, metanol, yoduro de metilo, ácido acético y acetato de metilo. Incluso cuando la mezcla contiene yoduro de hidrógeno a una concentración de 1 a 3000 ppm en base al peso, se puede obtener un producto de ácido acético que tiene una concentración de yoduro de hidrógeno de no más de 50 ppm retirando una fracción que contiene yoduro de hidrógeno de la parte superior de la columna y retirando ácido acético como una corriente de corte lateral o una corriente del fondo de la columna. Dicho proceso (proceso de destilación) inhibe eficazmente la condensación de yoduro de hidrógeno en el sistema de destilación y la corrosión en el sistema de destilación. Para mantener bajas las concentraciones de agua, este proceso requiere un gran reflujo de 2,35, que es intensivo en energía.

65 La patente de EE. UU. No. 6,657,078 describe un proceso de baja energía para producir ácido acético mediante

la carbonilación de metanol. El proceso implica un sistema catalizado por rodio que funciona a menos de alrededor de 14 % en peso de agua utilizando hasta 2 columnas de destilación.

5 La patente de EE. UU. No. 4.008.131 describe un método para la eliminación del exceso de agua que tiende a acumularse en las corrientes de reciclaje y reduce la tasa de producción de ácido puro durante el funcionamiento de un sistema de destilación para la purificación de ácido acético en bruto que contiene agua y yoduro de metilo. El ácido bruto se introduce en la mitad superior de una zona de destilación. El yoduro de metilo, una proporción importante de agua y una cantidad equivalente de ácido se eliminan del plato superior de la zona. Una pequeña proporción del agua que contiene una pequeña cantidad de ácido acético se elimina como una extracción lateral líquida en un punto cerca de la parte superior de la zona de destilación. Una corriente de ácido producto esencialmente seca y sustancialmente libre de yoduro de metilo se retira del fondo de la zona de destilación. La corriente del plato superior se puede almacenar, desechar o preferiblemente reciclar al paso de producción de ácido. La extracción lateral de agua líquida puede desecharse o someterse a rectificación para la recuperación de los índices de acidez.

10 15 La patente de EE. UU. No. 3,791,935 describe un proceso mediante la introducción de una corriente de ácido monocarboxílico que contiene agua y el contaminante de halógeno en la mitad superior de una columna de destilación, la eliminación de una fracción de plato superior que consiste principalmente en el agua y el haluro de alquilo cargado en dicha columna, la eliminación de una corriente de la porción media de dicha columna que contiene una proporción principal de haluro de hidrógeno presente en dicha columna, y la eliminación de una corriente de ácido producto en o cerca del fondo de dicha columna, la corriente de ácido de producto estando esencialmente seca y sustancialmente libre de los contaminantes de halógeno cargados en dicha columna. El método es particularmente aplicable a la eliminación de agua y compuestos que contienen yodo de los ácidos acético y propiónico. En los ejemplos, se informa que el producto de fondo que contiene ácido acético contiene de 83 a 132 ppm en peso de agua y de 0,083 ppm en peso a 0,3 ppm en peso de yoduro de hidrógeno.

En vista de lo anterior, existe la necesidad de un proceso de producción de ácido acético mejorado para controlar la recuperación de ácido acético.

### 30 Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente ultrarrápido para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición, condensar la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, medir la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral, controlar la tasa de reciclado de la fase líquida ligera al reactor en respuesta al yoduro de hidrógeno medido para mantener la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral de menos de o igual a 50 ppm en peso, y destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.

Preferentemente, la corriente lateral comprende agua en una cantidad de 1 a 3 % en peso, uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso.

### 45 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor en vista de la figura no limitativa adjunta, donde: la FIG. 1 es un dibujo esquemático para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención.

### 50 Descripción detallada de la invención

En primer lugar, cabe señalar que, en el desarrollo de cualquier realización real de este tipo, se deben tomar numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos del desarrollador, como el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y el negocio, que variarán de una implementación a otra. Además, los procesos descritos en la presente también pueden comprender componentes distintos de los citados o a los que se hace referencia específicamente, como es evidente para un experto promedio o razonable en la técnica.

En el resumen y esta descripción detallada, cada valor numérico debe leerse una vez modificado por el término "alrededor de" (a menos que ya se haya modificado expresamente), y luego leerse nuevamente como no modificado a menos que se indique lo contrario en el contexto. Además, en el resumen y esta descripción detallada, debe entenderse que un intervalo de concentración enumerado o descrito como útil, adecuado o similar, pretende que cualquier concentración dentro del intervalo, incluidos los puntos finales, se considere como establecida. Por ejemplo, un intervalo "de 1 a 10" debe leerse como que indica todos y cada uno de los números posibles a lo largo del continuo entre alrededor de 1 y alrededor de 10. Por lo tanto, incluso si los puntos de datos específicos dentro del intervalo, o incluso ningún punto de datos dentro del intervalo, se identifican explícitamente o se refieren solo

a unos pocos puntos de datos específicos, debe entenderse que los inventores aprecian y entienden que todos y cada uno de los puntos de datos dentro del intervalo deben considerarse especificados, y que los inventores poseían conocimiento de todo el intervalo y todos los puntos dentro del intervalo.

- 5 A lo largo de toda la memoria descriptiva, incluidas las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a menos que se especifique lo contrario.

Como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, "cerca" incluye "en". El término "y/o" se refiere tanto al caso "y" inclusivo como al caso "o" exclusivo, y se usa en la presente para mayor brevedad. Por ejemplo, una mezcla que comprende ácido acético y/o acetato de metilo puede comprender ácido acético solo, acetato de metilo solo o tanto ácido acético como 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.

A los efectos de la presente:

- 20 el ácido acético puede abreviarse como "AcOH";  
el acetaldehído puede abreviarse como "Ach";  
acetato de metilo puede abreviarse "MeAc";  
metanol puede abreviarse "MeOH";  
el yoduro de metilo puede abreviarse como "MeI";  
25 el yoduro de hidrógeno puede abreviarse como "HI";  
el monóxido de carbono puede abreviarse "CO"; y  
éter dimetílico puede abreviarse "DME".

HI se refiere a yoduro de hidrógeno molecular o ácido yodhídrico disociado cuando se ioniza al menos parcialmente en un medio polar, típicamente un medio que comprende al menos algo de agua. A menos que se especifique lo contrario, se hace referencia a los dos indistintamente. A menos que se especifique lo contrario, la concentración de HI se determina mediante titulación 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 de la presente, la concentración de HI no se determina restando una concentración de yoduro que se supone que está asociada con una medición de metales de corrosión u otros cationes no H<sup>+</sup> del yoduro iónico total presente en una muestra.

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

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

50 Para los fines de la presente, un "plato superior" o "destilado" de una columna de destilación se refiere a al menos una de las fracciones condensables de menor punto de ebullición que sale en o cerca de la parte superior, (por ejemplo, cerca de la parte superior), de la columna de destilación, y/o la forma condensada de esa corriente o composición. Obviamente, todas las fracciones son finalmente condensables, sin embargo, para los fines de la presente, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el proceso como lo entiende fácilmente un experto en la técnica. Los ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir nitrógeno, hidrógeno y similares. Del mismo modo, se puede tomar una corriente de plato superior justo debajo de la salida más alta de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción de ebullición más baja es una corriente no condensable o representa una corriente de minimis, como entendería fácilmente un experto razonable en la técnica.

60 65 Los "fondos" o "residuo" de una columna de destilación se refieren a una o más de las fracciones de mayor punto de ebullición que salen en o cerca del fondo de la columna de destilación, también denominadas en la presente como que fluyen desde el sumidero inferior de la columna. Debe entenderse que un residuo puede tomarse justo por encima de la salida muy inferior de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción muy inferior producida por la columna es una sal, un alquitrán inutilizable, un producto de desecho sólido o una corriente de minimis como lo entendería fácilmente un experto razonable en la técnica.

- Para los fines de la presente, las columnas de destilación comprenden una zona de destilación y una zona de sumidero inferior. La zona de destilación incluye todo lo que está por encima de la zona de sumidero inferior, es decir, entre la zona de sumidero inferior y la parte superior de la columna. Para los fines de la presente, la zona de 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 de residuo al salir de la columna. La zona de sumidero inferior puede incluir calderas, equipos 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, hendiduras, drenajes y similares, que se disponen 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. Los 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 promedio se define como la suma total de todo el volumen de líquido retenido para una fase dada dentro de una zona de destilación dividido por el caudal promedio de esa fase a través de la zona de destilación. El volumen de retención para una fase dada puede incluir volumen de líquido contenido en los diversos componentes internos de la columna, incluidos colectores, distribuidores y similares, así como líquido contenido en bandejas, dentro de tubos de bajada y/o dentro de secciones de lecho empaquetado estructurado o aleatorio.
- Control de la tasa de reciclaje**
- La presente invención proporciona métodos para controlar la concentración de agua en la corriente lateral entre dos columnas en el proceso de recuperación de ácido acético. La corriente lateral comprende principalmente ácido acético producido por carbonilación. Al controlar la concentración de agua, la concentración de yoduro de hidrógeno también se puede regular para reducir la cantidad de yoduro de hidrógeno que se envía desde una columna de productos finales ligeros o primera columna a una columna de secado o segunda columna para la posterior recuperación de ácido acético. Ventajosamente, la concentración de agua puede controlarse mediante la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera recuperada de la primera columna al reactor. En una realización, del 0 al 20 % de la fase líquida ligera total condensada de la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición se recicla y el resto puede usarse como reflujo en la columna de productos finales ligeros o alimentarse a un sistema de reducción de acetaldehído. Debido a que la fase líquida ligera también se somete a reflujo en la primera columna, un cambio en la relación de reflujo también puede afectar la tasa de reciclaje. La reducción del yoduro de hidrógeno alimentado a la segunda columna ayuda a reducir la concentración total de yoduro en la segunda columna y, en última instancia, el producto de ácido acético purificado. Una concentración de yoduro total baja, por ejemplo, menor o igual a 5 ppm en peso, o menor o igual a 1 ppm en peso, en el producto de ácido acético purificado permite la eliminación de yoduro mediante el uso de un lecho protector. Esto mejora en gran medida la calidad del producto de ácido acético purificado.
- En una realización, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente ultrarrápido para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual al 5 % en peso, condensar la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, mantener una concentración de agua en la corriente lateral del 1 al 3 % en peso, por ejemplo, preferentemente del 1,1 al 2,5 % en peso, y una concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral en una cantidad menor o igual a 50 ppm en peso, por ejemplo, preferentemente de 0,1 a 50 ppm en peso, controlando una tasa de reciclado de la fase líquida ligera al reactor, y destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.
- En condiciones de bajo contenido de agua en el reactor, por ejemplo, cuando la concentración de agua es de 0,1 a 4,1% en peso, operar la columna de destilación de manera estable puede ser difícil mientras se mantienen bajos niveles de agua en el reactor. A medida que la concentración de agua disminuye, el mantenimiento del funcionamiento estable de las columnas de destilación puede interrumpirse cuando no hay suficiente agua en las columnas. Aunque la adición de agua a las columnas puede superar este problema, no es deseable porque 1) esto requiere una mayor purga de agua y más energía en la separación, y/o 2) puede resultar en el aumento del agua reciclada al reactor que interrumpe las condiciones del reactor.
- Tal como se proporciona en la presente, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se puede medir para controlar la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera. En otra realización, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente ultrarrápido para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de plato superior de

- bajo punto de ebullición, condensar la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, medir la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral, controlar la tasa de reciclado de la fase líquida ligera al reactor en respuesta al yoduro de hidrógeno medido para mantener la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral de menos de o igual a 50 ppm en peso, y destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.
- Además de mantener bajos niveles de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral, también es ventajoso alimentar la segunda columna con una cantidad estable de otros componentes del reactor e impurezas, tales como yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, a saber, yoduro de metilo y acetato de metilo. Junto con el agua, los yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y el acetato de metilo pueden eliminarse y devolverse al reactor. Al controlar la concentración de agua en la corriente lateral para que esté en una cantidad de 1 a 3 % en peso, la presente invención también puede mantener una cantidad estable de yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y acetato de metilo en relación con la concentración de agua. Por cantidad estable se entiende que la concentración del uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y la concentración de acetato de metilo está dentro del intervalo de  $\pm 0,9\%$  de la concentración de agua en la corriente lateral, por ejemplo,  $\pm 0,7\%$ ,  $\pm 0,6\%$ ,  $\pm 0,5\%$ ,  $\pm 0,4\%$ ,  $\pm 0,3\%$ ,  $\pm 0,2\%$  o  $\pm 0,1\%$ . Por ejemplo, cuando la concentración de agua es 2,5 % en peso, la concentración de yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> es de 1,6 a 3,4 % en peso, y la concentración de acetato de metilo es de 1,6 a 3,4 % en peso. Esto se puede lograr controlando una tasa de reciclaje de una parte de la fase líquida ligera al reactor. En algunas realizaciones, controlar la tasa de reciclaje de una parte de la fase líquida ligera al reactor puede lograr una concentración estable de yoduro de metilo en la corriente lateral dentro del intervalo de  $\pm 0,6\%$  de la concentración de agua en la corriente lateral, por ejemplo,  $\pm 0,5\%$ ,  $\pm 0,4\%$ ,  $\pm 0,3\%$ ,  $\pm 0,2\%$  o  $\pm 0,1\%$ .
- En una realización, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente ultrarrápido para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, en donde el medio de reacción comprende agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso y acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, destilar una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral que comprende ácido acético, agua, yoduro de hidrógeno, uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y acetato de metilo, una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual al 5 % en peso y una corriente residual que comprende ácido acético en una cantidad mayor o igual al 95 % en peso y agua en una cantidad menor o igual al 5% en peso, condensar la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, mantener una concentración de agua en la corriente lateral de 1 a 3 % en peso y una concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral de menos de o igual a 50 ppm en peso, basado en el peso total de la corriente lateral controlando una tasa de reciclaje de una porción de la fase líquida ligera al reactor, y en donde la corriente lateral comprende cada uno del uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y el acetato de metilo en una cantidad  $\pm 0,9\%$  en peso de la concentración de agua en la corriente lateral y destilando la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.
- Al controlar la tasa de reciclaje de la fase ligera líquida, la concentración de los componentes, en particular agua y yoduro de hidrógeno, en la corriente lateral entre dos columnas se puede mantener dentro de ciertos límites de concentración. El reciclaje de la fase líquida ligera da como resultado una corriente lateral que comprende agua en una cantidad de 1 a 3 % en peso, por ejemplo, de 1 a 2,5 % en peso y más preferentemente de 1,1 a 2,1 % en peso. En realizaciones, la concentración de agua en la corriente lateral se mantiene a más de o igual a 1 % en peso, o más de o igual a 1,1 % en peso, o más de o igual a 1,3 % en peso, o más de o igual a 1,5 % en peso, o más de o igual a 2 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración de agua en la corriente lateral se mantiene a menos de o igual a 3 % en peso, o menos de o igual a 2,8 % en peso, o menos de o igual a 2,5 % en peso, o menos de o igual a 2,1 % en peso. Una concentración de agua dentro de este intervalo mantiene una cierta cantidad de yoduro de hidrógeno menor o igual a 50 ppm en peso en la corriente lateral, por ejemplo, de 0,1 a 50 ppm en peso de yoduro de hidrógeno, o de 5 a 30 ppm en peso de yoduro de hidrógeno. En realizaciones, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mantiene a menos de o igual a 50 ppm en peso, o menos de o igual a 45 ppm en peso, o menos de o igual a 40 ppm en peso, o menos de o igual a 35 ppm en peso, o menos de o igual a 30 ppm en peso, y/o en realizaciones, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mantiene a más de o igual a 0,1 ppm en peso, o más de o igual a 1 ppm en peso, o más de o igual a 5 ppm en peso, o más de o igual a 10 ppm en peso.
- Controlar la tasa de reciclaje de la fase ligera líquida para mantener la concentración de agua en la corriente lateral como se describió anteriormente también mantiene ciertas concentraciones de agua en el plato superior e inferior en la primera columna. En realizaciones, la concentración de agua en el plato superior se mantiene a más de o igual a 5 % en peso, o más de o igual a 10 % en peso, o más de o igual a 15 % en peso, o más de o igual a 20 % en peso, o más de o igual a 25 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración de agua en el plato superior se mantiene a menos de o igual a 80 % en peso, o menos de o igual a 75 % en peso, o menos de o igual a 70 % en peso, o menos de o igual a 60 % en peso. En condiciones de bajo contenido de agua en el medio de reacción, por ejemplo, agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso, es deseable mantener bajas concentraciones de agua en el fondo de la primera columna. Tener agua en exceso del 5 % en peso no es deseable para operar de forma

estable el sistema de purificación de la presente invención. Por lo tanto, en realizaciones, la concentración de agua en los fondos se mantiene en menos de o igual a 5 % en peso, o menos de o igual a 4,5 % en peso, o menos de o igual a 4 % en peso, o menos de o igual a 3,5 % en peso, o mayor de o igual a 3 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración de agua en los fondos se mantiene en más de o igual a 0 % en peso, o mayor de o igual a 0,5 % en peso, o mayor de o igual a 1 % en peso, o mayor de o igual a 1,5 % en peso.

El yoduro de hidrógeno es soluble en mezclas de ácido acético-agua que contienen agua en una cantidad de 3 a 8 % en peso y la solubilidad del yoduro de hidrógeno disminuye a medida que disminuye la concentración de agua. Esto hace que el yoduro de hidrógeno sea más volátil y, por lo tanto, en algunas realizaciones, el yoduro de hidrógeno puede recogerse en el plato superior de la columna. Aunque otros han indicado que el yoduro de hidrógeno es corrosivo, una cierta cantidad de yoduro de hidrógeno en algunas condiciones puede ser beneficiosa para actuar como catalizador, tal como un catalizador para formar éter dimetílico como se describe en la patente estadounidense No. 7,223,883.

El control del reciclaje de la fase ligera líquida es una mejora con respecto a otros procesos que mantienen las concentraciones del producto de vapor que alimenta la primera columna, como los descritos en la patente estadounidense No. 9,006,483. La presente invención mejora ventajosamente el control para cualquier tipo de alimentación sin tener que introducir componentes adicionales en la primera columna o mantener concentraciones en una alimentación de producto de vapor. Por lo tanto, en realizaciones, la presente invención no alimenta agua o acetato de metilo en la primera columna o la fuente de alimentación, es decir, la corriente de vapor, en la primera columna. Además, la patente estadounidense No. 9,006,483 no controla el reciclado de fase líquida ligera al reactor y, por lo tanto, no puede controlar independientemente la concentración de agua y yoduro de hidrógeno en la corriente lateral.

Al controlar una tasa de reciclaje de una porción de la fase líquida ligera, la presente invención permite concentrar el componente principal, ácido acético, en la corriente lateral. Por lo tanto, la corriente lateral comprende ácido acético en una cantidad mayor o igual al 90 % en peso, por ejemplo, mayor o igual al 94 % en peso o mayor o igual al 96 % en peso. En términos de intervalos, la concentración de ácido acético puede estar en una cantidad de 90 a 99 % en peso, por ejemplo, de 91 a 98 % en peso. Esto permite que la mayoría del ácido acético alimentado a la primera columna se retire en la corriente lateral para una purificación adicional. Preferentemente, el ácido acético no se recupera como un producto en la parte superior o inferior de la primera columna.

Además de ácido acético y agua, la corriente lateral también puede comprender uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 5 % en peso, de 0,6 a 4 % en peso, de 0,7 a 3,7 % en peso, o de 0,8 a 3,6 % en peso. En una realización, el uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> al menos comprenden yoduro de metilo. Otros yoduros de alquilo tales como yoduro de hexilo también pueden formarse a partir de impurezas de carbonilo tales como acetaldehído. Más preferentemente, la corriente lateral comprende uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> en una cantidad de 0,5 a 3 % en peso. Debido a la presencia de agua, la corriente lateral también puede contener acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 5 % en peso, de 0,6 a 4 % en peso, de 0,7 a 3,7 % en peso o de 0,8 a 3,6 % en peso. Como se indica en la presente, en las realizaciones, puede haber una cantidad estable de otros componentes e impurezas del reactor, tales como yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, a saber, yoduro de metilo y acetato de metilo en la corriente lateral en función de la concentración de agua.

Otros han determinado el contenido de yoduro de hidrógeno indirectamente mediante cálculo. US Pub. No. 2013/0310603, por ejemplo, indica que la concentración de ion yoduro se puede calcular restando la concentración de ion yoduro derivada de la forma de sal de yoduro (incluidos los yoduros derivados de cocatalizadores y yoduro metálico) de la concentración total de ion yoduro (I<sup>-</sup>). Tales técnicas de cálculo indirecto son típicamente inexactas, lo que resulta en una mala indicación de la concentración real de yoduro de hidrógeno debido en gran parte a las inexactitudes de los métodos de medición de iones subyacentes. Además, esta técnica de cálculo indirecto no tiene en cuenta otras formas de yoduro porque los cationes metálicos se miden y se supone incorrectamente que están completamente asociados solo con los aniones de yoduro, mientras que, de hecho, los cationes metálicos pueden estar asociados con otros aniones, como el acetato y los aniones del catalizador. Por el contrario, la medición directa de la concentración de yoduro de hidrógeno de acuerdo con la presente invención refleja ventajosamente la concentración real de yoduro de hidrógeno en el sistema, y puede dar como resultado una precisión tan baja como 0,01 %. En una realización, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se puede determinar mediante titulación potenciométrica usando acetato de litio como titulante.

Al detectar la concentración de yoduro de hidrógeno de la corriente lateral, se puede controlar la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera. Por ejemplo, cuando la concentración de yoduro de hidrógeno excede un umbral determinado de 50 ppm en peso, se puede aumentar la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera. Una vez que la concentración de yoduro de hidrógeno está por debajo del umbral determinado de 50 ppm en peso, la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera se puede mantener y/o disminuir según se desee para mantener también las concentraciones de agua en una cantidad de 1 a 3 % en peso. Como se describe en la presente, la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera es la cantidad que se recicla en comparación con la cantidad de fase líquida ligera que se

somete a reflujo. La fase líquida ligera se puede reciclar directamente al reactor de carbonilación o indirectamente eliminando primero una impureza, tal como un compuesto de carbonilo, antes de reciclarla al reactor.

#### Paso de reacción

5 El ejemplo de reacción y sistema de recuperación de ácido acético 100 se muestra en la FIG. 1. Como se muestra, la corriente de alimentación que contiene metanol 101 y la corriente de alimentación que contiene monóxido de carbono 102 se dirigen al reactor de carbonilación en fase líquida 105, en el que se produce la reacción de carbonilación para formar ácido acético.

10 La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo. La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede derivarse en parte de una alimentación fresca o puede reciclarse del sistema. Al menos parte 15 del metanol y/o derivado reactivo del mismo se convertirá en, y por lo tanto estará presente como, acetato de metilo en el medio líquido por esterificación con ácido acético.

20 Las temperaturas de reacción típicas para la carbonilación serán de 150 a 250 °C, siendo el intervalo de temperatura de 180 a 225 °C un intervalo preferido. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente, pero es típicamente de 2 a 30 atm, por ejemplo, de 3 a 10 atm. La presión parcial de hidrógeno en el reactor es típicamente de 0,05 a 2 atm, por ejemplo, de 0,25 a 1,9 atm. En algunas realizaciones, la presente invención se puede operar 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 oscilará entre 15 y 40 atm. La tasa 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.

25 El reactor de carbonilación 105 es preferentemente un recipiente agitado mecánicamente, un recipiente con un educto o una mezcla alrededor de la bomba, o un recipiente de tipo columna de burbujas, con o sin un agitador, dentro del cual el líquido de reacción o el contenido de la suspensión se mantienen, preferentemente de forma automática, a un nivel predeterminado, que preferentemente permanece sustancialmente constante durante la 30 operación normal. En el reactor de carbonilación 105, se introducen continuamente metanol fresco, monóxido de carbono y suficiente agua según sea necesario para mantener concentraciones adecuadas en el medio de reacción.

35 El catalizador metálico puede comprender un metal del Grupo VIII. Los catalizadores adecuados del Grupo VIII incluyen catalizadores de rodio y/o iridio. Cuando se usa un catalizador de rodio, el catalizador de rodio se puede agregar en cualquier forma adecuada de modo que el rodio esté en la solución de catalizador como una mezcla de equilibrio que incluye el anión  $[Rh(CO)_2]_2$ , como se conoce bien en la técnica. Las sales de yoduro opcionalmente mantenidas en las mezclas de reacción de los procesos descritos en la presente pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, amonio cuaternario, sal de fosfonio o mezclas 40 de los mismos. En determinadas realizaciones, el co-promotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de estos. El co-promotor del catalizador se puede agregar como una sal sin yoduro que generará una sal de yoduro. El co-promotor del catalizador se puede introducir directamente en el sistema de reacción. Alternativamente, la sal de yoduro se puede generar in situ, ya que en las condiciones operativas del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sales que no son de yoduro reaccionarán con yoduro de metilo o 45 ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar el co-promotor del catalizador correspondiente. Para obtener detalles adicionales con respecto a la catálisis de rodio y la generación de sal de yoduro, consulte las patentes estadounidenses Nos. 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 estadounidenses Nos. 5,942,460, 5,932,764, 5,883,295, 5,877,348, 5,877,347 y 5,696,284.

50 El promotor de catalizador que contiene halógeno del sistema catalítico consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. Por lo tanto, se pueden usar haluros de alquilo, arilo y alquilo o arilo sustituido. Preferentemente, el promotor de catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo. Incluso más preferentemente, el promotor de catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo en el que el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol de alimentación, que se está carbonilando. Por lo tanto, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro incluirá haluro de metilo y, más preferentemente, yoduro de metilo.

60 Los componentes del medio de reacción se mantienen dentro de límites definidos para garantizar 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, por ejemplo, de 800 a 3000 ppm en peso, o de 900 a 1500 ppm en peso. La concentración de agua en el medio de reacción se mantiene inferior o igual a 14 % en peso, por ejemplo, de 0,1 % en peso a 14 % en peso, de 0,2 % en peso a 10 % en peso o de 0,25 % en peso a 5 % en peso. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones de bajo contenido de agua y el medio de reacción contiene agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso, por ejemplo, de 0,1 a 3,1 % en peso o de 0,5 a 2,8 % en peso. La concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene de 1 a 25 % en peso,

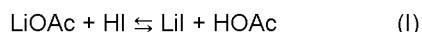
por ejemplo, de 5 a 20 % en peso, de 4 a 13,9 % en peso. La concentración de sal de yoduro, por ejemplo, yoduro de litio, en el medio de reacción se mantiene de 1 a 25 % en peso, por ejemplo, de 2 a 20 % en peso, de 3 a 20 % en peso. La concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene entre 0,5 y 30 % en peso, por ejemplo, entre 0,3 y 20 % en peso, entre 0,6 y 9 % en peso o entre 0,6 y 4,1 % en peso. Las siguientes 5 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 o mayor o igual al 50 % en peso.

10 En realizaciones, el proceso para producir ácido acético incluye además introducir un compuesto de litio en el reactor para mantener la concentración de acetato de litio en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso en el medio de reacción. En realizaciones, se introduce una cantidad del compuesto de litio en el reactor para mantener la concentración de yoduro de hidrógeno en una cantidad de 0,1 a 1,3 % en peso en el medio de reacción. En realizaciones, la concentración del catalizador de rodio se mantiene en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso 15 en el medio de reacción, la concentración de agua se mantiene en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso en el medio de reacción, y la concentración de acetato de metilo se mantiene de 0,6 a 4,1% en peso en el medio de reacción, con base en el peso total del medio de reacción presente dentro del reactor de carbonilación.

20 En realizaciones, el compuesto de litio introducido en el reactor se selecciona del grupo que consiste en acetato de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxido de litio, otras sales de litio orgánicas y mezclas de estos. En realizaciones, el compuesto de litio es soluble en el medio de reacción. En una realización, se puede usar acetato de litio dihidrato como la fuente del compuesto de litio.

25 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:



30 Se cree que el acetato de litio proporciona un mejor control de la concentración de yoduro de hidrógeno en relación con otros acetatos, tales como acetato de metilo, presentes en el medio de reacción. Sin pretender imponer ninguna teoría, el acetato de litio es una base conjugada de ácido acético y, por lo tanto, reactiva frente al yoduro de hidrógeno a través de 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 del producido por el equilibrio correspondiente de acetato de metilo y yoduro de hidrógeno. Este equilibrio mejorado se ve favorecido por concentraciones de agua 35 menores o iguales a 4,1 % en peso en el medio de reacción. Además, la volatilidad relativamente baja del acetato de litio en comparación con el acetato de metilo permite que el acetato de litio permanezca en el medio de reacción, excepto por las pérdidas de volatilidad y las pequeñas cantidades de arrastre en el producto crudo de vapor. Por el contrario, la volatilidad relativamente alta del acetato de metilo permite que el material se destile en el tren de purificación, lo que hace que el acetato de metilo sea más difícil de controlar. El acetato de litio es mucho más fácil 40 de mantener y controlar en el proceso a bajas concentraciones constantes de yoduro de hidrógeno. Por consiguiente, se puede emplear una cantidad relativamente pequeña de acetato de litio con respecto a la cantidad de acetato de metilo necesaria para controlar las concentraciones de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. Además, se ha descubierto que el acetato de litio es al menos tres veces más eficaz que el acetato de metilo para 45 promover la adición oxidativa de yoduro de metilo al complejo de rodio [I].

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

50 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 una disminución de la productividad. Por el contrario, se ha descubierto que una concentración de acetato de litio en el medio de reacción inferior al 0,3 % en peso da como 55 resultado una falta de control sobre las concentraciones de yoduro de hidrógeno dentro del medio de reacción.

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

60 En algunas realizaciones, las tasas 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 utilizado en la carbonilación, y un ion yoduro adicional que está 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, como se describe en la patente estadounidense N. 5.001.259, que bajo bajas concentraciones de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como 65

promotores de la tasa solo cuando están presentes concentraciones relativamente altas de cada uno de estos componentes y que la promoción es mayor cuando ambos componentes están presentes simultáneamente.

- 5 La reacción de carbonilación de metanol a producto de ácido acético puede llevarse 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. Se reconocerá generalmente 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 tales como los basados en compuestos de amina o fosfina (opcionalmente, cationes ternarios o cuaternarios), se pueden mantener en el medio de reacción siempre que la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado del yoduro. Cuando el yoduro es una sal metálica, preferiblemente es una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y el Grupo IIA de la tabla periódica como se establece en el "Handbook of Chemistry and Physics" publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83<sup>a</sup> edición). En particular, los yoduros de metales alcalinos son útiles, siendo el yoduro de litio particularmente adecuado. En el proceso de carbonilación con bajo contenido de agua, el ion yoduro adicional por encima del ion yoduro presente como yoduro de hidrógeno generalmente está presente en la solución de catalizador en cantidades tales que la concentración total de ion yoduro es de 1 a 25 % en peso y el acetato de metilo generalmente está presente en cantidades de 0,5 a 30 % en peso, y el yoduro de metilo generalmente está presente en cantidades de 1 a 25 % en peso. El catalizador de rodio generalmente está presente en cantidades de 200 a 3000 ppm en peso.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- 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 menos de o igual a 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 proporción 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 proporción en peso de 2:1 a 20:1.
- En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción puede mantenerse controlando al menos una de la presión parcial de hidrógeno, la concentración de acetato de metilo, la concentración de yoduro de metilo y/o la concentración de acetaldehído en el medio de reacción.
- En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla para que sea menor o igual a 750 ppm en peso, o por ejemplo, menor o igual a 650 ppm en peso, o menor o igual a 550 ppm en peso, o menor o igual a 450 ppm en peso, o menor o igual a 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 menos de o igual a 650 ppm en peso, o por ejemplo, 550 ppm en peso, o 450 ppm en peso, o 350 ppm en peso.
- En realizaciones, la proporción 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 proporción 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 o de 9:1 a 2:1.
- En un proceso de carbonilación típico, el monóxido de carbono se introduce continuamente en el reactor de carbonilación, deseablemente debajo del agitador, que se puede usar para agitar el contenido. La alimentación gaseosa preferiblemente se dispersa completamente a través del líquido de reacción mediante este medio de agitación. La corriente de purga gaseosa 106 se ventila deseablemente del reactor 105 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 menos de o igual a 1 % en peso, por ejemplo, menos de o igual a 0,9 % en peso, menos de o igual a 0,8 % en peso, menos de o igual a 0,7 % en peso, menos de o igual a 0,5 % en peso. El yoduro de hidrógeno en exceso de estas cantidades puede aumentar el deber del depurador para evitar que se purge el yoduro de

hidrógeno. La temperatura del reactor puede controlarse y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una tasa suficiente para mantener la presión total deseada del reactor. La corriente 113 que comprende el medio de reacción líquido sale del reactor 105.

- 5 El sistema de producción de ácido acético incluye preferentemente el sistema de separación 108 empleado para recuperar el ácido acético y reciclar el catalizador metálico, yoduro de metilo, acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del proceso. Una o más de las corrientes de reciclaje 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 del compuesto 10 reductor de permanganato ("PRC"). Los PRC pueden incluir acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butilaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y los productos de condensación aldólica de los mismos. En una realización, una prueba de permanganato de potasio adecuada es JIS K1351 (2007).

#### Recipiente de venteo

- 15 El medio de reacción se extrae del reactor de carbonilación 105 a una tasa suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y se proporciona al recipiente de evaporación instantánea 110 a través de la corriente 113. La separación instantánea se puede llevar a cabo a una temperatura de 80 °C a 200 °C, bajo una presión absoluta de 1 a 10 atm. En el recipiente de venteo 110, el medio de reacción se separa en un paso de separación de venteo 20 para obtener una corriente de producto de vapor 112 que comprende ácido acético y reciclado líquido 111 que comprende una solución que contiene catalizador. Los caudales respectivos de la corriente de producto de vapor 112 y el reciclado de líquido 111 pueden variar, y en una realización ilustrativa, del 15 % al 55 % del flujo en el recipiente de venteo 110 se elimina a medida que la corriente de producto de vapor 112 y del 45 % al 85 % del flujo 25 se elimina como reciclado de líquido 111. La solución que contiene catalizador puede ser predominantemente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo y agua y se recicla al reactor, como se discutió anteriormente. Antes de devolver el reciclado de líquido al reactor, una corriente deslizante puede pasar a través de un lecho de eliminación de metal de corrosión, tal como un lecho de intercambio iónico, para eliminar cualquier metal de corrosión arrastrado, tal como níquel, hierro, cromo y molibdeno, como se describe en la patente estadounidense No. 5,731,252. Además, el lecho de eliminación de 30 metal de corrosión se puede utilizar para eliminar compuestos de nitrógeno, tales como aminas, como se describe en la patente estadounidense No. 8,697,908.

- 35 En una realización, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, acetaldehído y yoduro de hidrógeno. En una realización, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 20 a 50 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso y agua en una cantidad menor o igual a 15 % en peso, con base en el peso total de la corriente de producto de vapor. En otra realización, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de o igual a 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de menos de o igual a 9 % en peso y agua en una cantidad de menos de o igual a 15 % en peso, con base en el peso total de la corriente de producto de vapor. Más preferentemente, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 55 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 8 % en peso y agua en una cantidad de 0,5 a 14 % en peso. En aun una realización preferida 40 adicional, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 60 a 70 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 25 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 6,5 % en peso y agua en una cantidad de 1 a 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, con base en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, de 0,01 a 0,8 % en peso, o de 0,01 a 0,7 % en peso. En algunas realizaciones, el acetaldehído 45 puede estar presente en cantidades menores o iguales a 0,01 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual al 1 % en peso, con base en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, menor o igual al 0,5 % en peso, o menor o igual al 0,1 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 está preferentemente sustancialmente libre de, es decir, contiene 50 menos de o igual a 0,0001 % en peso de ácido propiónico, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor.

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

- 65 Además del ácido acético, la corriente de producto de vapor 112 también comprende yoduro de metilo, acetato de

metilo, agua y PRC, por ejemplo, acetaldehído y crotonaldehído. Los gases disueltos que salen del reactor 105 y entran en el recipiente de venteo 110 comprenden una parte del monóxido de carbono y también pueden contener subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Dichos gases disueltos salen del recipiente de venteo 110 como parte de la corriente de producto de vapor 112. En una realización, el monóxido de carbono en la corriente de purga gaseosa 106 puede alimentarse a la base del recipiente de venteo 110 para mejorar la estabilidad del rodio.

#### Recuperación de ácido acético

10 La destilación y recuperación de ácido acético no está particularmente limitada para los fines de la presente invención.

#### Primera columna

15 Como se muestra en la FIG. 1, la corriente de producto de vapor 112 se dirige a una primera columna 120, también denominada columna de productos finales ligeros. En una realización, la corriente de producto de vapor 112 puede comprender ácido acético, acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y acetaldehído, junto con otras impurezas tales como yoduro de hidrógeno y crotonaldehído, y subproductos tales como ácido propiónico. La destilación produce una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición 122, un producto de ácido acético purificado que preferentemente se elimina a través de una corriente lateral 123 y una corriente de residuo de alto punto de ebullición 121. La mayoría del ácido acético se elimina en la corriente lateral 123 y, preferentemente, se recupera poco o nada de ácido acético de la corriente de residuos de alto punto de ebullición 121. Aunque la concentración de ácido acético puede ser relativamente alta en la corriente de residuos en ebullición 121, el flujo másico de la corriente de residuos en ebullición 121 con respecto a la corriente lateral 123 es muy pequeño. En realizaciones, el flujo másico de la corriente de residuo de ebullición 121 es menor o igual a 0,75 % de la corriente lateral 123, por ejemplo, menor o igual a 0,55 %, o menor o igual a 0,45 %.

30 En una realización, la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición 122 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 ser de hasta 80 % en peso. En términos de intervalos, la concentración de agua en la parte superior puede ser de 5 % en peso a 80 % en peso, por ejemplo, de 10 % en peso a 70 % en peso o de 25 % en peso a 60 % en peso. Reducir la concentración de agua a menos del 5 % en peso 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 de agua, la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición 122 también puede comprender acetato de metilo, yoduro de metilo e impurezas de carbonilo, que se concentran preferentemente en la plato superior para eliminarse del ácido acético en la corriente lateral 123. Estas impurezas de carbonilo también se pueden denominar en la presente como PRC.

40 Como se muestra, la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición 122 preferentemente se condensa y se dirige a una unidad de separación de fases de plato superior, como se muestra por el decantador de plato superior 124. Las condiciones se mantienen deseablemente de modo que la corriente de vapor de plato superior condensada de bajo punto de ebullición 122, una vez en el decantador 124, pueda separarse para formar una fase líquida ligera 133 y una fase líquida pesada 134. La separación de fases debe mantener dos fases separadas, sin formar una tercera fase o emulsión entre las fases. Un componente de gas de escape se puede ventilar a través de la línea 132 desde el decantador 124. En realizaciones, el tiempo de residencia promedio de la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición condensada 122 en el decantador de plato superior 124 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 es menor o igual a 60 minutos, por ejemplo, menor o igual a 45 minutos, o menor o igual a 30 minutos, o menor o igual a 25 minutos.

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

**TABLA 1**

Fase líquida ligera ejemplar de plato superior de extremos Ligeros

	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
Agua	40-80	50-75	70-75
Acetato de metilo	1-50	1-25	1-15
Ácido acético	1-40	1-25	5-15
PRC's (AcH)	<5	<3	<1

**TABLA 1**

Fase líquida ligera ejemplar de plato superior de extremos Ligeros

	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
Yoduro de metilo	<10	<5	<3
Yoduro de hidrógeno	< 1	<0,5	0,001-0,5

En una realización, el decantador de plato superior 124 está dispuesto y construido para mantener un nivel de interfaz bajo para evitar un exceso de retención de yoduro de metilo. Aunque las composiciones específicas de la fase líquida pesada 134 pueden variar ampliamente, algunos ejemplos de composiciones se proporcionan a continuación en la Tabla 2.

**TABLA 2**

Fase de líquido pesado ejemplar de plato superior de extremos ligeros

	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
Agua	< 3	0,05-1	0,01-1
Acetato de metilo	0,1-25	0,5-20	0,7-15
Ácido acético	0,1-10	0,5-10	0,7-10
PRC's (AcH)	<5	<3	0,05-0,5
Yoduro de metilo	60-98	60-95	80-90
Yoduro de hidrógeno	< 1	<0,5	0,001-0,5

La densidad de la fase líquida pesada 134 puede ser de 1,3 a 2, por ejemplo, de 1,5 a 1,8, de 1,5 a 1,75 o de 1,55 a 1,7. Como se describe en la Patente estadounidense No. 6,677,480, la densidad medida en la fase líquida pesada 134 puede correlacionarse con la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. A medida que disminuye la densidad, aumenta la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. En una realización de la presente invención, la fase líquida pesada 134 se recicla al reactor y la fase líquida ligera 133 se controla para que se recicle a través de la misma bomba. Puede ser deseable reciclar una porción de la fase líquida ligera 133 que no interrumpe la bomba y mantenga una densidad de la fase líquida ligera combinada 133 y la fase líquida pesada mayor o igual a 1,3, por ejemplo, mayor o igual a 1,4, mayor o igual a 1,5, o mayor o igual a 1,7. Como se describe en la presente, una parte de la fase líquida pesada 134 puede tratarse para eliminar impurezas tales como acetaldehído.

Como se indica en las Tablas 1 y 2, la concentración de agua en la fase líquida ligera 133 es mayor que la fase líquida pesada 134 y, por lo tanto, la presente invención puede controlar la concentración de agua de la corriente lateral a través del reciclaje de la fase líquida ligera. La concentración de agua y yoduro de hidrógeno se controla en la corriente lateral 123 mediante la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera 133 al reactor 105 a través de la línea 136. La proporción de reflujo (que significa en la presente la tasa de flujo másico del reflujo dividido por el flujo másico total que sale de la parte superior de la columna 120, incluyendo tanto la fase pesada 134 que puede reciclarse completamente como la fase ligera 133) a la primera columna de la fase líquida ligera 133 a través de la línea 135 preferentemente es de 0,05 a 0,4, por ejemplo, de 0,1 a 0,35 o de 0,15 a 0,3. En una realización, para reducir la proporción de reflujo, el número de bandejas teóricas por encima de la corriente lateral y la parte superior de la primera columna puede ser mayor o igual a 5, por ejemplo, preferentemente mayor o igual a 10. En otra realización, el reciclado de la fase líquida ligera en la línea 136 de vuelta al reactor 105 es hasta o igual al 20 %, por ejemplo, hasta o igual al 10 %, de la fase líquida ligera total 133 condensada del plato superior de la columna (reflujo más reciclado). En términos de intervalos, el reciclado de la fase líquida ligera en la línea 136 puede ser de 0 a 20 %, por ejemplo, de 0,1 a 20 %, de 0,5 a 20 %, de 1 a 15 %, o de 1 a 10 %, de la fase líquida ligera total 133 condensada de la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición (reflujo más reciclado). La porción restante puede usarse como reflujo en la columna de productos finales ligeros o alimentarse a un sistema de reducción de acetaldehído. Como se muestra en la FIG. 1, el reciclaje en la línea 136 puede combinarse con el reciclaje líquido 111 y devolverse indirectamente al reactor 105. En una realización, el reciclaje en la línea 136 se puede combinar con otra corriente que se está reciclando para reciclar indirectamente al reactor 105 o se puede reciclar directamente al reactor 105. Cuando la corriente de plato superior condensada 138 de la columna de secado 125 se pone en fase para formar una fase acuosa y una fase orgánica, el reciclado en la línea 136 se puede combinar preferentemente con la fase acuosa. Alternativamente, el reciclaje en la línea 136 se puede combinar, o al menos combinar parcialmente, con la fase pesada 134 y/o la fase orgánica de la corriente de plato

superior 138.

En una realización de la presente invención, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de venteo para formar un reciclado de líquido

5 y una corriente de producto de vapor, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual al 5 % en peso, condensar la corriente de vapor de plato superior de baja ebullición y separación bifásica de la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, mantenimiento de un reciclado del 0,5 % al 20 % de la fase líquida ligera, basado en la fase ligera total 133 10 condensada de la columna de plato superior, al reactor para mantener una concentración de agua en la corriente lateral en una cantidad del 1 al 3 % en peso, y yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior o igual a 50 ppm en peso de yoduro de hidrógeno, y destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.

15 Para los fines de la presente invención, se puede utilizar una válvula de flujo (no mostrada) y/o un monitor de flujo (no mostrado) para controlar el reflujo en la línea 135 y reciclar en la línea 136. En una realización, la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral 123 puede determinarse alimentando una corriente de muestra 141 a un analizador en línea 142. En una realización, los controles para el reflujo en la línea 135 y el reciclaje en la línea 136 pueden estar en comunicación con el analizador en línea 142 que puede proporcionar información de retroalimentación para controlar la proporción de reflujo respectiva y el reciclaje al reactor. Cambiar la relación de reflujo puede afectar la cantidad de agua que se recicla al reactor. En algunas realizaciones, la cantidad puede cambiarse de modo que no haya reciclaje de la fase líquida ligera 133 al reactor. Reducir el reflujo (y aumentar el reciclaje al reactor) disminuye el contenido de agua de la corriente lateral. El aumento del reflujo aumenta la concentración de agua en la corriente lateral y disminuye el agua reciclada al reactor. El aumento de la proporción de reflujo por encima de 0,4 aumenta la concentración de agua por encima del 3 % en peso en la corriente lateral, lo que dificulta la separación en la segunda columna para eliminar el agua, el acetato de metilo y el yoduro de metilo del ácido acético. Por lo tanto, el ácido acético retirado de la columna de secado, ya sea en lo inferior o en el lado cerca del inferior, puede contener una concentración total de yoduro que es demasiado alta para una manipulación eficiente por parte de los lechos de protección.

#### Sistema de eliminación de PRC

Aunque no se muestra, una porción de la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134 puede separarse y dirigirse al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC para recuperar yoduro de metilo y acetato de metilo

35 durante el proceso de eliminación de acetaldehído. Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134 contienen cada una PRC y el proceso 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 y absorbentes de eliminación de impurezas adecuados como se describe en las patentes estadounidenses Nos. 6,143,930; 6,339,171; 7,223,883; 7,223,886; 7,855,306; 7,884,237; 8,889,904; y las Publicaciones de las patentes estadounidenses Nos. 2006/0011462. Las impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, pueden reaccionar con promotores catalíticos de yoduro para formar yoduros de alquilo, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, etc. Además, debido a que muchas impurezas se originan con acetaldehído, es deseable eliminar las impurezas carbonilo de la fase ligera líquida.

45 La porción de la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134 alimentada al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede variar del 1 % al 99 % del flujo másico de la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134, 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 porción tanto de la fase líquida ligera 133 como de la fase líquida pesada 134 se puede alimentar al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC. La porción de la fase líquida ligera 133 no alimentada al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede someterse a reflujo a la primera columna o reciclarse al reactor, como se describe en la presente. La parte de la fase líquida pesada 134 no alimentada al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC se puede reciclar al reactor. Aunque una porción de la fase líquida pesada 134 50 puede someterse a reflujo en la primera columna, es más deseable devolver la fase líquida pesada enriquecida con yoduro de metilo 134 al reactor.

55 En una realización, una porción de la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 134 se alimenta a una columna de destilación que enriquece la parte superior de la misma para tener acetaldehído y yoduro de metilo. Dependiendo de la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas, y el plato superior de la segunda columna puede estar enriquecida en acetaldehído y yoduro de metilo. El éter dimetílico, que puede formarse in situ, también puede estar presente en el plato superior. El plato superior 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 plato superior y/o reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada 134 se trata en el sistema de eliminación de PRC, puede ser deseable devolver una porción del refinado a la columna de destilación o al reactor. Además, por ejemplo, cuando la fase líquida ligera 133 se trata en el sistema de eliminación de PRC, puede ser deseable devolver una porción del

refinado a la primera columna, al decantador de plato superior o al reactor. En algunas realizaciones, el extractor se puede destilar adicionalmente para eliminar el agua, que se devuelve a la una o más etapas de extracción. Los fondos, que contienen más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida ligera 133, también se pueden reciclar al reactor 105 y/o someter a reflujo a la primera columna 120.

- 5 En una realización, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de evaporación instantánea para formar un reciclado de líquido y una corriente de producto de vapor, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual al 5 % en peso, condensar la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar un fase líquida y una fase líquida ligera, separar una porción de la fase líquida pesada para eliminar el acetaldehído u otros PRC, mantener una concentración de agua en la corriente lateral de 1 a 3 % en peso, por ejemplo, preferentemente de 1,1 a 2,5 % en peso, y una concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral en una cantidad inferior o igual a 50 ppm en peso, por ejemplo, preferentemente de 0,1 a 50 ppm en peso, controlando una tasa de reciclaje de la fase líquida ligera al reactor, y destilando la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.
- 10 En condiciones de bajo contenido de agua en el reactor, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de venteo para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, en donde el medio de reacción comprende agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso, destilar una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral, una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, y una corriente de residuo que comprende ácido acético en una cantidad mayor o igual al 95 % en peso y agua en una cantidad menor o igual al 5 % en peso,
- 15 condensando la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separando bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, separando una parte de la fase líquida pesada para eliminar acetaldehído u otros PRC, manteniendo una concentración de agua en la corriente lateral del 1 al 3 % en peso, p. ej., preferiblemente de 1,1 a 2,5 % en peso, y una concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral en una cantidad menor o igual a 50 ppm en peso, por ejemplo, preferiblemente de 0,1 a 50 ppm en peso, controlando una tasa de reciclaje de la fase líquida ligera al reactor, y destilando la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.
- 20 En condiciones de bajo contenido de agua en el reactor, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de venteo para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, en donde el medio de reacción comprende agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso, destilar una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral, una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, y una corriente de residuo que comprende ácido acético en una cantidad mayor o igual al 95 % en peso y agua en una cantidad menor o igual al 5 % en peso,
- 25 condensando la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separando bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, separando una parte de la fase líquida pesada para eliminar acetaldehído u otros PRC, manteniendo una concentración de agua en la corriente lateral del 1 al 3 % en peso, p. ej., preferiblemente de 1,1 a 2,5 % en peso, y una concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral en una cantidad menor o igual a 50 ppm en peso, por ejemplo, preferiblemente de 0,1 a 50 ppm en peso, controlando una tasa de reciclaje de la fase líquida ligera al reactor, y destilando la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.
- 30 En condiciones de bajo contenido de agua en el reactor, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de venteo para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, en donde el medio de reacción comprende agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso, destilar una porción de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral, una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, y una corriente de residuo que comprende ácido acético en una cantidad mayor o igual al 95 % en peso y agua en una cantidad menor o igual al 5 % en peso,
- 35 condensando la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separando bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, separando una parte de la fase líquida pesada para eliminar acetaldehído u otros PRC, manteniendo una concentración de agua en la corriente lateral del 1 al 3 % en peso, p. ej., preferiblemente de 1,1 a 2,5 % en peso, y una concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral en una cantidad menor o igual a 50 ppm en peso, por ejemplo, preferiblemente de 0,1 a 50 ppm en peso, controlando una tasa de reciclaje de la fase líquida ligera al reactor, y destilando la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.

### Segunda columna

- 35 El ácido acético eliminado a través de la corriente lateral 123 preferentemente se somete a purificación adicional, tal como en una segunda columna 125, también denominada columna de secado, y separa la corriente lateral 123 para formar una corriente acuosa de plato superior 126 compuesta principalmente de agua y una corriente de producto 127 compuesta principalmente de ácido acético. El agua de la corriente lateral se concentra en la corriente acuosa de plato superior y el plato superior acuoso comprende más de o igual al 90 % del agua en la corriente lateral alimentada a la segunda columna, por ejemplo, más de o igual al 95 %, más de o igual al 97 %, más de o igual al 99 %. La corriente acuosa de plato superior 126 puede comprender agua en una cantidad de 50 a 75 % en peso. En realizaciones, la corriente acuosa de plato superior puede comprender agua en una cantidad menor o igual al 75 % en peso, por ejemplo, menor o igual al 70 % en peso, menor o igual al 65 % en peso. El acetato de metilo y el yoduro de metilo también se eliminan de la corriente lateral y se concentran en la corriente de plato superior. La corriente de producto 127 preferiblemente comprende o consiste esencialmente en ácido acético y puede retirarse en la parte inferior de la segunda columna 125 o una corriente lateral cerca del fondo. Cuando se retira como una corriente lateral cerca del fondo, la corriente lateral puede ser una corriente líquida o de vapor. En realizaciones preferidas, la corriente de producto 127 comprende ácido acético en una cantidad mayor o igual al 90 % en peso, por ejemplo, mayor o igual al 95 % en peso o mayor o igual al 98 % en peso. La corriente de producto 127 puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, pasando a través de una resina de intercambio iónico, antes de almacenarse o transportarse para uso comercial.
- 40 De manera similar, la corriente acuosa de plato superior 126 de la segunda columna 125 contiene un componente de reacción, tal como yoduro de metilo, acetato de metilo y agua, y es preferible retener estos componentes de reacción dentro del proceso. La corriente acuosa de plato superior 126 se condensa mediante un intercambiador de calor en la corriente 138, que se recicla al reactor 105 y/o a la segunda columna 125 sometida a reflujo. Un componente de gas de escape se puede ventilar a través de la línea 137 desde la corriente de vapor de plato superior condensada de bajo punto de ebullición 126. De manera similar a la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición condensada de la primera columna 120, la corriente de plato superior condensada 138 también se puede separar para formar una fase acuosa y una fase orgánica, y estas fases se pueden reciclar o someter a reflujo según sea necesario para mantener las concentraciones en el medio de reacción.
- 45 En una realización, la concentración de agua de la corriente lateral se controla para equilibrar el agua tanto en la primera como en la segunda columna. Cuando se usa menos de o igual a 14 % en peso en el medio de reacción, más preferiblemente, menos de o igual a 4,1 % en peso puede no haber suficiente agua en la segunda columna
- 50
- 55
- 60
- 65

para operar de manera estable la columna. Aunque puede ser posible reducir la concentración de agua en la corriente lateral a menos de o igual a 1 % en peso, esto daría como resultado un desequilibrio en la segunda columna que puede hacer que la recuperación de ácido acético se vuelva más difícil y dé como resultado un producto fuera de especificaciones. Además, al tener agua en la corriente lateral, la segunda columna puede

5 eliminar esa agua en el plato superior acuoso. La proporción de reciclaje entre la fase líquida ligera de la primera columna y la parte superior acuosa de la segunda columna ayuda a mantener las concentraciones de agua deseables en el reactor mientras se mantienen operaciones estables en la primera y segunda columnas de destilación. En una realización, la proporción de reciclaje del flujo másico de la fase líquida ligera reciclada al reactor al flujo másico del plato superior acuoso al reactor es menor o igual a 2, por ejemplo, menor o igual a 1,8, menor o igual a 1,5, menor o igual a 1, menor o igual a 0,7, menor o igual a 0,5, menor o igual a 0,35, menor o igual a 0,25 y/o la proporción de reciclaje del flujo másico de la fase líquida ligera reciclada al reactor al flujo másico del plato superior acuoso al reactor es mayor o igual a 0, por ejemplo, mayor o igual a 0,05, mayor o igual a 0,1, mayor o igual a 0,15, o mayor o igual a 0,2. En una realización, la proporción de reciclaje del flujo másico de la fase líquida ligera reciclada al reactor al flujo másico del plato superior acuoso al reactor es de 0 a 2, por ejemplo, de 0 a 1,5, de 0 a 1,3, de 0 a 1, de 0 a 0,9 de 0 a 0,7, de 0 a 0,5, de 0 a 0,35 o de 0 a 0,25. Por lo tanto, en una realización, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de viento para formar un reciclado líquido y una corriente de producto de vapor, destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una primera corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición, en donde la corriente lateral comprende agua en una cantidad de 1 a 3 % en peso, condensar el primera corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado y una segunda corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición, condensar la segunda corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición para obtener una corriente de reciclaje acuosa, que comprende agua en una cantidad menor o igual al 75 % en peso, y reciclar la segunda corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición al reactor, en donde la proporción de reciclaje del flujo másico del líquido ligero fase reciclada al reactor al flujo másico de la corriente de reciclaje acuosa al reactor es menor o igual a 2, por ejemplo, de 0 a 2.

30 Para recuperar líquidos residuales de las corrientes de ventilación, en particular las líneas 106, 132 y 137, estas líneas se pueden alimentar a un depurador que funciona con metanol enfriado y/o ácido acético para eliminar el acetato de metilo y el yoduro de metilo. Un depurador adecuado se describe en la patente estadounidense No. 8,318,977.

35 Las columnas de destilación de la presente invención pueden ser una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de placa, una columna de relleno y otras. Las columnas de placa pueden incluir una columna de placa perforada, una columna de tapa de burbuja, una columna de bandeja Kittel, una bandeja de uniflujo o una columna de bandeja ondulada. Para una columna de placas, el número teórico de placas no está particularmente limitado y, dependiendo de la especie del componente a separar, puede incluir hasta 80 placas, 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 de burbujeo y columna de placas perforadas, así como una combinación de columna de placas perforadas y una columna de relleno.

45 La temperatura y presión de destilación en el sistema de destilación se pueden seleccionar adecuadamente dependiendo de la condición tal como la especie del ácido carboxílico objetivo y la especie de la columna de destilación, o el objetivo de eliminación seleccionado de la impureza de punto de ebullición más bajo y la impureza de punto de ebullición más alto de acuerdo con la composición de la corriente de alimentación. Por ejemplo, en un caso en el que la purificación de ácido acético se lleva 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 0,02 a 0,7 MPa, y más preferentemente de 0,05 a 0,5 MPa en términos de presión manométrica. Además, la temperatura de destilación para la columna de destilación, es decir, 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, y más preferentemente de 100 a 160 °C.

55 El material de cada miembro o unidad asociada con el sistema de destilación, incluidas las columnas, válvulas, condensadores, receptores, bombas, hervidores e internos, y varias líneas, cada una de las cuales se comunica con el sistema de destilación, puede estar hecha de materiales adecuados tales como vidrio, metal, cerámica o combinaciones de los mismos, y no se limita particularmente a uno específico. De acuerdo con la presente invención, el material del sistema de destilación anterior y varias líneas son un metal de transición o una aleación a base de metal de transición tal como aleación de hierro, por ejemplo, un acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, circonio o aleación de circonio de este, titanio o aleación de titanio de este, 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 adecuadas incluyen aquellas que contienen níquel como componente principal y uno o más de cromo, hierro, cobalto,

molibdeno, tungsteno, manganeso y otros, por ejemplo, HASTELLOY™ e INCONEL™. Los metales resistentes a la corrosión pueden ser particularmente adecuados como materiales para el sistema de destilación y varias líneas.

#### Lecho protector

- 5 Las corrientes de ácido carboxílico, por ejemplo, corrientes de ácido acético, que están contaminadas con haluros y/o metales de corrosión pueden ponerse en contacto con una composición de resina de intercambio iónico en una amplia gama de condiciones operativas. Preferentemente, la composición de resina de intercambio iónico se proporciona en un lecho protector. El uso de lechos protectores para purificar corrientes de ácido carboxílico contaminadas está bien documentado en la técnica, por ejemplo, las patentes estadounidenses Nos. 4,615,806; 5,653,853; 5,731,252; y 6,225,498. Generalmente, una corriente de ácido carboxílico líquido contaminado se pone en contacto con una composición de resina de intercambio iónico, que se dispone preferiblemente en el lecho protector. Los contaminantes de haluro, por ejemplo, contaminantes de yoduro, reaccionan con el metal para formar yoduros metálicos. En algunas realizaciones, los restos de hidrocarburo, por ejemplo, grupos metilo, que pueden estar asociados con el yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso del ácido acético contaminado con yoduro de metilo, se produciría acetato de metilo como subproducto de la eliminación del yoduro. La formación de este producto de esterificación típicamente no tiene un efecto perjudicial sobre la corriente de ácido carboxílico tratada.
- 10 20 En una realización, la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico intercambiada con metal y puede comprender al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio. En una realización, al menos 1 % de los sitios de intercambio de ácido fuerte de dicha resina intercambiada con metal están ocupados por plata. En otra realización, al menos 1 % de los sitios de intercambio de ácido fuerte de dicha resina intercambiada con metal están ocupados por mercurio. El proceso puede comprender además tratar el producto de ácido acético purificado con una resina de intercambio catiónico para recuperar cualquier cantidad de plata, mercurio, paladio o rodio.
- 15 25 30 35 40 45 50 55 60 65 La presión durante el paso de contacto está limitada solo por la resistencia física de la resina. En una realización, el contacto se lleva a cabo a presiones que varían de 0,1 MPa a 1 MPa, por ejemplo, de 0,1 MPa a 0,8 MPa o de 0,1 MPa a 0,5 MPa. Sin embargo, por conveniencia, tanto la presión como la temperatura se pueden establecer preferiblemente de modo que la corriente de ácido carboxílico contaminada se procese como un líquido. Por lo tanto, por ejemplo, cuando se opera a presión atmosférica, que generalmente se prefiere en función de consideraciones económicas, la temperatura puede variar de 17 °C (el punto de congelación del ácido acético) a 118 °C (el punto de ebullición del ácido acético). Está dentro del alcance de los expertos en la técnica determinar intervalos análogos para corrientes de productos que comprenden otros compuestos de ácido carboxílico. La temperatura del paso de contacto preferentemente se mantiene relativamente 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 (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 3 átomos de carbono, permanecen líquidos a estas temperaturas. Por lo tanto, la temperatura durante el contacto debe mantenerse por debajo de la temperatura de degradación de la resina utilizada. En algunas realizaciones, la temperatura de operación se mantiene por debajo del límite de temperatura de la resina, consistente con la operación en fase líquida y la cinética deseada para la eliminación de haluros.
- 40 45 50 55 60 65 La configuración del lecho de protección dentro de un tren de purificación de ácido acético puede variar ampliamente. Por ejemplo, el lecho de protección puede configurarse después de una columna de secado. Adicional o alternativamente, el protector puede configurarse después de una columna de eliminación de extremos pesados o columna de acabado. Preferentemente, el lecho protector está configurado en una posición en la que la corriente de producto de ácido acético a temperatura es baja, por ejemplo, menor o igual a 120 °C o menor o igual a 100 °C. Aparte de las ventajas discutidas anteriormente, la operación a temperatura más baja proporciona menos corrosión en comparación con la operación a temperatura más alta. El funcionamiento a temperatura más baja proporciona una menor formación de contaminantes metálicos de corrosión, lo que, como se discutió anteriormente, puede disminuir la vida útil general de la resina. Además, debido a que las temperaturas de funcionamiento más bajas dan como resultado menos corrosión, los recipientes ventajosamente no necesitan estar hechos de metales costosos resistentes a la corrosión, y se pueden usar metales de menor calidad, por ejemplo, acero inoxidable estándar.
- 65 En una realización, la tasa de flujo a través del lecho protector varía de 0,1 volúmenes de lecho por hora ("BV/h") a 50 BV/h, por ejemplo, 1 BV/h a 20 BV/h o de 6 BV/h a 10 BV/h. Un volumen de lecho de medio orgánico es un volumen del medio igual al volumen ocupado por el lecho de resina. Un caudal de 1 BV/h significa que una cantidad de líquido orgánico igual al volumen ocupado por el lecho de resina pasa a través del lecho de resina en un período de tiempo de una hora.
- 65 Para evitar agotar la resina con un producto de ácido acético purificado que tiene una concentración alta de yoduro

total, en una realización, el producto de ácido acético purificado en la corriente de fondo 127 se pone en contacto con un lecho protector cuando la concentración total de yoduro del producto de ácido acético purificado es menor o igual a 5 ppm en peso, por ejemplo, preferentemente menor o igual a 1 ppm en peso. La concentración total de yoduro incluye yoduros tanto de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub> orgánicos como de fuentes inorgánicas, como el yoduro de hidrógeno. Se obtiene una composición de ácido acético purificado como resultado del tratamiento del lecho protector. La composición de ácido acético purificado, en una realización, comprende menos de o igual a 100 wppb de yoduros, por ejemplo, menos de o igual a 90 wppb, menos de o igual a 50 wppb, o menos de o igual a 25 wppb. En una realización, la composición de ácido acético purificado comprende menos de o igual a 1000 wppb de metales de corrosión, por ejemplo, menos de o igual a 750 wppb, menos de o igual a 500 wppb, o menos de o igual a 250 wppb. Para los fines de la presente invención, los metales de corrosión incluyen metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, hierro, cromo, molibdeno y combinaciones de estos. En términos de intervalos, la composición de ácido acético purificado puede comprender de 0 a 100 wppb de yoduros, por ejemplo, de 1 a 50 wppb, y/o de 0 a 1000 wppb de metales de corrosión, por ejemplo, de 1 a 500 wppb. En otras realizaciones, el lecho protector elimina al menos 25 % en peso de los yoduros del producto de ácido acético bruto, por ejemplo, al menos 50 % en peso o al menos 75 % en peso. En una realización, el lecho protector elimina al menos 25 % en peso de los metales de corrosión del producto de ácido acético bruto, por ejemplo, al menos 50 % en peso o al menos 75 % en peso.

En otra realización, la corriente de producto se puede poner en contacto con un intercambiador catiónico para eliminar los compuestos de litio. El intercambiador catiónico en forma ácida comprende una resina de resina macrorreticular, macroporosa o mesoporosa de intercambio catiónico de ácido fuerte. Sin limitarse a la teoría, la alimentación de una corriente de producto a un intercambio iónico comprende compuestos de litio en una cantidad mayor o igual a 10 ppm en peso, lo que da como resultado el desplazamiento de metales en el producto tratado. Ventajosamente, esto se puede superar mediante el uso de un intercambiador catiónico aguas arriba de la resina de intercambio iónico. Después de ponerse en contacto con el intercambiador catiónico, la corriente de producto puede tener una concentración de iones de litio menor o igual a 50 partes en peso por billón (wppb), por ejemplo, menor o igual a 10 wppb, o menor o igual a 5 wppb.

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

### Ejemplos

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

#### Ejemplo Comparativo 1 - Sin reciclaje de fase ligera

Un ejemplo típico de la concentración de HI en la corriente lateral se determinó titulando 0,2 g de muestra de corriente lateral con solución de acetato de litio 0,01 M en 50 ml de acetona. Se utilizó un electrodo de pH con Metrohm 716 DMS Titriño para determinar el punto final en el modo de titulación de punto de equivalencia dinámica. La concentración de HI en % en peso se calculó en función del consumo de titulante de acetato de litio como se ilustra en la siguiente ecuación.

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

Se probó una composición de corriente lateral de muestra que tenía alrededor de 1,9 % en peso de agua, alrededor de 2,8 % en peso de yoduro de metilo y alrededor de 2,5 % en peso de acetato de metilo, usando este método de titulación HI. Las concentraciones de HI variaron de 50 ppm en peso a 300 ppm en peso. Ninguna porción de la fase ligera de los extremos ligeros superiores se recicla al reactor. Sin reciclaje de fase ligera, las concentraciones de HI tienden a ser más altas.

#### Ejemplo 1 - Reciclaje de fase ligera

Una porción de la fase ligera de los extremos ligeros superiores se recicla directamente al reactor para reducir el contenido de agua en la corriente lateral. La corriente lateral comprende alrededor de 1,5 % en peso de agua, alrededor de 3,6 % en peso de acetato de metilo, alrededor de 2,1 % en peso de yoduro de metilo, con menos de o igual a 25 ppm en peso de HI, y el resto comprende ácido acético, acetato de metilo y yoduro de metilo. Las concentraciones de HI fueron demasiado bajas para medirlas directamente con la titulación. Hay otros cationes presentes que dificultan la medición directa de HI. La medida del yoduro inorgánico total, es decir, el HI máximo posible total, se realiza directamente. Estos otros yoduros inorgánicos pueden incluir yoduro de litio, así como yoduro metálico de corrosión.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir ácido acético que comprende:

- 5        separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de venteo para formar una corriente de producto de reciclaje líquido y vapor;
- 10      destilar la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición;
- 15      condensar la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera;
- 20      medir la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral;
- 25      controlar la tasa de reciclaje de la fase líquida ligera al reactor en respuesta al yoduro de hidrógeno medido para mantener la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral de menos de o igual a 50 wppm; y
- 30      destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético purificado.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la concentración de yoduro de hidrógeno en la corriente lateral se mide mediante titulación potenciométrica usando acetato de litio como titulante.

20      3. El proceso de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el medio de reacción comprende acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 30% en peso, un catalizador metálico en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso, sal de yoduro en una cantidad de 1 a 25 % en peso y yoduro de metilo en una cantidad de 1 a 25 % en peso.

25      4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde una porción de la fase líquida pesada se trata para eliminar al menos un compuesto reductor de permanganato seleccionado del grupo que consiste en acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y productos de condensación aldólica de los mismos.

30      5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la corriente lateral comprende uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> en una concentración de 0,1 a 6 % en peso y la corriente lateral comprende además acetato de metilo en una concentración de 0,1 a 6 % en peso.

35      6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la corriente lateral comprende cada uno del uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y el acetato de metilo en una cantidad ±0,9 % en peso de la concentración de agua en la corriente lateral.

40      7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la primera columna se opera con una proporción de reflujo de 0,05 a 0,4.

45      8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además someter a reflujo la fase líquida pesada, la fase líquida ligera o una mezcla de las mismas a la primera columna.

45      9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la fase líquida ligera comprende agua en una cantidad de 40 a 80 % en peso, donde la fase líquida pesada comprende agua en una cantidad menor o igual a 1 % en peso.

50      10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde una parte superior acuosa se retira de la segunda columna, y donde la parte superior acuosa comprende más de o igual al 90 % del agua en la corriente lateral alimentada a la segunda columna.

55      11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende además reciclar la parte superior acuosa, o una porción condensada de la misma, al reactor, en donde una proporción de reciclado del flujo másico de la fase líquida ligera reciclada al reactor al flujo másico del plato superior acuoso al reactor es menor o igual a 2.

55      12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende además poner en contacto el producto de ácido acético purificado con un lecho protector cuando la concentración total de yoduro del producto de ácido acético purificado es menor o igual a 5 ppm en peso.

60      13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde el reciclado de la fase líquida ligera es de 0 a 20 % de la fase ligera total condensada de la corriente de vapor de plato superior de bajo punto de ebullición.

65      14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende además controlar una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción a menos de o igual a 750 ppm en peso, y en donde el producto de ácido acético comprende menos de 250 ppm en peso de ácido propiónico sin eliminar directamente el ácido propiónico del producto de ácido acético, en donde

el yoduro de etilo en el medio de reacción y el ácido propiónico en el producto de ácido acético están presentes en una proporción en peso de 3:1 a 1:2; o acetaldehído y yoduro de etilo están presentes en el medio de reacción en una relación en peso de 2:1 a 20:1.

5

15. El proceso para producir ácido acético de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la corriente lateral comprende agua en una cantidad de 1 a 3 % en peso, y uno o más yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> en una cantidad de 0,1 a 6 % en peso.

## DIBUJOS

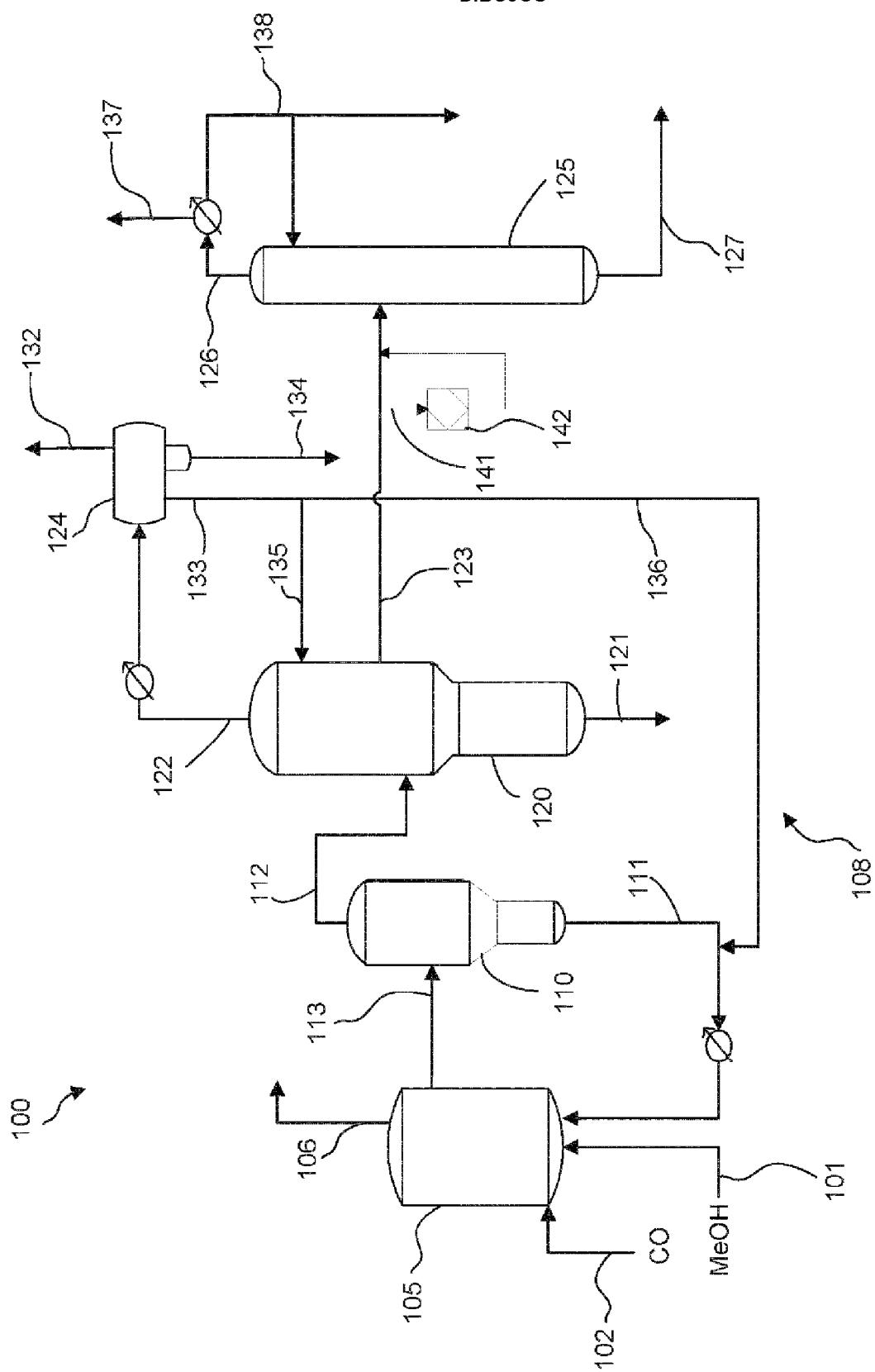


FIG. 1