

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 013**

51 Int. Cl.:

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 51/487 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2015 PCT/US2015/060536**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16077672**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2015 E 15804252 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2020 EP 3218105**

54 Título: **Procesos para mejorar el rendimiento del ácido acético mediante la eliminación de hierro**

30 Prioridad:

14.11.2014 US 201462080024 P

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

14.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LIU, YAW-HWA y
SCATES, MARK O.**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 833 013 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

Procesos para mejorar el rendimiento del ácido acético mediante la eliminación de hierro

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a los procesos para producir ácido acético y, en particular, a los procesos para mejorar el rendimiento del ácido acético a partir de una reacción de carbonilación mediante la eliminación de hierro del medio de la reacción de carbonilación.

10

Antecedentes de la invención

Entre los procesos empleados actualmente para sintetizar el ácido acético, uno de los más útiles comercialmente es la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono como se enseña en la Patente de Estados Unidos núm. 3,769,329. El catalizador de carbonilación contiene rodio, ya sea disuelto o disperso de cualquier otra manera en un medio de reacción líquido o soportado sobre un sólido inerte, junto con un promotor del catalizador que contiene halógeno, como se ejemplifica con el yoduro de metilo. El rodio puede introducirse en el sistema de la reacción en cualquiera de muchas formas. Igualmente, debido a que la naturaleza del promotor de haluro no es crítica generalmente, puede usarse un gran número de promotores adecuados, la mayoría de los cuales son yoduros orgánicos. De manera más típica y útil, la reacción se lleva a cabo mediante el burbujeo continuamente de gas monóxido de carbono a través de un medio de reacción líquido en el que se disuelve el catalizador.

15

20

25

30

35

En el funcionamiento del proceso para la carbonilación de metanol a ácido acético de manera continua, una solución que contiene el complejo catalítico soluble se separa del efluente del reactor y se recicla al reactor. Sin embargo, con el funcionamiento durante períodos de tiempo prolongados, los productos de corrosión se disuelven de los recipientes de la corriente metalúrgica, por ejemplo, hierro, níquel, molibdeno, cromo y similares, y se acumulan en la corriente de reciclaje del catalizador. Se sabe que tales metales de corrosión, si están presentes en las cantidades suficientes, interfieren con la reacción de carbonilación o aceleran reacciones competitivas tales como la reacción de desplazamiento de agua-gas (formación de dióxido de carbono e hidrógeno) y la formación de metano. Por tanto, la presencia de estos contaminantes de metales de corrosión tiene un efecto adverso sobre el proceso, en particular, una pérdida consecuente en la productividad del monóxido de carbono. Además, los metales de corrosión pueden reaccionar con el yodo iónico, lo que hace que este componente del sistema catalítico no esté disponible para la reacción con el rodio y provocar inestabilidad en el sistema catalítico. En vista del alto coste del catalizador que contiene rodio, la sustitución del catalizador gastado puede efectuarse sólo a un coste prohibitivo.

40

La patente de Estados Unidos núm. 8,242,040 enseña un proceso para la eliminación de contaminantes de metales de corrosión de una solución catalizadora de la carbonilación que comprende un catalizador de carbonilación de iridio y/o rodio, un metal alcalino y/o alcalinotérreo y contaminantes de metales de corrosión. La solución catalizadora se pone en contacto con una resina de intercambio catiónico que tiene sus sitios activos parcialmente cargados con una cantidad suficiente de metal alcalino y/o alcalinotérreo para mantener la concentración de dicho metal alcalino y/o alcalinotérreo en la solución catalizadora. Se recupera entonces la solución catalizadora con un contenido reducido de contaminantes de metales de corrosión.

45

La patente de Estados Unidos núm. 5,466,876 enseña que los contaminantes de metales de corrosión se eliminan de una composición líquida que comprende un ácido carboxílico y/o un anhídrido del mismo, un catalizador de carbonilación de rodio y un copromotor del catalizador de carbonilación mediante el uso de una resina quelante selectiva para la eliminación de los metales de corrosión en lugar del catalizador de carbonilación y el copromotor. También se describen métodos adicionales para eliminar los contaminantes de metales de corrosión en la Patente de Estados Unidos núm. 4,985,383 y la patente de Estados Unidos núm. 5,124,290.

50

La patente de Estados Unidos núm. 4,894,477 enseña el uso de una resina de intercambio catiónico en forma de litio para eliminar productos de metálicos corrosión de una solución catalizadora de carbonilación que contiene un componente de rodio y un componente de litio. El proceso descrito en la patente de Estados Unidos núm. '477 es particularmente aplicable a aquellos procesos que son útiles para la carbonilación de metanol a ácido acético en condiciones de poca agua, tales como las establecidas en la Patente de Estados Unidos núm. 5,001,259. La patente de Estados Unidos núm. '477 enseña además que si bien las condiciones de poca agua mejoran el proceso de purificación/producción de ácido acético, a medida que las concentraciones de litio en el reactor de carbonilación de las condiciones de poca agua aumentan para aumentar la estabilidad del rodio y a medida que los niveles de agua en el sistema de reacción disminuyen, la capacidad del proceso de eliminación de metales de corrosión por intercambio iónico disminuye por ciclo.

55

60

65

De manera similar, la Patente de Estados Unidos núm. 5,731,252 enseña un proceso para tratar soluciones catalizadoras de carbonilación con bajo contenido de agua que contienen un componente de rodio y un componente de metal alcalino para eliminar los productos metálicos de corrosión. El proceso comprende poner en contacto la solución catalizadora con una resina de intercambio iónico, preferentemente en forma de litio, y una cantidad suficiente

de agua para disminuir la concentración de iones de metales alcalinos para optimizar la eliminación de los productos de metales de corrosión.

5 El documento EP 0 384 652 describe que los metales del Grupo VI b tienen un efecto positivo sobre la producción de ácido acético catalizada por el rodio. En consecuencia, se recomienda la eliminación selectiva de Fe y Ni mediante el uso de resinas de intercambio iónico selectivas, electrodiálisis, precipitación selectiva y similares.

10 Aunque los procesos descritos anteriormente han tenido éxito en la eliminación general de algunos metales de la corrosión mediante el uso de una resina de intercambio iónico, existe la necesidad de mejorar el rendimiento de ácido acético al fijar un umbral de hierro y eliminar el hierro cuando está por encima del umbral.
Resumen de la invención

15 Esta invención está dirigida a un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetilico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, en donde el catalizador de rodio está presente en el medio de reacción en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio; separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético; reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una parte de la corriente menos volátil y en donde la corriente líquida comprende hierro; 20 establecer un valor umbral de hierro para la porción del medio de reacción, en donde el valor umbral de la concentración de hierro es un valor seleccionado dentro del intervalo de 500 ppm en peso a 1200 ppm en peso; determinar un contenido de hierro en la porción del medio de reacción; eliminar al menos una porción del hierro de la corriente líquida poniendo en contacto una porción de la corriente líquida con una resina de intercambio catiónico cuando el contenido de hierro

25 excede el valor umbral; y mantener una concentración de hierro en el medio de reacción de 100 a 500 ppm en peso. Además, al menos el 5 % del hierro puede eliminarse del reciclaje del líquido. La concentración de hierro en ppm en peso se mantiene preferentemente menor que la concentración del catalizador de rodio en ppm en peso. En una modalidad, el proceso comprende además mantener al menos el 85 % del rodio necesario para que el rendimiento espacio-tiempo efectivo logre el 100 % del STY máximo. En una modalidad, la corriente menos volátil comprende el ácido acético en una cantidad de 60 a 90 % en peso, catalizador de rodio en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso en forma de rodio, metales de corrosión en una cantidad total de 10 a 2500 ppm en peso, yoduro de litio en una cantidad del 5 al 20 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 1 al 25 % en peso (por ejemplo, del 1 al 5 % en peso), acetato de metilo en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso, y agua en una cantidad de 0,1 a 8 % en peso. En una 35 modalidad, el material del reactor y/o evaporador, y los respectivos accesorios asociados y varias líneas, comprende un metal de transición o una aleación basada en un metal de transición. En una modalidad, el proceso comprende además separar la corriente de vapor de producto que comprende el ácido acético en un tren de purificación primaria para obtener un producto de ácido acético y una o más corrientes de reciclaje. La corriente líquida puede comprender una porción de una o más corrientes de reciclaje. Además, al menos una de las una o más corrientes de reciclaje 40 comprende hierro. En una modalidad, el proceso comprende además dirigir al menos una corriente a un sistema de eliminación de compuesto reductor de permanganato para obtener una corriente enriquecida en acetaldehído. El medio de reacción puede comprender acetaldehído en una cantidad no superior a 1500 ppm en peso. De acuerdo con la invención, el hierro se elimina de la corriente líquida al poner en contacto una porción de la corriente líquida con una resina de intercambio catiónico.

45 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se comprenderá mejor a la vista de las figuras no limitantes adjuntas, en las que:

50 La Figura 1 ilustra un esquema de carbonilación ilustrativo;

La Figura 2 ilustra la concentración total de los metales de corrosión frente a la concentración de acetaldehído;

55 La Figura 3 ilustra la concentración de hierro frente a la concentración de acetaldehído;

La Figura 4 ilustra el rendimiento espacio-tiempo observado dividido por el rendimiento espacio-tiempo modelado (x 100) frente a la concentración de hierro;

60 La Figura 5 ilustra el efecto de la concentración de hierro sobre la ineficacia del dióxido de carbono;

La Figura 6 ilustra el efecto de la concentración de hierro sobre la ineficiencia del metano;

65 La Figura 7 ilustra el cambio en por ciento en el rendimiento espacio-tiempo para el ácido acético frente a la concentración de hierro; y

La Figura 8 ilustra el cambio en el rendimiento espacio-tiempo para el metanol como porcentaje del rendimiento espacio-tiempo del ácido acético frente a la concentración de hierro.

Descripción detallada de la invención

5 Para comenzar, se debe señalar que en el desarrollo de cualquier modalidad real, deben tomarse numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos del desarrollador, tales como el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y con los negocios, las que variarán de una implementación a otra. Además, los procesos descritos en la presente descripción también pueden comprender
10 componentes distintos de los citados o mencionados específicamente, como es evidente para alguien que tenga una experiencia promedio o tenga habilidades razonables en la técnica.

En el resumen y esta descripción detallada, cada valor numérico debe leerse una vez como modificado por el término "aproximadamente" (a menos que ya esté modificado expresamente), y después se debe leer de nuevo como no tan
15 modificado a menos que se indique de otra forma. Además, en el resumen y esta descripción detallada, se debe entender que un intervalo de concentración listado o descrito como útil, adecuado, o similares, pretende que todas y cada una de las concentraciones dentro del intervalo, que incluye los puntos extremos, se debe considerar que han sido declaradas. Por ejemplo, un intervalo "de 1 a 10" se leerá como que indica todos y cada número posible a lo largo de la continuidad entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10. Por tanto, incluso si los puntos de datos
20 específicos dentro del intervalo, o incluso sin ningún punto de datos dentro del intervalo, se identifican explícitamente o se refieren a sólo unos pocos puntos de datos, se debe entender que los inventores aprecian y entienden que se debe considerar que todos y cualquiera de los puntos de datos dentro del intervalo se ha especificado, y que los inventores poseían el conocimiento de todo el intervalo y todos los puntos dentro del intervalo.

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

Como se usa en la especificación y en las reivindicaciones, "cerca" es inclusivo de "en". El término "y/o" se refiere tanto al caso inclusivo "y" como al caso exclusivo "o", y se usa en la presente descripción por brevedad. Por ejemplo,
30 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 por ciento en peso (% en peso), basado en el peso total de la corriente o composición particular presente, a menos que se indique de cualquier otra manera. La temperatura ambiente es de
35 25 °C y la presión atmosférica es de 101,325 kPa a menos que se indique de cualquier otra manera.

Para los propósitos en la presente descripción: el ácido acético puede abreviarse como "AcOH";

40 el acetaldehído puede abreviarse como "AcH";

el acetato de metilo puede abreviarse "MeAc";

el metanol puede abreviarse como "MeOH";

45 el yoduro de metilo puede abreviarse como "MeI";

el yoduro de hidrógeno puede abreviarse como "HI";

50 el monóxido de carbono puede abreviarse "CO"; y

el éter dimetílico puede abreviarse "DME".

El 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 de
55 cualquier otra manera, los dos se denominan indistintamente. A menos que se especifique de cualquier otra manera, la concentración de HI se determina mediante la valoración ácido-base mediante el uso de un punto final potenciométrico. En particular, la concentración de HI se determina mediante valoración con una solución estándar de acetato de litio hasta un punto final potenciométrico. Debe entenderse que, para los fines en la presente descripción, la concentración de HI no se determina al restar una concentración de yoduro que se supone que está asociada con
60 una medición de metales de corrosión u otros cationes distintos de H⁺ del yoduro iónico total presente en una muestra.

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

65 Este método de sustracción es un método poco confiable e impreciso para determinar concentraciones de HI relativamente más bajas (es decir, menos de aproximadamente 5 por ciento en peso) debido al hecho de que asume

5 todos los cationes que no son H⁺ (como los cationes de Fe, Ni, Cr, Mo) están asociados con el anión yoduro exclusivamente. En realidad, una porción significativa de los cationes metálicos en este proceso puede asociarse con el anión acetato. Adicionalmente, muchos de estos cationes metálicos tienen múltiples estados de valencia, lo que añade aún más falta de confiabilidad a la suposición sobre la cantidad de anión yoduro que podría estar asociado con estos metales. En última instancia, este método da lugar a una determinación poco fiable de la concentración de HI real, especialmente en vista de la capacidad de realizar una titulación simple directamente representativa de la concentración de HI.

10 Para los propósitos en la presente descripción, una "sobrecarga" o "destilado" de una columna de destilación se refiere a al menos una de las fracciones condensables de punto de ebullición más bajo que sale en o cerca de la parte superior (por ejemplo, próxima a la parte superior), de la columna de destilación, y/o la forma condensada de esa corriente o composición. Obviamente, todas las fracciones son finalmente condensables, sin embargo, para los propósitos en la presente descripción, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el proceso, como comprenderá fácilmente un experto en la técnica. Los ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir nitrógeno, hidrógeno y similares. Igualmente, puede tomarse una corriente superior justo más abajo de la salida más alta de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción de punto de ebullición más baja es una corriente no condensable o representa una corriente de minimis, como comprenderá fácilmente una persona razonable experta en la técnica.

20 La "parte inferior" o "residuo" de una columna de destilación se refieren a una o más de las fracciones de punto de ebullición más alto que salen en o cerca de la parte inferior de la columna de destilación, también denominado en la presente descripción como que fluye desde el sumidero de la parte inferior de la columna. Debe entenderse que puede tomarse un residuo justo encima de la salida de la parte inferior de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción de la parte inferior producida por la columna es una sal, un alquitrán inutilizable, un producto de desecho sólido o una corriente de minimis como lo comprendería fácilmente una persona razonable experta en la técnica.

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

35 Se entenderá que el término "pasajes", "flujo regulable", "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, rendijas, desagües, y similares, que están dispuestos a través y/o que proporcionan una ruta para que el líquido y/o el vapor se muevan desde un lado del componente interno al otro lado del componente interno. Ejemplos de pasajes dispuestos a través de una estructura tal como un distribuidor de líquido de una columna de destilación incluyen orificios de drenaje, tubos de drenaje, ranuras de drenaje y similares, que permiten que un líquido fluya a través de la estructura de un lado a otro.

45 El tiempo de residencia promedio se define como la suma total de todo el volumen de líquido retenido para una fase determinada dentro de una zona de destilación dividido por el régimen de flujo promedio de esa fase a través de la zona de destilación. El volumen de retención para una fase determinada puede incluir el volumen de líquido contenido en los diversos componentes internos de la columna, que incluye los colectores, los distribuidores y similares, así como también el líquido contenido en las bandejas, dentro de los tubos descendentes y/o dentro de las secciones del echo empaquetado estructurado o aleatorio.

50 **Rendimiento espacio-tiempo efectivo (STY) del catalizador de rodio**

55 La presente invención se refiere a procesos para producir ácido acético al mantener el contenido de metales de corrosión, tales como hierro, níquel, cromo o molibdeno, para reducir el efecto adverso sobre un STY efectivo del catalizador de rodio. Aunque operar la reacción en un equipo que es resistente a la corrosión y reducir los compuestos que contribuyen a la corrosión, tales como el yoduro de hidrógeno, puede ayudar a reducir la corrosión de los metales, eventualmente en un proceso continuo los metales de corrosión se acumulan en el medio de la reacción. En particular, se cree que el hierro sin estar ligado a ninguna teoría tiene un efecto adverso sobre el STY efectivo del catalizador de rodio. Este efecto adverso puede ser el resultado del envenenamiento del catalizador de rodio o de la desactivación del catalizador de rodio. El STY máximo se refiere al rendimiento espacio-tiempo de ácido acético (STY) que se lograría sin ningún tipo de envenenamiento o desactivación de los catalizadores de rodio. El STY efectivo se mide mediante el STY de ácido acético en la reacción de carbonilación cuando hay envenenamiento del catalizador de rodio o desactivación del catalizador de rodio. Ventajosamente, es conveniente operar el proceso con un STY efectivo cerca del STY máximo.

65

En una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, en la que el catalizador de rodio está presente en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclar una corriente líquida al reactor, donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y donde la corriente líquida comprende hierro; establecer un valor umbral de hierro para la parte del medio de reacción, en donde el valor umbral de la concentración de hierro es un valor seleccionado dentro del intervalo de 500 ppm en peso a 1200 ppm en peso; determinar un contenido de hierro en la porción del medio de reacción; eliminar al menos una parte del hierro de la corriente líquida al poner en contacto una parte de la corriente líquida con una resina de intercambio catiónico cuando el contenido de hierro excede el valor umbral; y mantener una concentración de hierro en el medio de reacción de 100 a 500 ppm en peso.

El STY de ácido acético se expresa en gramos-moles de ácido acético producidos por hora por litro del medio de reacción contenido en el reactor de carbonilación, y puede ser mayor o igual a 5 mol/l/h, por ejemplo, mayor o igual a 10 mol/l/h, mayor o igual a 12 mol/l/h, mayor o igual a 15 mol/l/h, o mayor o igual a 20 mol/l/h. En términos de intervalos, el STY de ácido acético puede ser de 5 a 50 mol/l/h, por ejemplo, de 10 a 40 mol/l/h, de 10 a 35 mol/l/h, de 12 a 30 mol/l/h, de 12 a 28 mol/l/h, o de 12 a 25 mol/l/h. En una modalidad ilustrativa, el STY máximo puede ser de 15 mol/l/h y el proceso puede eliminar una porción del hierro de la corriente líquida para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio que es de al menos 12 mol/l/h, por ejemplo, al menos el 80 % del STY máximo. En una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, que separa una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y en donde la corriente líquida comprende hierro, y eliminar una parte del hierro de la corriente líquida para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio de 5 a 50 mol/l/h, siempre y cuando el STY efectivo sea al menos el 80 % del STY máximo, por ejemplo, al menos 85 %, al menos 90 %, al menos 95 % o al menos 97 %.

Cuando el STY efectivo es menor que el STY máximo, el proceso de carbonilación puede ajustarse al aumentar la cantidad de rodio para alcanzar el 100 % del STY máximo. El rodio se carga en el reactor a una cantidad de carga de 200 ppm en peso a 3000 ppm en peso en forma de rodio. A medida que el rodio se desactiva, se añade más rodio para que el STY efectivo sea cercano al 100 % del STY máximo. Aunque esto aumenta la STY efectivo, existen importantes costes de capital asociados con la sustitución del catalizador de rodio para compensar la desactivación provocada por el exceso de hierro en el medio de reacción. Además, sin controlar la concentración de hierro, el proceso de carbonilación puede requerir cantidades cada vez mayores de rodio para reemplazar el catalizador de rodio desactivado. Esto se vuelve altamente ineficiente, especialmente cuando el STY efectivo es menor al 80 % del STY máximo. Como resultado, las modalidades de la presente invención pueden reducir la cantidad de rodio que se necesita añadir al mantener los niveles de hierro en el medio de reacción. En una modalidad, el proceso comprende mantener al menos el 85 % del rodio necesario para que el STY efectivo logre el 100 % del STY máximo. Con mayor preferencia, mantener al menos el 90 % del rodio, por ejemplo, al menos el 92 % del rodio o al menos el 95 % del rodio. En una modalidad ilustrativa, la carga de rodio puede ser de 1000 ppm en peso y la presente invención reduce la cantidad de rodio que se necesita para lograr un STY efectivo que sea al menos el 97 % del STY máximo y, por lo tanto, se necesita menos de 150 ppm en peso de rodio añadido para mantener el STY máximo. En una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, en donde el catalizador de rodio se carga en una concentración de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclar una corriente líquida al reactor, donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y donde la corriente líquida comprende hierro, eliminar una porción del hierro de la corriente líquida y mantener al menos el 85 % del rodio necesario para que el STY efectivo logre el 100 % del STY máximo. Ventajosamente, la reducción de la desactivación provocada por el hierro puede prolongar la vida útil del catalizador de rodio y reduce el gasto total del catalizador.

Aunque se ha descrito en general en la técnica que los metales de corrosión como el hierro, el níquel, el cromo, el níquel y el molibdeno pueden afectar negativamente la velocidad a la que se produce el ácido acético y la estabilidad general del proceso, el efecto del hierro sobre el rendimiento de ácido acético a niveles específicos en el medio de reacción (o corriente líquida que se recicla al reactor) no se ha explorado o comprendido completamente. Ahora se ha descubierto de forma sorprendente e inesperada que el efecto del hierro sobre el STY de ácido acético y la desactivación del catalizador metálico es mucho mayor de lo esperado anteriormente, en comparación con otros metales de corrosión, por ejemplo, níquel, cromo y molibdeno. Además, en una modalidad, se ha descubierto que al controlar el contenido de hierro y eliminar el hierro cuando alcanza un nivel umbral, se minimiza la pérdida del STY de ácido acético. Por tanto, debido a que el contenido de hierro se controla y se elimina solo se activa cuando el contenido de hierro alcanza un cierto nivel de umbral, la etapa de eliminación de hierro se usa preferentemente a pedido, lo que

da como resultado en ahorro de costos en comparación con los procesos existentes de eliminación de metales de corrosión. Para los fines de la presente invención, el contenido de hierro puede medirse en el reactor o en la corriente líquida que se recicla al reactor. La corriente líquida puede comprender una porción de la corriente menos volátil del recipiente de evaporación y una o más corrientes de reciclaje del tren de purificación primaria. Las concentraciones de hierro en la corriente líquida pueden medirse cuando es difícil medir el hierro en el reactor.

El nivel de umbral puede establecerse para lograr una concentración de hierro en el medio de reacción que conduzca a una menor desactivación y envenenamiento. Establecer el nivel de umbral demasiado bajo puede hacer que la etapa de eliminación de hierro opere con demasiada frecuencia, lo que provoca que la resina de intercambio catiónico se agote. Por el contrario, establecer el nivel de umbral demasiado alto puede hacer que se acumulen niveles más altos de hierro en el medio de reacción y conducir a disminuciones adicionales en el STY efectivo. El valor umbral de la concentración de hierro es un valor seleccionado dentro del intervalo de 500 ppm en peso a 1200 ppm en peso. La concentración de hierro en el medio de reacción es de 100 a 500 ppm en peso.

15 **Sistemas de producción de ácido acético**

Se describe un proceso de producción de ácido acético ilustrativo más abajo. En aras de la claridad, no todas las características de una implementación real se describen en esta descripción. Por supuesto se apreciará que en el desarrollo de cualquier modalidad real de este tipo, deben tomarse numerosas decisiones específicas de la implementación para lograr los objetivos específicos del desarrollador, tales como el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y con los negocios, las que variarán de una implementación a otra. Además, se apreciará que tal esfuerzo de desarrollo pudiera ser complejo y consumir mucho tiempo pero sin embargo sería una tarea de rutina para los expertos en la técnica que tengan el beneficio de esta descripción.

Los procesos de purificación descritos en la presente descripción pueden ser útiles en los procesos de carbonilación que usan metanol y/o acetato de metilo (MeAc), formiato de metilo o éter dimetílico, o mezclas de los mismos, para producir ácido acético en presencia de un catalizador metálico del Grupo VIII, tal como el rodio y un promotor de catalizador que contiene halógeno. Un proceso particularmente útil es la carbonilación de metanol a ácido acético catalizada con rodio de bajo contenido de agua como se ejemplifica en la Patente de Estados Unidos Núm. 5,001,259. También se contemplan otros catalizadores metálicos, por ejemplo, los catalizadores a base de iridio.

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

El catalizador metálico puede comprender un metal del Grupo VIII. Los catalizadores del Grupo VIII adecuados incluyen catalizadores de rodio y/o iridio. Cuando se usa un catalizador de rodio, el catalizador de rodio puede añadirse en cualquier forma adecuada de manera que el rodio esté en la solución de catalizador como una mezcla de equilibrio que incluye $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ -anión, como bien se conoce en la técnica. Las sales de yoduro que se mantienen opcionalmente en las mezclas de reacción de los procesos descritos en la presente descripción pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, amonio cuaternario, sal de fosfonio o mezclas de los mismos. En determinadas modalidades, el copromotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de los mismos. El copromotor de la sal puede añadirse como una sal sin yoduro que genera una sal de yoduro. El estabilizador del catalizador de yoduro puede introducirse directamente en el sistema de reacción. Alternativamente, la sal de yoduro puede generarse in situ, ya que en las condiciones de operación del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sal sin yoduro reacciona con yoduro de metilo o ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar la sal de yoduro estabilizadora y copromotora correspondiente. Para obtener detalles adicionales sobre la catálisis de rodio y la generación de sales de yoduro, ver las Patentes de Estados Unidos Núms. 5,001,259; 5,026,908; 5,144,068 y 7,005,541. La carbonilación de metanol mediante el uso del catalizador de iridio es bien conocida y generalmente se describe en la Patente de Estados Unidos Núms. 5,942,460, 5,932,764, 5,883,295, 5,877,348, 5,877,347 y 5,696,284.

El promotor del catalizador que contiene halógeno del sistema catalítico consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. Por tanto, pueden usarse haluros de alquilo, arilo y alquilo o arilo sustituidos. Preferentemente, el promotor del catalizador que contiene halógeno está presente en forma de haluro de alquilo. Aún con mayor preferencia, el promotor del catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo en el que el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol de alimentación, que se está carbonilando. Por tanto, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro puede incluir haluro de metilo y con mayor preferencia yoduro de metilo.

El medio de reacción contiene el catalizador de rodio en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio, por ejemplo, de 500 a 2000 ppm en peso, o de 600 a 1500 ppm en peso. Para evitar la desactivación del rodio, la

- presente invención reduce la concentración de hierro en el medio de reacción a una concentración que es menor que la del catalizador de rodio. Cuando la concentración de hierro excede la concentración de catalizador de rodio, se acelera el efecto adverso sobre la desactivación del catalizador. Así, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetilico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y un sal de haluro, en donde la concentración de catalizador de rodio en el medio de reacción está en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio; y mantener una concentración de hierro en el medio de reacción que sea menor que la concentración del catalizador de rodio.
- En las modalidades, la concentración de hierro en el medio de reacción se mantiene en no más de 500 ppm en peso, no más de 400 ppm en peso, o no más de 300 ppm en peso, y/o la concentración de hierro en el medio de reacción se mantiene en un valor mayor o igual a 100 ppm en peso, mayor o igual a 200 ppm en peso, mayor o igual a 300 ppm en peso o mayor o igual a 400 ppm en peso.
- Como se describió en la presente descripción, controlar la concentración de hierro en el medio de reacción es ventajoso para evitar una desactivación adicional del catalizador de rodio. En algunas modalidades, puede haber otros metales de corrosión que se acumulan en el medio de reacción. Estos metales de corrosión incluyen níquel, molibdeno y cromo. En una modalidad, la concentración total de níquel, molibdeno y cromo es menor que la concentración de hierro en el medio de reacción. En las modalidades, la concentración total de níquel, molibdeno y cromo en la reacción se mantiene en no más de 800 ppm en peso, por ejemplo, no más de 700 ppm en peso, no más de 600 ppm en peso, no más de 500 ppm en peso, no más de 400 ppm en peso, no más de 300 ppm en peso, no más de 200 ppm en peso o no más de 100 ppm en peso, y/o la concentración total de níquel, molibdeno y cromo en la reacción se mantiene mayor o igual a 0 ppm en peso, por ejemplo, mayor o igual a 1 ppm en peso, mayor o igual a 5 ppm en peso, mayor o igual a 10 ppm en peso, mayor o igual a 20 ppm en peso, mayor o igual a 25 ppm en peso, mayor o igual a 50 ppm en peso, mayor o igual a 300 ppm en peso o mayor o igual a 100 ppm en peso. En algunas modalidades, la concentración total de metales de corrosión, que incluye hierro, níquel, molibdeno y cromo, en el medio de reacción puede ser de 10 a 2500 ppm en peso, por ejemplo, de 20 a 2000 ppm en peso, de 50 a 1500 ppm en peso, de 50 a 1000 ppm en peso, o de 50 a 500 ppm en peso.
- En una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetilico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, en donde el catalizador de rodio está presente en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y donde la corriente líquida comprende uno o más metales de corrosión seleccionados del grupo que consiste en hierro, níquel, molibdeno, cromo y mezclas de los mismos, y eliminar una porción de uno o más metales de corrosión de la corriente líquida para mantener una concentración total de metales de corrosión en el medio de reacción de 10 a 2500 ppm en peso. En una modalidad preferida, la concentración de hierro en el medio de reacción se mantiene en no más de 1200 ppm en peso.
- Además del catalizador de rodio y la concentración de hierro, los otros componentes del medio de reacción se mantienen dentro de los límites definidos para asegurar una producción suficiente de ácido acético. La concentración de agua en el medio de reacción se mantiene en no más del 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 realiza en condiciones de poca agua y el medio de reacción contiene agua en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso, por ejemplo, de 0,1 a 3,1 % en peso o de 0,5 a 2,8 % en peso. La concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene 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 de 0,5 a 30 % en peso, por ejemplo, de 0,3 a 20 % en peso, de 0,6 a 4,1 % en peso. Las siguientes cantidades se basan en el peso total del medio de reacción. La concentración de ácido acético en el medio de reacción es mayor o igual al 30 % en peso, por ejemplo, mayor o igual al 40 % en peso, mayor o igual al 50 % en peso, o mayor o igual al 60 % en peso. La concentración de acetaldehído en el medio de reacción se mantiene preferentemente en concentraciones bajas y, en una modalidad, la concentración de acetaldehído está en una cantidad de no más de 1500 ppm en peso, por ejemplo, no más de 1200 ppm en peso, no más de 1000 ppm en peso, no más de 900 ppm en peso, no más de 800 ppm en peso, no más de 700 ppm en peso, no más de 600 ppm en peso, no más de 500 ppm en peso o no más de 400 ppm en peso. En consecuencia, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetilico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo, una sal de haluro, y acetaldehído, en donde la concentración de acetaldehído en el medio de reacción es en una cantidad no mayor de 1500 ppm en peso, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y donde la corriente líquida comprende hierro, y eliminar una porción del hierro de la corriente líquida, y preferentemente el hierro se elimina para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio de al menos el 80 % del STY máximo.

En las modalidades, el proceso para producir ácido acético incluye además la introducción de 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 donde en una modalidad ilustrativa, en el medio de reacción la concentración del catalizador de rodio se mantiene en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio en el medio de reacción, la concentración de agua se mantiene en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso en el medio de reacción y la concentración de acetato de metilo se mantiene de 0,6 a 4,1 % en peso en el medio de reacción, basado en el peso total del medio de reacción presente dentro del reactor de carbonilación.

En las modalidades, 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 orgánicas de litio y mezclas de los mismos. En las modalidades, el compuesto de litio es soluble en el medio de reacción. En una modalidad, puede usarse acetato de litio dihidratado como fuente del compuesto de litio.

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:



Se piensa el acetato de litio para proporcionar un mejor control de la concentración de yoduro de hidrógeno con relación a otros acetatos, como el acetato de metilo, presentes en el medio de reacción. Sin estar atado por la teoría, el acetato de litio es una base conjugada de ácido acético y, por tanto, reacciona frente al yoduro de hidrógeno mediante una reacción ácido - base. Se piensa que esta propiedad da como resultado un equilibrio de la reacción (I) que favorece los productos de reacción por encima de los producidos por el correspondiente equilibrio del acetato de metilo y el yoduro de hidrógeno. Este equilibrio mejorado se favorece por concentraciones de agua inferiores al 4,1 % en peso en el medio de reacción. Además, la volatilidad relativamente baja del acetato de litio en comparación con el acetato de metilo permite que el acetato de litio permanezca en el medio de reacción excepto por las pérdidas de la 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 de mantener y controlar en el proceso a concentraciones bajas constantes de yoduro de hidrógeno. En consecuencia, puede emplearse una cantidad relativamente pequeña de acetato de litio con relación a la cantidad de acetato de metilo necesaria para controlar las concentraciones de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. Además, se ha descubierto que el acetato de litio es al menos tres veces más efectivo que el acetato de metilo para promover la adición oxidativa de yoduro de metilo al complejo de rodio [I]. Sin embargo, se ha descubierto que los cationes de litio derivados y/o generados por el compuesto de litio en el medio de reacción pueden ser arrastrados o ser lo suficientemente volátiles para concentrarse con el producto de ácido acético crudo después de la purificación en los trenes de purificación primaria.

En las modalidades, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene en mayor o igual a 0,3 % en peso, o mayor o igual a 0,35 % en peso, o mayor o igual a 0,4 % en peso, o mayor que o igual a 0,45 % en peso, o mayor o igual a 0,5 % en peso, y/o en las modalidades, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene en no más de 0,7 % en peso, o no más de 0,65 % en peso, o no más del 0,6 % en peso, o no más del 0,55 % en peso.

Se ha descubierto que un exceso de acetato de litio en el medio de reacción puede afectar adversamente a los otros compuestos en el medio de reacción, conduciendo a una disminución de la productividad. En cambio, se ha descubierto que una concentración de acetato de litio en el medio de reacción más abajo de aproximadamente el 0,3 % en peso es incapaz de mantener las concentraciones de yoduro de hidrógeno deseadas en el medio de reacción más abajo del 1,3 % en peso.

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

En consecuencia, en una modalidad se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo, una sal de haluro y acetato de litio, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y en donde la corriente líquida comprende hierro, y eliminar una parte del hierro de la corriente líquida para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio de al menos el 80 % del STY máximo.

En algunas modalidades, las velocidades de reacción deseadas se obtienen incluso a bajas concentraciones de agua al mantener en el medio de reacción un éster del ácido carboxílico deseado y un alcohol, convenientemente el alcohol usado 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 el acetato de metilo. El ion yoduro adicional es convenientemente una sal de yoduro, prefiriéndose el yoduro de litio (LiI). Se ha encontrado, como se describió en la Patente de Estados Unidos Núm. 5,001,259, que en bajas concentraciones de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de velocidad.

5 La reacción de carbonilación del metanol al producto de ácido acético puede llevarse a cabo al poner en contacto la alimentación de metanol con monóxido de carbono gaseoso burbujeado a través de un medio de reacción solvente de ácido acético que contiene el catalizador de rodio, el promotor de yoduro de metilo, el acetato de metilo y la sal de yoduro soluble adicional, en las 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 catalizador 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 la 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 y cuando la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado de yoduro. Cuando el yoduro es una sal metálica, preferentemente es una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste de los metales del Grupo IA y Grupo IIA de la tabla periódica como se establece en el "Handbook of Chemistry and Physics" publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83era edición). En particular, son útiles los yoduros de metales alcalinos, siendo particularmente adecuado el yoduro de litio. 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 de manera que la concentración total de iones yoduro es de 1 a 25 % en peso y el acetato de metilo está generalmente 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 está presente generalmente en cantidades de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio.

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

35 En una modalidad, puede haber cantidades de hierro en trazas (ppb en peso) en la fuente de metanol que está presente la materia particulada o el hierro soluble en forma de óxido. Además, en la alimentación de monóxido de carbono puede haber cantidades de hierro en trazas, en particular el pentacarbonilo de hierro, que también se introducen en el reactor.

40 En las modalidades, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede mantenerse además más abajo de 250 ppm en peso al mantener la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción a no más de 750 ppm en peso, sin eliminar el ácido propiónico del producto de ácido acético. En una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo, una sal de haluro y yoduro de etilo, en donde la concentración de yoduro de etilo no es superior a 750 ppm en peso, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y en donde la corriente líquida comprende hierro, y eliminar una porción del hierro de la corriente líquida para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio de al menos 80 % del STY máximo.

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

55 En las modalidades, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción puede mantenerse al controlar 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.

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

65

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

5 En las modalidades, la relación en peso de acetaldehído a yoduro de etilo en el medio de reacción puede variar de 20:1 a 2:1, o por ejemplo, de 15:1 a 2:1, de 9:1 a 2:1 o de 6:1.

10 Las temperaturas de reacción típicas para la carbonilación pueden ser de 150 °C a 250 °C, por ejemplo, de 160 °C a 240 °C, de 170 °C a 230 °C, y el intervalo de temperatura de 180 °C a 225 °C es un intervalo preferido. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente pero típicamente es de 2 a 30 atm, por ejemplo, de 3 a 10 atm. La presión parcial de hidrógeno en el reactor es típicamente de 0,05 a 2 atm, por ejemplo, de 1 a 1,9 atm. En algunas modalidades, la presente invención puede operarse con una presión parcial de hidrógeno de 0,3 a 2 atm, por ejemplo, de 0,3 a 1,5 atm, o de 0,4 a 1,5 atm. Debido a la presión parcial de los subproductos y la presión de vapor de los líquidos contenidos, la presión total del reactor puede variar entre 15 y 40 atm. Como se describió en la presente descripción, la velocidad de producción de ácido acético, como se determinó por el STY 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.

15 El sistema 100 de reacción y de recuperación de ácido acético ilustrativo se muestra en la Figura 1. Como se muestra, la corriente de alimentación que contiene metanol 101 y la corriente de alimentación que contiene monóxido de carbono 102 se dirigen al reactor de carbonilación en fase líquida 104, en el que se produce la reacción de carbonilación para formar el ácido acético.

20 El reactor de carbonilación 104 es preferentemente un recipiente con agitación o un recipiente de tipo columna de burbujas, con o sin un agitador, dentro del cual se mantiene el líquido de reacción o el contenido de la suspensión, preferentemente de forma automática, a un nivel predeterminado, que preferentemente permanece sustancialmente constante durante el funcionamiento normal. En el reactor de carbonilación 104, se introducen continuamente metanol nuevo, monóxido de carbono y suficiente agua según sea necesario para mantener las concentraciones adecuadas en el medio de reacción.

25 El material del reactor de carbonilación 104 y sus accesorios asociados y varias líneas pueden estar hechos de materiales adecuados tales como vidrio, metal, cerámica o sus combinaciones, y no se limita particularmente a uno específico. Los accesorios asociados incluyen, pero no se limitan a, tuberías, bombas e intercambiadores de calor asociados. De acuerdo con la presente invención, el material del reactor de carbonilación 104 y sus accesorios asociados y varias líneas puede ser un metal de transición o una aleación basada en un metal de transición tal como la aleación de hierro, por ejemplo, el níquel o la aleación de níquel, el zirconio o la aleación de zirconio del mismo, o el titanio o la aleación de titanio del mismo. Las aleaciones a base de hierro adecuadas incluyen aquellas que contienen hierro como componente principal, por ejemplo, un acero inoxidable que comprende además cromo, níquel, molibdeno y otros. Las aleaciones a base de níquel adecuadas incluyen aquellas aleaciones que contienen níquel como componente principal y uno o más de cromo, hierro, cobalto, molibdeno, tungsteno, manganeso y otros, por ejemplo, HASTELLOY™ e INCONEL™. Los metales resistentes a la corrosión pueden ser particularmente adecuados como materiales para el reactor de carbonilación 104 y sus accesorios asociados y varias líneas. Incluso cuando se usan metales resistentes a la corrosión para el reactor de carbonilación 104, los accesorios asociados y varias líneas del reactor pueden estar hechos de un metal menos resistente a la corrosión que puede ser la fuente de los metales de corrosión, que incluye el hierro. En consecuencia, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetilico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, en donde el reactor comprende un metal de transición o una aleación basada en un metal de transición tal como una aleación de hierro, por ejemplo, níquel o aleación de níquel, zirconio o aleación de zirconio del mismo, o titanio o aleación de titanio del mismo, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, reciclando una corriente líquida al reactor, donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y donde la corriente líquida comprende hierro, y eliminar una parte del hierro de la corriente líquida para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio de al menos el 80 % del STY máximo.

30 En un proceso de carbonilación típico, se introduce continuamente monóxido de carbono en el reactor de carbonilación, convenientemente más abajo del agitador, que puede usarse para agitar el contenido. Preferentemente, la alimentación gaseosa se dispersa completamente a través del líquido de reacción mediante este medio con agitador. La corriente de purga gaseosa 106 se ventila convenientemente del reactor 104 para evitar la acumulación de subproductos gaseosos y para mantener una presión parcial de monóxido de carbono establecida a una presión total dada del reactor. En una modalidad, la corriente de purga gaseosa 106 contiene bajas cantidades de yoduro de hidrógeno de no más de 1 % en peso, por ejemplo, no más de 0,9 % en peso, no más de 0,8 % en peso, no más de 0,7 % en peso, no más del 0,5 % en peso, no más del 0,3 % en peso. El yoduro de hidrógeno en exceso de estas cantidades puede aumentar la función del depurador para evitar que se purgue el yoduro de hidrógeno. La temperatura del reactor puede controlarse y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión total deseada del reactor. La corriente 105 que comprende el medio de reacción líquido sale del reactor 104.

35 40 45 50 55 60 65

El sistema de producción de ácido acético incluye preferentemente el tren de purificación primario 108 empleado para recuperar el ácido acético y reciclar los catalizadores, yoduro de metilo, acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del proceso. Sin embargo, al reciclar esos componentes, el proceso también puede reciclar metales de corrosión al reactor 104, lo que contribuye además a la acumulación de metales de corrosión. El tren de purificación primario 108 incluye la columna de extremos ligeros 120 y la columna de secado 125, y las bombas asociadas, receptores aéreos, condensadores, etc. El sistema de separación también controla preferentemente el contenido de agua y ácido acético en el reactor de carbonilación, así como también en todo el sistema, y facilita la eliminación de PRC. En una modalidad, un líquido reciclado 137 que comprende una porción de la corriente menos volátil 111 y una parte de una o más corrientes 138 recicladas del tren 108 de purificación primaria se introducen en el reactor 104. El hierro que se acumula en el reactor 104 puede introducirse mediante el líquido reciclado 137. Por lo tanto, es importante eliminar el hierro, además de otros metales de corrosión, del líquido reciclado 137.

Recipiente de evaporación

El medio de reacción se extrae del reactor de carbonilación 104 a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y se proporciona al recipiente de evaporación 110 mediante la corriente 105. En el recipiente de evaporación 110, el producto crudo se separa en una etapa de separación rápida para obtener una corriente de vapor de producto 112 que comprende ácido acético y una corriente menos volátil 111 que comprende una solución que contiene catalizador (predominantemente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con menos cantidades de acetato de metilo, yoduro de metilo y agua), que preferentemente se recicla al reactor, como parte del líquido reciclado 137. Los regímenes de flujo respectivos de la corriente de producto 112 de vapor y la corriente menos volátil 111 pueden variar, y en una modalidad ilustrativa del 15 % al 55 % del flujo en el recipiente de evaporación 110 se elimina como corriente de vapor de producto 112, y del 45 % al 85 % del flujo se elimina como una corriente menos volátil 111. Los metales de corrosión, que incluyen el hierro, se concentran en la corriente menos volátil 111 y se devuelven al reactor de carbonilación 104, para provocar así que estos metales de corrosión se acumulen indeseablemente en el medio de reacción.

El material del recipiente de evaporación 110 y sus accesorios asociados 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 sus combinaciones, y no se limita particularmente a uno específico. De acuerdo con la presente invención, el material del recipiente de evaporación 110 anterior y sus accesorios asociados y varias líneas pueden ser un metal de transición o una aleación a base de un metal de transición tal como una aleación de hierro, por ejemplo, un acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, zirconio o aleación de zirconio del mismo, titanio o aleación de titanio del mismo, o aleación de aluminio. Las aleaciones a base de hierro adecuadas incluyen aquellas que contienen hierro como componente principal, por ejemplo, un acero inoxidable que comprende además cromo, níquel, molibdeno y otros. Las aleaciones a base de níquel adecuadas incluyen aquellas aleaciones que contienen níquel como componente principal y uno o más de cromo, hierro, cobalto, molibdeno, tungsteno, manganeso y otros, por ejemplo, HASTELLOY™ e INCONEL™. Los metales resistentes a la corrosión pueden ser particularmente adecuados como materiales para el recipiente de evaporación 110 y sus accesorios asociados y varias líneas. En consecuencia, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético, en donde el recipiente de evaporación comprende un metal de transición o una aleación basada en un metal de transición tal como aleación de hierro, por ejemplo, acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, zirconio o aleación de zirconio del mismo, titanio o aleación de titanio del mismo, o aleación de aluminio, reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una parte de la corriente menos volátil y en donde la corriente líquida comprende hierro, y eliminar una porción del hierro de la corriente líquida para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio de al menos el 80 % del STY máximo.

La corriente de vapor de producto 112 comprende además yoduro de metilo, acetato de metilo, agua y compuestos reductores de permanganato (PRC). Los gases disueltos que salen del reactor y entran en el recipiente de evaporación comprenden una porción del monóxido de carbono y también pueden contener subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Estos gases disueltos salen del recipiente de evaporación como parte de la corriente superior. En una modalidad, la corriente de vapor de producto 112 comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, acetaldehído y yoduro de hidrógeno. En una modalidad, la corriente de vapor de producto 112 comprende ácido acético en una cantidad del 45 al 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 20 al 50 % en peso, acetato de metilo en una cantidad no superior al 9 % en peso, y agua en una cantidad no superior al 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. En otra modalidad, la corriente de vapor de producto 112 comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de no más de 9 % en peso y agua en una cantidad no superior al 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de vapor de producto. Con mayor preferencia, la corriente de vapor de producto 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 otra modalidad preferida adicional, la corriente de vapor de producto 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 vapor de producto puede estar en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, basada en el peso total de la corriente de vapor de producto, por ejemplo, de 0,01 a 0,8 % en peso, o de 0,01 a 0,7 % en peso. En algunas modalidades, el acetaldehído puede estar presente en cantidades no superiores al 0,01 % en peso. La corriente de vapor de producto 112 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad no superior al 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de vapor de producto, por ejemplo, no más del 0,5 % en peso, o no más del 0,1 % en peso. La corriente de vapor de producto 112 preferentemente está sustancialmente libre de, es decir, no contiene más de 0,0001 % en peso, de ácido propiónico, basado en el peso total de la corriente de vapor de producto.

La corriente menos volátil 111 comprende ácido acético, el catalizador de rodio, metales de corrosión, así como también otros compuestos diversos. En una modalidad, la corriente menos volátil 111 comprende ácido acético en una cantidad de 60 a 90 % en peso, catalizador de rodio en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso en forma de rodio; metales de corrosión (por ejemplo, níquel, hierro, molibdeno y cromo) en una cantidad total de 10 a 2500 ppm en peso; yoduro de litio en una cantidad del 5 al 20 % en peso; yoduro de metilo en una cantidad de 1 a 25 % en peso (por ejemplo, de 1 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 no superior al 1 % en peso (por ejemplo, de 0,0001 a 1 % en peso de acetaldehído); y yoduro de hidrógeno en una cantidad no superior al 0,5 % en peso (por ejemplo, de 0,0001 a 0,5 % en peso de yoduro de hidrógeno).

Detección y eliminación de hierro

Como se describió en la presente descripción, cuando la reacción de carbonilación se lleva a cabo durante períodos de tiempo prolongados, por ejemplo, durante varios días, semanas, meses o años, los metales de corrosión se disuelven del reactor de carbonilación y/o el recipiente de evaporación, sus accesorios asociados y varias líneas, en el medio de reacción y una corriente menos volátil 111 que provoca una acumulación indeseable en el mismo. Adicionalmente, hay metales de corrosión en las diversas corrientes de reciclaje 138 del tren de purificación primario 108, como se describió en la presente descripción, que también se acumulan en el medio de reacción. Una porción de estas diversas corrientes de reciclaje 138 se combinan con una porción de la corriente menos volátil 111 que se va a tratar en la unidad de eliminación 115 de metales de corrosión. Dado que el proceso es continuo, los metales de corrosión continúan acumulándose en el reactor 104. Aunque los metales de corrosión particulares dependen de la metalurgia, comúnmente incluyen hierro, níquel, molibdeno y cromo. Se sabe que los metales de corrosión interfieren con la reacción de carbonilación, para acelerar las reacciones competitivas tales como la reacción de desplazamiento de agua-gas y la formación de metano, y para desactivar el catalizador de rodio. A medida que aumenta la concentración de los metales de corrosión, la concentración de PRC también aumenta en una relación proporcional. Si bien se reconoce en la técnica que la eliminación de los metales de corrosión es conveniente, los metales de corrosión generalmente se eliminan del reactor 104 para reducir la concentración total de los metales de corrosión, en oposición a la reducción selectiva de cualquier metal de corrosión específico, por ejemplo, el hierro. La Figura 2 es un gráfico de la concentración total de metales de corrosión (expresada en partes por millón en peso ("ppm en peso") en comparación con el cambio en la concentración de acetaldehído (ppm en peso) en el reactor 104 para un sistema basado en rodio en condiciones de poca agua como se describió anteriormente. La Figura 2 muestra que a medida que aumenta la concentración total de los metales de corrosión, aumenta la concentración de acetaldehído. Una relación similar se muestra en la Figura 3, donde la concentración de hierro (ppm en peso) se compara con el cambio en la concentración de acetaldehído (ppm en peso) en el reactor 104. Como se describió anteriormente, los aumentos en el contenido de acetaldehído conducen a aumentos de la purificación, lo que conduce a aumentos de los costos y las limitaciones de la velocidad de producción. Adicionalmente, a medida que aumenta la concentración total de los metales de corrosión, también aumenta el contenido de otros PRC, que incluye butiraldehído, crotonaldehído y 2-etilcrotonaldehído, así como también acetato de butilo. Por tanto, la estrategia convencional para reducir la concentración total de los metales de corrosión con el fin de reducir la concentración de PRC está soportada por los datos de las Figuras. 2 y 3).

Una evaluación adicional de los metales de corrosión individuales muestra que, inesperadamente, de todos los metales de corrosión, la presencia de hierro por encima de un nivel umbral tiene un efecto desproporcionadamente grande sobre el STY de ácido acético. Por tanto, la medición de la concentración total de los metales de corrosión puede no proporcionar un indicador fiable de la concentración de hierro. Por ejemplo, la Figura 6, se analiza con más detalle en la presente descripción, ilustra el efecto de envenenamiento del hierro en un sistema catalizador de rodio. Un aumento de aproximadamente 450 ppm en peso de hierro a 1750 ppm en peso de hierro da como resultado una disminución del STY de ácido acético superior al 10 %.

En vista de esta importancia del hierro mayor de lo esperado, los inventores han descubierto que es importante determinar un nivel umbral de hierro en la corriente menos volátil 105 y, por lo tanto, en el medio de reacción (cuando el proceso se ejecuta continuamente), y el uso subsecuentemente del nivel umbral durante el proceso de eliminación de hierro. Debe entenderse que la corriente menos volátil 111, debido a la corrosión, puede comprender hierro por encima del umbral establecido. Para los propósitos de la presente invención, la concentración de hierro en la corriente menos volátil 111 sería más concentrada que la concentración de hierro en el medio de reacción debido a la vaporización de una porción del medio de reacción. La concentración umbral de hierro se establece en un valor seleccionado dentro del intervalo de 500 ppm en peso a 1200 ppm en peso, por ejemplo, 1200 ppm en peso, 1100

ppm en peso, 1000 ppm en peso, 900 ppm en peso, 800 ppm en peso, 700 ppm en peso, 600 ppm en peso o 500 ppm en peso. Cuando el hierro en la corriente menos volátil 111 alcanza el nivel umbral, al menos una porción del hierro se elimina de la corriente menos volátil 111, por ejemplo, el hierro se elimina hasta que la concentración de hierro en la corriente menos volátil 111 alcanza un punto más abajo del umbral. nivel. Por ejemplo, si el nivel de umbral es 1200 ppm en peso y la corriente menos volátil 111 comprende hierro en una concentración de 1300 ppm en peso, entonces se eliminan al menos 100 ppm en peso de hierro de la corriente menos volátil 111, por ejemplo, al menos 200 ppm en peso, al menos 500 ppm en peso, al menos 1000 ppm en peso o al menos 1200 ppm en peso. En términos de por ciento del hierro eliminado de la corriente menos volátil 111, puede eliminarse al menos el 5 % del hierro, por ejemplo, al menos el 10 %, al menos el 15 %, al menos el 20 %, al menos el 40 %, al menos el 60 % o al menos el 80 %. Para controlar la cantidad del hierro eliminado, el flujo a través de la corriente de deslizamiento 114 puede aumentarse o disminuirse según sea necesario para eliminar el hierro y lograr una concentración de hierro que sea menor que el valor umbral.

Aunque la eliminación de todo el hierro sería ventajosa para evitar la desactivación del catalizador de rodio, la eliminación de hierro se equilibra con los costos relacionados con la eliminación del hierro en comparación con el costo de reemplazar el catalizador de rodio que es desactivado por el hierro. En algunas modalidades, después de eliminar el hierro a través de la corriente de deslizamiento 114, la mezcla de reacción puede comprender hierro en una concentración de 100 a 500 ppm en peso, o de 300 a 500 ppm en peso.

Un aspecto importante de los procesos antes mencionados es el uso del nivel umbral de hierro para determinar cuándo debe eliminarse el hierro de la corriente menos volátil 111. Está dentro de la contemplación de la invención emplear los principios generales de separación, por ejemplo, separación del lecho de protección, para implementar el uso del nivel umbral de hierro con respecto a esto. Los ejemplos de sistemas de eliminación de hierro ilustrativos descritos en la presente descripción son simplemente ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención. Cualquier otro sistema de eliminación de hierro específico está dentro del alcance de la invención, siempre que se emplee el concepto del nivel umbral de hierro.

La concentración de hierro en el reactor 104 y/o la corriente menos volátil 111 pueden determinarse mediante medición fuera de línea. En algunas modalidades, se extrae una muestra del reactor 104 y/o de la corriente menos volátil 111 y se analiza mediante la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente. En otras modalidades, se analiza una muestra del reactor 104 y/o una corriente menos volátil 111 mediante el uso de la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente. En otras modalidades más, una muestra del reactor 104 y/o una corriente menos volátil 111 se analizan mediante la espectroscopía de absorción atómica. En una modalidad adicional, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetilico y acetato de metilo en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, determinar un contenido de hierro en una porción del medio de reacción, separar el medio de reacción en una corriente menos volátil que comprende hierro y una corriente de vapor de producto, y eliminar al menos una porción del hierro de la corriente menos volátil cuando el contenido de hierro en el medio de reacción supera las 1200 ppm en peso.

Independientemente del método usado para determinar la concentración de hierro en el reactor 104 y/o la corriente menos volátil 111, una vez que se mide el contenido de hierro en o por encima del nivel umbral de hierro, al menos una porción, por ejemplo, una corriente de deslizamiento 114 de la corriente menos volátil 111, se dirige a la unidad de eliminación 115 de metal de corrosión para formar una corriente 116 purificada. La corriente purificada 116 tiene una concentración reducida de hierro en comparación con la corriente de deslizamiento 114. La corriente purificada 116 puede combinarse con la porción restante de la corriente menos volátil 111 para formar un líquido reciclado 117 que se bombea al reactor 104. La unidad de eliminación 115 de metales de corrosión puede comprender un lecho de intercambio iónico, como los descritos en las Patentes de Estados Unidos núms. 4,894,477, 5,124,290, y 5,731,252.

En una modalidad, el líquido reciclado 117, después de la eliminación del hierro, comprende hierro en una cantidad de 1 a 1200 ppm en peso, por ejemplo, de 1 a 1100 ppm en peso, de 1 a 1000 ppm en peso, de 10 a 1000 ppm en peso, de 50 a 800 ppm en peso, de 100 a 500 ppm en peso, o de 300 a 500 ppm en peso. La concentración de hierro en el líquido reciclado 117 generalmente corresponde a la concentración de hierro en el medio de reacción en el reactor 104.

Las resinas útiles para eliminar hierro y potencialmente otros metales de corrosión, incluidos níquel, cromo y molibdeno, son resinas de intercambio catiónico del tipo ácido fuerte en su forma ácida o de litio. Ambos tipos están fácilmente disponibles como productos comerciales. Las resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte que son las resinas preferidas para su uso en la presente invención están constituidas predominantemente por copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfonados, aunque algunas de las resinas disponibles de este tipo son polímeros de condensación de fenol-formaldehído. Es adecuada la resina de tipo gel o la de tipo macrorreticular, pero se prefiere la última, ya que los componentes orgánicos están presentes en la porción de la corriente menos volátil 111 que se está tratando.

El contacto de al menos una porción de la corriente 111 menos volátil y la resina puede efectuarse en un recipiente con agitación en donde la resina se suspende con suficiente agitación y la corriente menos volátil 111 se recupera

luego por decantación, filtración, centrifugación, etc. Sin embargo, el tratamiento de la corriente menos volátil 111 se efectúa habitualmente al pasar al menos una porción de la corriente menos volátil 111 a través de una columna de lecho fijo de la resina.

5 El tratamiento de intercambio catiónico puede efectuarse a temperaturas en el intervalo de 0 a 120 °C, aunque pueden emplearse temperaturas inferiores o superiores limitadas únicamente por la estabilidad de la resina. Las temperaturas preferidas son aquellas en el intervalo de 20 a 90 °C. Si se emplean temperaturas por encima del punto de ebullición de las soluciones que contienen el catalizador, se requerirá el funcionamiento a presión para mantener la solución en la fase líquida. Sin embargo, la presión no es una variable crítica. Generalmente, se emplea la presión atmosférica o
10 una presión ligeramente superior a la atmosférica, pero si se desea, pueden usarse presiones superatmosféricas o subatmosféricas.

La velocidad de flujo de la corriente de deslizamiento a través de la resina durante el proceso de eliminación de metales de corrosión puede controlarse para eliminar el hierro y puede variar entre 1 y 20 volúmenes de lecho por hora. Preferentemente, pueden emplearse regímenes de flujo más bajos de 1 a 12 volúmenes de lecho por hora. Además, cuando la concentración de hierro es menor que el valor umbral, el régimen de flujo de la corriente de deslizamiento 114 puede ser menor que 1 volumen de lecho por hora y puede cerrarse hasta que sea necesario. Después de poner en contacto, lavar o aclarar el lecho de resina con agua o el producto de carbonilación a partir del proceso del cual se deriva el catalizador que se está tratando, como el ácido acético, es esencial para eliminar todo el rodio del lecho de resina. El aclarado o lavado se ve afectado a regímenes de flujo similares a los de la etapa de eliminación.

En algunos aspectos, puede añadirse el agua a la unidad de eliminación 115 de metales de corrosión, o a la corriente de deslizamiento 114 enviada a la unidad de eliminación 115 de metales de corrosión, por lo que la unidad de eliminación 115 de metales de corrosión comprende un contenido de agua de 0,2 a 50 % en peso, por ejemplo, de 5 a 30 % en peso o 5 a 15 % en peso. La adición de agua a la resina de intercambio catiónico puede ayudar a mejorar la eliminación de hierro y otros productos metálicos de corrosión.

Al eliminar el hierro de la mezcla de reacción hasta que el contenido de hierro en la corriente menos volátil 111 sea menor que el nivel umbral de hierro, el STY de ácido acético aumenta en al menos 1 %, por ejemplo, en al menos 5 % o en al menos 10 %.

Después de que la resina se haya agotado, es decir, cuando los contaminantes de los metales de corrosión se rompan en el efluente, la resina puede regenerarse al pasar a través de ella una solución de sales de metales alcalinos tales como sales de sodio, potasio o litio. Generalmente, la sal de litio usada en el ciclo de regeneración tiene una concentración en el intervalo de 1 % a 20 %. Las cantidades empleadas y los procedimientos son los bien establecidos en la técnica y recomendados por los fabricantes de resinas. Se prefiere el acetato de litio acuoso como agente de regeneración ya que el anión acetato se emplea en el sistema de reacción y está fácilmente disponible para su uso. Una ventaja adicional es que su uso elimina la etapa de enjuague normalmente requerida después del proceso de regeneración cuando se emplean otros regenerados.

Para maximizar la capacidad de regeneración del metal de corrosión y maximizar el rendimiento del lecho de la columna de resina a concentraciones relativamente altas de acetato de litio, la solución de la regeneración de acetato de litio debe contener algo de ácido acético para mantener el pH más abajo de 5,5 y evitar la formación de compuestos metálicos de corrosión insolubles durante el ciclo de la regeneración. La precipitación de estos compuestos durante el ciclo de regeneración podría reducir el rendimiento de regeneración de la columna y también provocar la obstrucción del lecho de la resina. Típicamente, pueden usarse concentraciones de ácido acético de 0,1 a 95 % en peso, prefiriéndose las concentraciones de ácido acético de 0,1 a 20 % en peso.

Recuperación de ácido acético

La destilación y recuperación de ácido acético no está particularmente limitada para los propósitos de la presente invención. En una modalidad ilustrativa, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto, destilar la corriente de vapor de producto en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor superior de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual al 5 % en peso, que condensa la corriente de vapor superior de bajo punto de ebullición y separa bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, tratar opcionalmente una porción de la fase líquida pesada y/o la fase líquida ligera para eliminar al menos un PRC, destilar la corriente lateral en una segunda columna para obtener un producto de ácido acético crudo en la segunda columna, al poner en contacto el ácido acético crudo producto ácido con una resina de intercambio iónico de intercambio metálico que tiene sitios de intercambio catiónico ácido para producir un ácido acético purificado. El proceso comprende además reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y una o más corrientes de reciclaje de la primera y/o segunda columnas, y eliminar una porción del hierro de la corriente líquida para mantener un STY efectivo del catalizador de rodio de al menos el 80 % del STY máximo. En la presente descripción se describen además varias modalidades del tren de purificación primario que tiene hasta 2 columnas de destilación.

Primera columna

La corriente superior del recipiente de evaporación 110 se dirige a la columna de extremos ligeros 120 como corriente de producto de vapor 112, donde la destilación produce una corriente de vapor superior de bajo punto de ebullición 122, una extracción lateral 123 que contiene ácido acético y una corriente de residuo de alto punto de ebullición 121. En una modalidad, la corriente de vapor de producto 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 el ácido propiónico. El ácido acético eliminado mediante el extractor lateral 123 se somete preferentemente a una purificación adicional, tal como en la columna de secado 125 para la separación selectiva del ácido acético del agua.

La columna de extremos ligeros 120 también forma preferentemente un residuo o una corriente de la parte inferior 121, que comprende principalmente ácido acético y agua. Aunque la concentración de ácido acético puede ser relativamente alta en la corriente de residuo de alto punto de ebullición 121, el flujo de masa de la corriente de residuo de alto punto de ebullición 121 con relación a la corriente secundaria 123 es muy pequeño. En las modalidades, el flujo de masa de la corriente de residuo en ebullición 116 no es más del 0,75 % de la corriente secundaria 128, por ejemplo, no más del 0,55 % o no más del 0,45 %. Dado que la corriente de los extremos ligeros de la parte inferior 121 comprende típicamente algo de catalizador residual, puede ser beneficioso reciclar todo o una porción de la corriente de la parte inferior de extremos ligeros 121 al reactor 104. La corriente de los extremos ligeros de la parte inferior 121 puede combinarse con la corriente menos volátil 111 y devolverse juntas al reactor 104, como se muestra en la Figura 1. Debido a la posibilidad de que exista hierro, así como también otros metales de corrosión, una porción de la corriente de los extremos ligeros de la parte inferior 121 puede tratarse junto con una porción de la corriente menos volátil 111 para eliminar el hierro. En algunas modalidades, el hierro en la corriente la parte inferior 121 es hierro arrastrado acumulado desde el recipiente de evaporación 110. En las modalidades, la corriente de la parte inferior de extremos ligeros 121 puede tener una concentración de hierro que no sea más de 50 ppm en peso, por ejemplo, no más de 45 ppm en peso, no más de 40 ppm en peso, no más de 35 ppm en peso, no más de 30 ppm en peso, no más de 25 ppm en peso, no más de 20 ppm en peso, no más de 15 ppm en peso, no más de 10 ppm en peso, o no más de 5 ppm en peso, y/o la concentración de hierro en la corriente de la parte inferior de los extremos ligeros 121 puede ser mayor o igual a 0 ppm en peso, por ejemplo, mayor o igual a 0,1 ppm en peso, mayor o igual a 0,5 ppm en peso, mayor o igual a 0,75 ppm en peso, o mayor o igual a 1 ppm en peso.

En una modalidad, la corriente de vapor 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 llegar hasta el 80 % en peso. En términos de intervalos, la concentración de agua en la sobrecarga puede ser del 5 % en peso al 80 % en peso, por ejemplo, del 10 % en peso al 70 % en peso o del 25 % en peso al 60 % en peso. La reducción de la concentración de agua a menos del 5 % en peso no es ventajosa porque esto da como resultado un gran reciclaje de ácido acético de vuelta al sistema de reacción que establece un gran reciclaje a través de todo el sistema de purificación. Además del agua, la corriente de vapor 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 sobrecarga para eliminarse del ácido acético en la corriente secundaria 123. Estas impurezas de carbonilo también pueden denominarse en la presente descripción PRC.

Como se muestra, la corriente de vapor superior de bajo punto de ebullición 122 se condensa preferentemente y se dirige a una unidad de separación de fases superior, como se muestra en el decantador superior 124. Es conveniente que se mantengan las condiciones de manera que la corriente de vapor superior de bajo punto de ebullición condensada 122, una vez en el decantador 124, pueda separarse para formar una fase líquida ligera 132 y una fase líquida pesada 133. La separación de las fases debe mantenerse en dos fases separadas, sin formar una tercera fase o emulsión entre las fases. Un componente de gas de escape puede ventilarse a través de la línea 131 desde el decantador 124. En las modalidades, el tiempo de residencia promedio de la corriente de vapor superior de bajo punto de ebullición condensada 122 en el decantador superior 124 es mayor o igual a 1 minuto, por ejemplo, mayor o igual a 3 minutos, mayor o igual a 5 minutos o mayor igual o superior a 10 minutos, y/o el tiempo medio de residencia no es más de 60 minutos, por ejemplo, no más de 45 minutos, o no más de 30 minutos o no más de 25 minutos. Aunque las composiciones específicas de la corriente de la fase ligera 132 pueden variar ampliamente, algunas composiciones preferidas se proporcionan más abajo en la Tabla 1.

TABLA 1			
Fase líquida ligera ilustrativa de los extremos ligeros de la sobrecarga			
	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
HOAc	1-40	1-25	5-15
Agua	50-90	50-80	60-80
PRC	<5	<3	<1

Mel	<10	<5	<3
MeAc	1-50	1-25	1-15

5 En una modalidad, el decantador superior 124 está dispuesto y construido para mantener un bajo nivel de interfaz para evitar una retención excesiva de yoduro de metilo. Aunque las composiciones específicas de la fase líquida pesada 133 pueden variar ampliamente, en la Tabla 2 más abajo se proporcionan algunas composiciones ilustrativas.

10

TABLA 2			
Fase líquida pesada ilustrativa de los extremos ligeros de la sobrecarga			
	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
15 Agua	0,01-2	0,05-1	0,1-0,9
Acetato de metilo	0,1-25	0,5-20	0,7-15
Ácido acético	0,1-10	0,2-8	0,5-6
20 PRC	<5	<3	<1
Yoduro de metilo	40-98	50-95	60-85

25 La densidad de la fase líquida pesada 133 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 describió en la Patente de Estados Unidos Núm. 6,677,480, la densidad medida en la fase líquida pesada 133 se correlaciona 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 modalidad de la presente invención, la fase líquida pesada 133 se recicla al reactor y la fase líquida ligera 132 se controla para que se recicle a través de la misma bomba. Puede ser conveniente reciclar una porción de la fase líquida ligera 132 que no interrumpa la bomba y mantenga una densidad de la fase líquida ligera 132 combinada y la fase líquida pesada 133 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 describió en la presente descripción, una porción de la fase líquida pesada 133 puede tratarse para eliminar impurezas tales como el acetaldehído.

35 Como se muestra en la Figura 1, la fase ligera sale del decantador 124 a través de la corriente 132. Una primera porción, por ejemplo, una porción alícuota, de la corriente de fase ligera 132 se recicla a la parte superior de la columna de extremos ligeros 120 como corriente de reflujo 134. En otras modalidades, una porción de la fase líquida pesada 133 también puede someterse a reflujo (no se muestra) a la columna de extremos ligeros 120. Una porción de la corriente 132 de la fase ligera puede reciclarse al reactor 104 mediante la corriente 135. En una modalidad, la corriente 135 y/o la fase líquida pesada 133 pueden comprender metales de corrosión, que incluyen hierro, níquel, cromo y/o molibdeno. La fase líquida pesada 133 puede alimentarse directamente al reactor 104. La corriente 135 puede combinarse con la corriente 137 para formar la corriente 138 y una porción de esta corriente se mezcla con una corriente deslizante 114 de corriente menos volátil 111. La porción restante de la corriente 138, mostrada por la corriente 138', puede combinarse con el líquido reciclado 117. Esto permite el ajuste de la cantidad acuosa en la corriente deslizante 114. En las modalidades, la corriente 135 y/o la fase líquida pesada 133 pueden tener una concentración de hierro que no sea más de 5 ppm en peso, por ejemplo, no más de 2,5 ppm en peso, no más de 1,2 ppm en peso, no más de 1 ppm en peso, no más de 0,5 ppm en peso, o no más de 0,1 ppm en peso y/o la concentración de hierro en la corriente 135 y/o la fase líquida pesada 133 puede ser mayor o igual a 0 ppm en peso, por ejemplo, mayor o igual a 0,01 ppm en peso, mayor o igual a 0,05 ppm en peso, mayor o igual a 0,1 ppm en peso, mayor o igual a 0,25 ppm en peso, o mayor o igual a 0,5 ppm en peso.

Sistema de eliminación de PRC

55 Como se describió en la presente descripción, la columna de extremos ligeros 120 es parte del tren de purificación primaria. En algunas modalidades, una porción de la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada puede separarse y dirigirse al acetaldehído o al sistema de eliminación de PRC (no mostrado) para recuperar yoduro de metilo y el acetato de metilo, mientras se elimina el acetaldehído. Para los propósitos de la presente invención, el sistema de eliminación de acetaldehído o PRC no es parte del tren de purificación primaria. En algunas modalidades, puede ser conveniente usar un sistema de eliminación de acetaldehído o PRC para reducir la concentración de acetaldehído en el medio de la reacción. El sistema de eliminación de acetaldehído o PRC produce un flujo enriquecido en acetaldehído que puede purgarse o no devolverse al reactor de cualquier otra manera. Como se describió en la presente descripción, el medio de reacción comprende preferentemente acetaldehído en una cantidad de no más de 1500 ppm en peso.

65 Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la fase líquida ligera 132 y/o la fase líquida pesada 133 contienen PRC y el proceso puede incluir la eliminación de las impurezas de carbonilo, tales como el acetaldehído, que deterioran la

calidad del producto de ácido acético y pueden eliminarse en condiciones adecuadas con columnas de eliminación de impurezas y absorbedores como se describió en la Patente de Estados Unidos Núms. 6,143,930; 6,339,171; 7,223,883; 7,223,886; 7,855,306; 7,884,237; 8,889,904; y la publicación de Estados Unidos Núm. 2006/0011462. Las impurezas de carbonilo, tales como el acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores del catalizador de yoduro para formar yoduros de alquilo, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, etc. Además, debido a que muchas impurezas se originan con acetaldehído, es conveniente eliminar las impurezas de carbonilo de la fase líquida ligera.

La porción de fase líquida ligera 132 y/o fase líquida pesada 133 alimentada al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede variar del 1 % al 99 % del flujo de masa de la fase líquida ligera 138 y/o la fase líquida pesada 118, por ejemplo del 1 al 50 %, del 2 al 45 %, del 5 al 40 %, del 5 al 30 % o del 5 al 20 %. También en algunas modalidades, una porción tanto de la fase líquida ligera 132 como de la fase líquida pesada 133 puede alimentarse al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC. La porción de la fase líquida ligera 132 que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede someterse a reflujo a la primera columna o reciclarse al reactor, como se describió en la presente descripción. La porción de la fase líquida pesada 133 que no se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede reciclarse al reactor. Aunque una porción de la fase líquida pesada 133 puede someterse a reflujo a la columna de extremos ligeros, es más conveniente devolver la fase líquida pesada 133 enriquecida con yoduro de metilo al reactor.

En una modalidad, una porción de la fase líquida ligera 132 y/o la fase líquida pesada 133 se alimenta a una columna de destilación que enriquece la parte superior de la misma para tener acetaldehído y yoduro de metilo. En dependencia de la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas y la sobrecarga 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 la sobrecarga. La sobrecarga puede someterse a una o más etapas de extracción para eliminar un refinado enriquecido en yoduro de metilo y un extractante. Una porción del refinado puede devolverse a la columna de destilación, la primera columna, el decantador superior y/o el reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada 133 se trata en el sistema de eliminación de PRC, puede ser conveniente devolver una porción del refinado a la columna de destilación o al reactor. Además, por ejemplo, cuando se trata la fase líquida ligera 132 en el sistema de eliminación de PRC, puede ser conveniente devolver una porción del refinado a la primera columna, decantador superior o reactor. En algunas modalidades, el extractante puede destilarse más para eliminar el agua, que se devuelve a una o más etapas de la extracción. La parte inferior de la columna, que contienen más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida ligera 132, también pueden reciclarse al reactor 104 y/o calentar a reflujo a la columna de los extremos ligeros 120.

Segunda Columna

El ácido acético eliminado a través de la corriente secundaria 123 preferentemente se somete a una purificación adicional, tal como en una segunda columna 125, también denominada columna de secado, y separa la corriente secundaria 123 para formar la corriente superior acuosa 126 compuesta principalmente de agua y la corriente de producto 127 compuesta principalmente de ácido acético. El agua de la corriente lateral se concentra en la corriente superior acuosa y la sobrecarga acuosa comprende más o igual al 90 % del agua en la corriente lateral alimentada a la segunda columna, por ejemplo, más o igual al 95 %, más o más igual al 97 %, mayor o igual al 99 %. La corriente superior acuosa 126 puede comprender agua en una cantidad de 50 a 75 % en peso. En las modalidades, la corriente superior acuosa puede comprender agua en una cantidad de no más del 75 % en peso, por ejemplo, no más del 70 % en peso, no más del 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 superior. La corriente de producto 127 preferentemente comprende o consiste esencialmente en ácido acético y puede retirarse en la parte inferior de la segunda columna 125 o en una corriente lateral cerca de la parte inferior. Cuando se retira como una corriente lateral cerca de la parte inferior, la corriente lateral puede ser una corriente líquida o de vapor. En las modalidades 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, al pasar a través de una resina de intercambio iónico, antes de ser almacenada o transportada para uso comercial.

De manera similar, la corriente superior acuosa 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 superior acuosa 126 se condensa mediante un intercambiador de calor en la corriente 137, que se recicla al reactor 104 y/o a la segunda columna a reflujo 125. Un componente de gas de escape puede ventilarse a través de la línea 136 desde la corriente de vapor superior condensada de bajo punto de ebullición 126. De manera similar a la corriente de vapor superior condensada de bajo punto de ebullición de la primera columna 120, la corriente superior condensada 137 también puede separarse para formar una fase acuosa y una fase orgánica, y estas fases pueden reciclarse o calentarse a reflujo según sea necesario para mantener las concentraciones en el medio de reacción. En una modalidad, la corriente superior condensada 137 puede combinarse con la corriente 135 para formar la corriente 138. Una porción de la corriente 138 se mezcla con la corriente de deslizamiento 114 y se trata para eliminar el hierro en la unidad de eliminación 115 de los metales de corrosión. En las modalidades, la corriente superior condensada 137 puede tener una concentración de hierro que no sea más de 5 ppm en peso, por ejemplo, no más de 2,5 ppm en peso, no más de 1,2 ppm en peso, no más de 1 ppm en peso, no más de 0,9 ppm en peso, no más de

0,75 ppm en peso, no más de 0,5 ppm en peso, o no más de 0,1 ppm en peso, no más de no más y/o la concentración de hierro en la corriente superior condensada 137 puede ser mayor o igual a 0 ppm en peso, por ejemplo, mayor o igual a 0,01 ppm en peso, mayor o igual a 0,05 ppm en peso, mayor o igual a 0,1 ppm en peso, mayor o igual a 0,2 ppm en peso, o mayor o igual a 0,3 ppm en peso.

5 En una modalidad, 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 agua en una cantidad no superior al 14 % en peso en el medio de reacción, con mayor preferencia, no más del 4,1 % en peso, puede que no haya suficiente agua en la segunda columna para operar de manera estable la columna. Aunque puede ser posible reducir la concentración de agua en la corriente secundaria a no más del 1 % en peso, esto daría como resultado un desequilibrio en la segunda columna, lo que puede hacer que la recuperación de ácido acético se vuelva más difícil y resulte en un producto no especificado. Además, al tener agua en la corriente lateral, la segunda columna puede eliminar esa agua en la superior acuosa. La relación de reciclaje entre la fase líquida ligera de la primera columna y la superior acuosa de la segunda columna ayuda a mantener las concentraciones de agua convenientes en el reactor mientras mantiene las operaciones estables en la primera y la segunda columnas de destilación. En una modalidad, la relación de reciclaje del flujo de masa de la fase líquida ligera reciclada al reactor al flujo de masa superior acuoso al reactor es no más de 2, por ejemplo, no más de 1,8, no más de 1,5, no más de 1, no más de 0,7, no más de 0,5, no más de 0,35, no más de 0,25 y/o la relación de reciclaje del flujo de masa de la fase líquida ligera reciclada al reactor al flujo de masa 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.

10 En una modalidad, la relación de reciclaje del flujo de masa de la fase líquida ligera reciclada al reactor al flujo de masa 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.

25 Para recuperar los líquidos residuales de las corrientes de ventilación, en particular las líneas 106, 131 y 136, estas líneas pueden alimentarse a un depurador que opera con metanol y/o ácido acético enfriado para eliminar el acetato de metilo y el yoduro de metilo. Un depurador adecuado se describe en la Patente de Estados Unidos núm. 8,318,977.

30 Las columnas de destilación de la presente invención pueden ser una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de placas, una columna empaquetada y otras. Las columnas de placas pueden incluir una columna de placas perforadas, una columna de tapón de burbuja, una columna de bandeja Kittel, una bandeja uniflux o una columna de bandeja ondulada. Para una columna de placas, el número teórico de platos no está particularmente limitado. En dependencia de la especie del componente a separar, la columna de placas puede incluir hasta 80 placas, por ejemplo, de 2 a 80, de 5 a 60, de 5 a 50, o con mayor preferencia de 7 a 35. La columna de destilación puede incluir una combinación de diferentes aparatos de destilación. Por ejemplo, puede usarse una combinación de columna con tapa de burbuja y columna de placa perforada, así como también una combinación de columna de placa perforada y columna empaquetada.

40 La temperatura y la presión de destilación en el sistema de destilación pueden seleccionarse adecuadamente en dependencia 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 entre la impureza de punto de ebullición más bajo y la impureza de punto de ebullición más alto de acuerdo con la composición de la corriente de alimentación. Por ejemplo, en un caso donde la purificación de ácido acético se lleva a cabo mediante la columna de destilación, la presión interna de la columna de destilación (generalmente, la presión de la parte superior de la columna) puede ser de 0,01 a 1 MPa, por ejemplo, de 0,02 a 0,7 MPa, y con mayor preferencia de 0,05 a 0,5 MPa en términos de presión manométrica.

45 Además, la temperatura de destilación para la columna de destilación, específicamente, la temperatura interna de la columna a la temperatura de la parte superior de la columna, puede controlarse al ajustar la presión interna de la columna y, por ejemplo, puede ser de 20 a 200 °C, por ejemplo, de 50 a 180 °C, y con mayor preferencia de 100 a 160 °C.

50 El material de cada miembro o unidad asociado con el sistema de destilación, que incluye 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 ser un material adecuado, como vidrio, metal, cerámica, o sus combinaciones, 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 basada en un metal de transición tal como una aleación de hierro, por ejemplo, un acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, zirconio o aleación de zirconio del mismo, titanio o aleación de titanio del mismo, o aleación de aluminio. Las aleaciones a base de hierro adecuadas incluyen aquellas que contienen hierro como componente principal, por ejemplo, un acero inoxidable que comprende además 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 de protección

65 Las corrientes de ácido carboxílico, por ejemplo, las corrientes de ácido acético, que están contaminadas con haluros y/o metales de corrosión pueden ponerse en contacto con una composición de la resina de intercambio iónico en una

amplia gama de condiciones de operación. Preferentemente, la composición de la resina de intercambio iónico se proporciona en un lecho de protección. El uso de lechos de protección para purificar corrientes de ácido carboxílico contaminadas está bien documentado en la técnica, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos núms. 4,615,806; 5,653,853; 5,731,252; y 6,225,498. Generalmente, una corriente de ácido carboxílico líquido contaminado se pone en contacto con una composición de la resina de intercambio iónico, que preferentemente se dispone en el lecho de protección. Los contaminantes de haluro, por ejemplo, contaminantes de yoduro, reaccionan con el metal para formar yoduros de metal. En algunas modalidades, los restos hidroxycarbonados, por ejemplo, los grupos metilo, que pueden estar asociados con el yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso de ácido acético contaminado con yoduro de metilo, se produciría acetato de metilo como subproducto de la eliminación de yoduro. La formación de este producto de esterificación típicamente no tiene un efecto perjudicial sobre la corriente de ácido carboxílico tratada.

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

La presión durante la etapa de contacto está limitada únicamente por la resistencia física de la resina. En una modalidad, 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 pueden establecerse preferentemente de modo que la corriente de ácido carboxílico contaminada sea procesada como un líquido. Así, por ejemplo, cuando se opera a presión atmosférica, que generalmente se prefiere basándose en consideraciones económicas, la temperatura puede variar entre 17 °C (el punto de congelación del ácido acético) y 118 °C (el punto de ebullición del ácido acético). Está dentro del ámbito de los expertos en la técnica determinar los intervalos análogos para las corrientes de los productos que comprenden otros compuestos de ácido carboxílico. La temperatura de la etapa de contacto se mantiene preferentemente relativamente baja para minimizar la degradación de la resina. En una modalidad, la puesta en contacto se realiza a una temperatura que varía de 25 °C a 120 °C, por ejemplo, de 25 °C a 100 °C o de 50 °C a 100 °C. Algunas resinas macrorreticulares catiónicas típicamente comienzan a degradarse (a través del mecanismo de 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 tanto, la temperatura durante el contacto debe mantenerse más abajo de la temperatura de la degradación de la resina usada. En algunas modalidades, la temperatura de funcionamiento se mantiene más abajo del límite de temperatura de la resina, de acuerdo con el funcionamiento en fase líquida y la cinética deseada para la eliminación de haluros.

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 lecho de protección puede configurarse después de una columna de eliminación de extremos pesados o columna de acabado. Preferentemente, el lecho de protección está configurado en una posición en donde la temperatura de la corriente del producto de ácido acético es baja, por ejemplo, no más de 120 °C o no más de 100 °C. Aparte de las ventajas discutidas anteriormente, la operación a más baja temperatura proporciona menos corrosión en comparación con la operación a más alta temperatura. La operación a la temperatura más baja proporciona una menor formación de contaminantes de metales de corrosión, que, como se discutió anteriormente, pueden disminuir la vida general de la resina. Además, debido a que las temperaturas de operación más bajas dan como resultado una menor corrosión, ventajosamente los recipientes no necesitan estar hechos de costosos metales resistentes a la corrosión, y pueden usarse metales de menor calidad, por ejemplo, acero inoxidable estándar.

En una modalidad, el régimen de flujo a través del lecho de protección varía de 0,1 volúmenes de lecho por hora ("BV/h") a 50 BV/h, por ejemplo, 1 BV/h a 20 BV/h o de 6 BV/h a 10 BV/h. Un volumen de lecho de medio orgánico es un volumen de medio igual al volumen ocupado por el lecho de resina. Un régimen de flujo de 1 BV/h significa que una cantidad de líquido orgánico igual al volumen ocupado por el lecho de la resina pasa a través del lecho de la resina en un período de tiempo de una hora.

Para evitar agotar la resina con un producto de ácido acético purificado que tiene una alta concentración de yoduro total, en una modalidad, el producto de ácido acético purificado en la corriente de la parte inferior 127 se pone en contacto con un lecho protector cuando la concentración total de yoduro del producto de ácido acético purificado ya no es de 5 ppm en peso, por ejemplo, preferentemente no más de 1 ppm en peso. La concentración de yoduro total incluye yoduro de ambos orgánicos, yoduros de alquilo C₁ a C₁₄ y fuentes inorgánicas, como yoduro de hidrógeno. Se obtiene una composición de ácido acético purificado como resultado del tratamiento del lecho de protección. La composición de ácido acético purificado, en una modalidad, comprende yoduros en una concentración total de no más de 100 ppb en peso, por ejemplo, no más de 90 ppb en peso, no más de 50 ppb en peso o no más de 25 ppb en peso. En una modalidad, la composición de ácido acético purificado comprende no más de 1000 ppb en peso de metales de corrosión, por ejemplo, no más de 750 ppb en peso, no más de 500 ppb en peso o no más de 250 ppb en peso. Para

- los propósitos de la presente invención, los metales de corrosión incluyen metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, hierro, cromo, molibdeno y sus combinaciones. En términos de intervalos, la composición de ácido acético purificado puede comprender yoduros de 0 a 100 ppb en peso, por ejemplo, de 1 a 50 ppb en peso, y/o metales de corrosión de 0 a 1000 ppb en peso, por ejemplo, de 1 a 500 ppb en peso. En otras modalidades, el lecho de protección elimina al menos el 25 % en peso de los yoduros del producto de ácido acético crudo, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso. En una modalidad, el lecho de protección elimina al menos el 25 % en peso de los metales de corrosión del producto de ácido acético crudo, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso.
- En otra modalidad, la corriente de producto puede ponerse en contacto con un intercambiador catiónico para eliminar los compuestos de litio. El intercambiador catiónico en forma ácida comprende una resina de resinas macrorreticulares, macroporosas o mesoporosas de intercambio catiónico de ácido fuerte en forma ácida. Sin estar ligado a la teoría, la alimentación de una corriente de producto a un intercambio iónico que comprende compuestos de litio en una cantidad mayor o igual a 10 ppm en peso da como resultado el desplazamiento de los metales en el producto tratado. Ventajosamente, esto puede superarse mediante el uso de un intercambiador catiónico aguas arriba de la resina de intercambio iónico. Después de ponerse en contacto con el intercambiador catiónico, la corriente de producto puede tener una concentración de iones de litio de no más de 50 partes por billón en peso (ppb en peso), por ejemplo, no más de 10 ppb en peso, o no más de 5 ppb en peso.
- Aunque la corriente de producto puede ponerse en contacto con una resina de intercambio iónico para eliminar yoduros, es preferible no evaporar la corriente de producto o poner en contacto con la corriente del producto con un sistema de adsorción que contenga carbón activado. Evaporar 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 tanto, en una modalidad, una porción no evaporada de la corriente de producto se alimenta al lecho de intercambio iónico para eliminar los yoduros.

Como resulta evidente a partir de las figuras y el texto presentados anteriormente, se contemplan una variedad de modalidades.

- Debe entenderse que los aspectos de la invención y las porciones de las diversas modalidades y diversas características enumeradas más abajo pueden combinarse o intercambiarse en su totalidad o en parte. En las descripciones anteriores de las diversas modalidades, aquellas modalidades que se refieren a otra modalidad pueden combinarse de manera apropiada con otras modalidades como apreciará un experto en la técnica. Además, los expertos en la técnica apreciarán que la descripción anterior es sólo a manera de ejemplo y no pretende limitar la invención.

EJEMPLOS

La presente invención se entenderá mejor en vistas a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Una porción de un medio de reacción formado de acuerdo con el proceso descrito en la presente descripción comprendía de 8 a 10 % en peso de yoduro de litio, de 3 a 6 % en peso de agua, de 2,2 a 3,3 % en peso de acetato de metilo y de 10,7 a 12,5 % en peso yoduro de metilo. La porción del medio de reacción se midió en varios momentos diferentes para el contenido de metal de corrosión, el cambio de rendimiento del espacio-tiempo de metano (%; ineficiencia del metano), el cambio de rendimiento del espacio-tiempo de dióxido de carbono (%; ineficiencia del dióxido de carbono) y el rendimiento del espacio tiempo del ácido acético. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Contenido de metales de corrosión y efecto sobre el rendimiento del espacio-tiempo								
Muestra	Ni (ppm)	Mo (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	Metales de corrosión total (ppm)	STY de CH4 (%)	STY de CO2 (%)	STY de HOAc (mol/l·h)
A	1750	620	2690	250	5310	0,91	0,81	7,7
B	1170	450	1750	200	3570	0,54	0,40	9,1
C	237	80	29	18	364	0,08	0,20	11,3
D	2469	931	372	460	4232	0,38	0,25	10,5
E	1962	842	1889	714	5523	0,70	0,60	9,0
F	1767	755	1300	517	4339	0,70	0,60	8,3

G	1932	717	1444	525	4678	0,90	0,60	7,5
H	1187	515	743	303	2748	0,40	0,30	7,6
I	1473	605	738	341	3157	0,40	0,20	8,7

5
10 Como se muestra en la Tabla 3, a medida que aumenta la corrosión de los metales, también se incrementan el por ciento de ineficiencia del CH₄ y el CO₂. Los casos D y E muestran que el hierro tiene el mayor efecto, mientras que los casos C y D y los casos E y F muestran que el Ni también tiene un efecto negativo, pero dicho efecto es menos severo que el Fe. Los casos E, F y G muestran que la tendencia a la ineficiencia no sigue los cambios del Cromo. Estos datos también se muestran gráficamente en las Figuras 4 y 5.

15 **Ejemplo 2**

15 Se midió fuera de línea una porción de un medio de reacción formado de acuerdo con el proceso descrito en la presente descripción comprendido de 15 a 18 % en peso de yoduro de litio, de 2,5 a 3,5 % en peso de agua, de 3,0 a 4,0 % en peso de acetato de metilo y de 11,0 a 14,0 % en peso de yoduro de metilo y de 450 a 650 ppm en peso de rodio a cuatro concentraciones discretas de hierro. Como se muestra en la Figura 6, hubo una relación directa entre la concentración de hierro y el cambio en el rendimiento espacio-tiempo de ácido acético. Cuando la concentración de hierro aumentó de aproximadamente 450 a aproximadamente 1750 ppm en peso, el rendimiento espacio-tiempo de ácido acético disminuyó en más del 10 %, lo que demuestra un efecto de envenenamiento del hierro sobre el sistema catalizador de rodio.

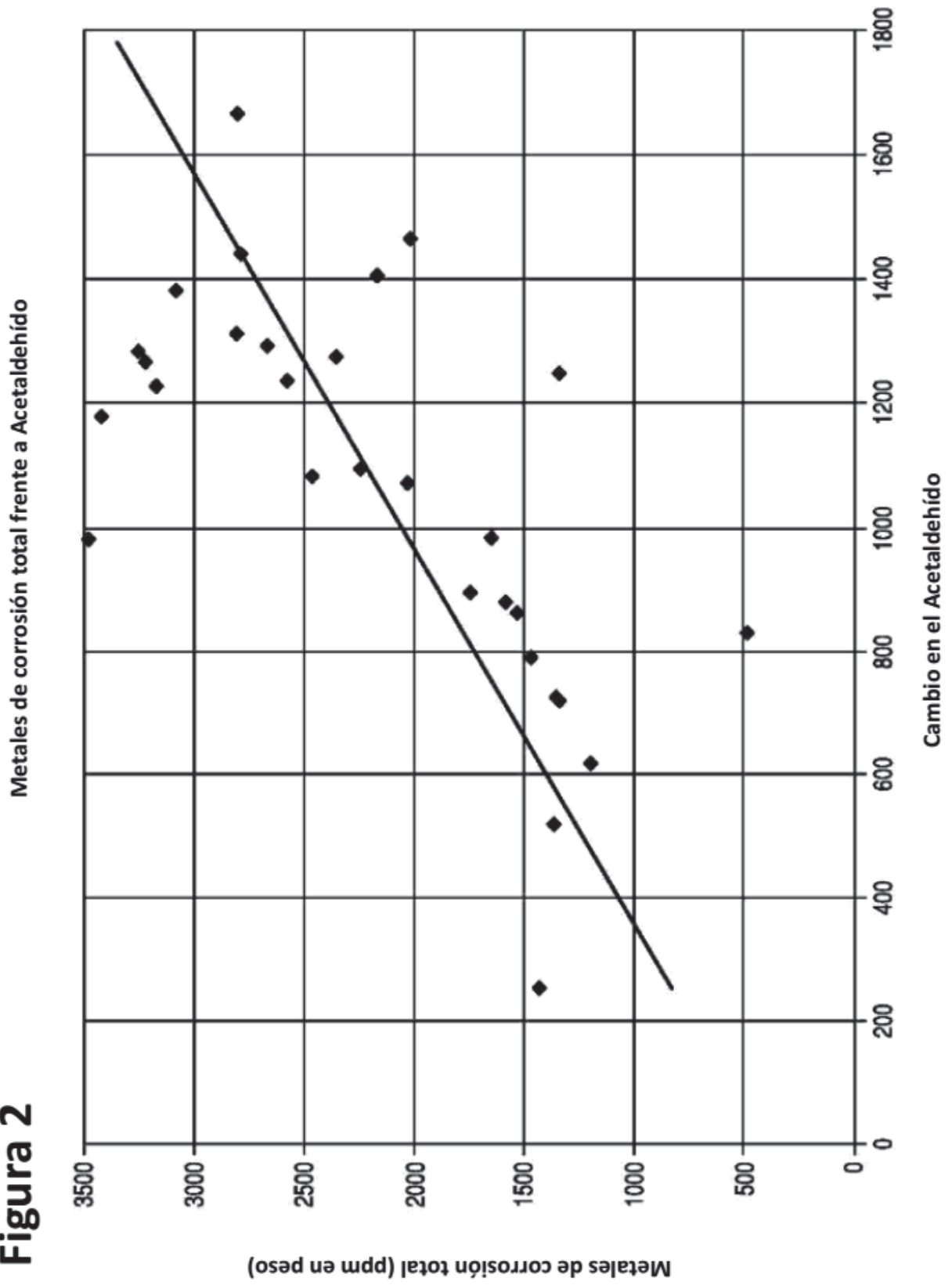
25 **Ejemplo 3**

25 Se midió fuera de línea una porción de un medio de reacción formado de acuerdo con el proceso descrito en la presente descripción como el Ejemplo 2 a cuatro concentraciones discretas de hierro. Como se muestra en la Figura 7, hubo una relación directa entre la concentración de hierro y el cambio en el rendimiento del espacio-tiempo del metano como un por ciento del rendimiento espacio-tiempo del ácido acético.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir ácido acético que comprende:
 5 carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en un reactor en un medio de reacción que comprende agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro, en donde el catalizador de rodio está presente en el medio de reacción en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en forma de rodio;
 separar una porción del medio de reacción en un recipiente de evaporación para formar una corriente menos volátil y una corriente de vapor de producto que comprende ácido acético;
 10 reciclar una corriente líquida al reactor, en donde la corriente líquida comprende una porción de la corriente menos volátil y en donde la corriente líquida comprende hierro;
 establecer un valor umbral de hierro para la porción del medio de reacción, en donde el valor umbral de la concentración de hierro es un valor seleccionado dentro del intervalo de 500 ppm en peso a 1200 ppm en peso;
 determinar un contenido de hierro en la porción del medio de reacción;
 15 eliminar al menos una porción del hierro de la corriente líquida al poner en contacto una porción de la corriente líquida con una resina de intercambio catiónico cuando el contenido de hierro supera el valor umbral; y
 mantener una concentración de hierro en el medio de reacción de 100 a 500 ppm en peso.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente líquida, después de la eliminación del hierro, comprende
 20 hierro en una cantidad de 1 a 1200 ppm en peso.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que al menos el 5 % del hierro se elimina del reciclaje del líquido.
- 25 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la concentración de hierro en ppm en peso se mantiene menor que la concentración del catalizador de rodio en ppm en peso.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además mantener al menos el 85 % del rodio necesario para el rendimiento espacio-tiempo efectivo para lograr el 100 % del rendimiento espacio-
 30 tiempo máximo.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la corriente menos volátil comprende ácido acético en una cantidad de 60 a 90 % en peso, catalizador de rodio en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso en forma de rodio, metales de corrosión en una cantidad total de 10 a 2500 ppm en peso, yoduro de litio en una cantidad de 5 a 20 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 1 a 25 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso y agua en una cantidad de 0,1 a 8 % en peso.
 35
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el material del reactor comprende un metal de transición o una aleación basada en un metal de transición y/o en el que el material del recipiente de evaporación comprende un metal de transición o una aleación basada en un metal de transición.
 40
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además separar la corriente de vapor de producto que comprende ácido acético en un tren de purificación primaria para obtener un producto de ácido acético y una o más corrientes de reciclaje.
 45
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que la corriente líquida comprende una porción de una o más corrientes de reciclaje.
10. El proceso de la reivindicación 8, en el que al menos una de una o más de las corrientes de reciclaje comprende
 50 hierro.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende además dirigir al menos una corriente a un sistema de eliminación de compuesto reductor de permanganato para obtener una corriente enriquecida en acetaldehído.
 55
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el medio de reacción comprende acetaldehído en una cantidad no superior a 1500 ppm en peso.

Figura 2



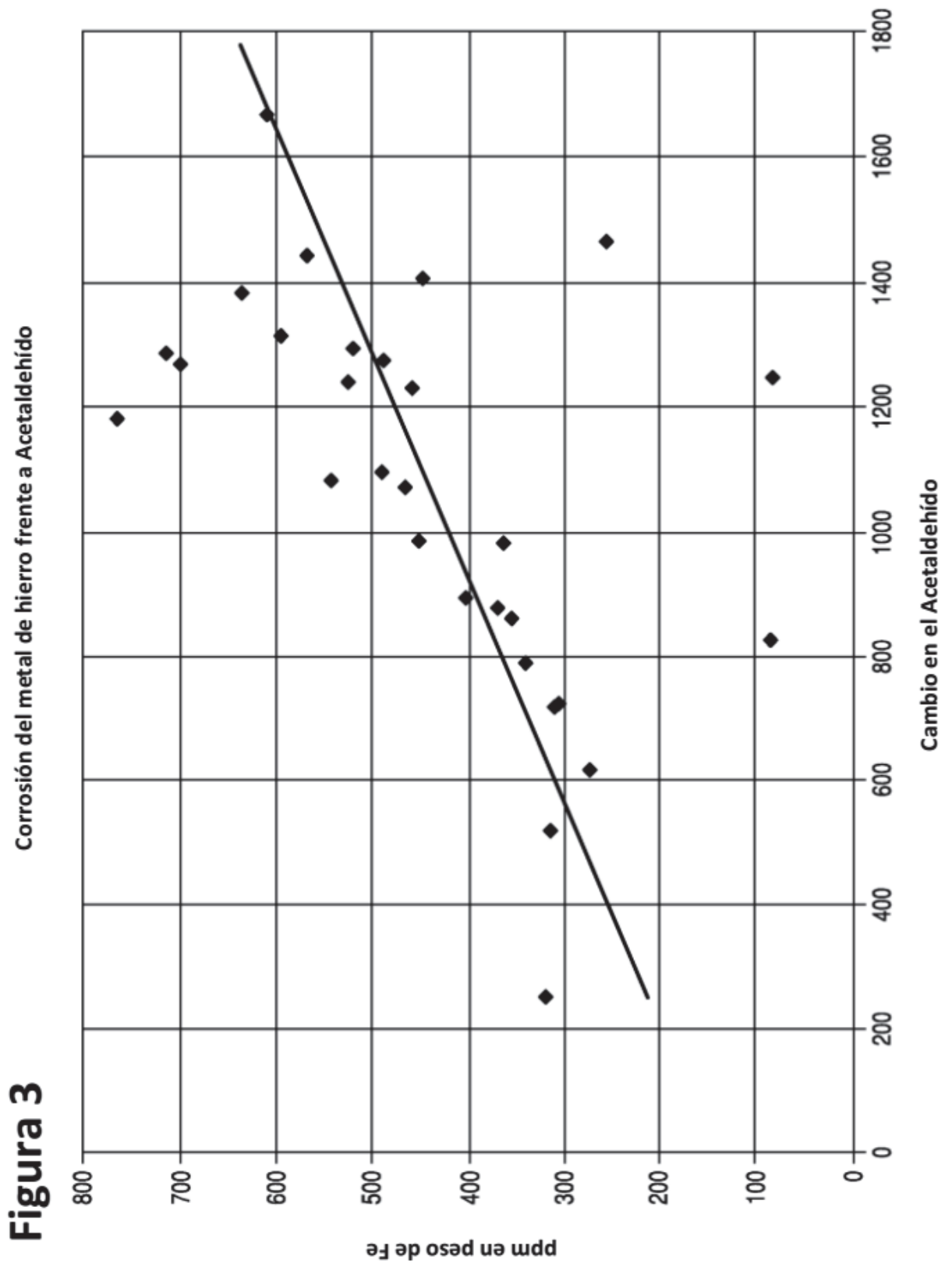


Figura 4

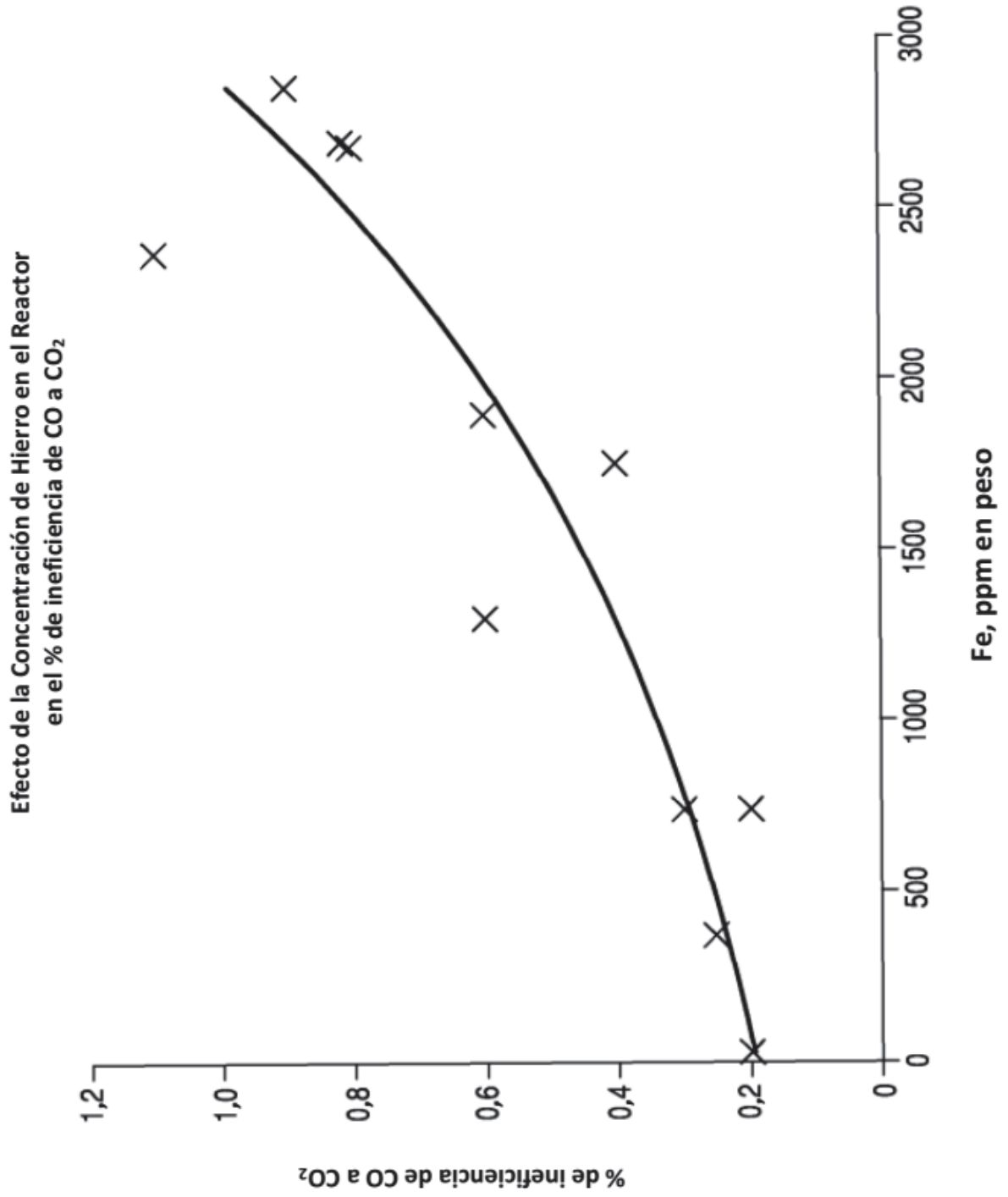


Figura 5

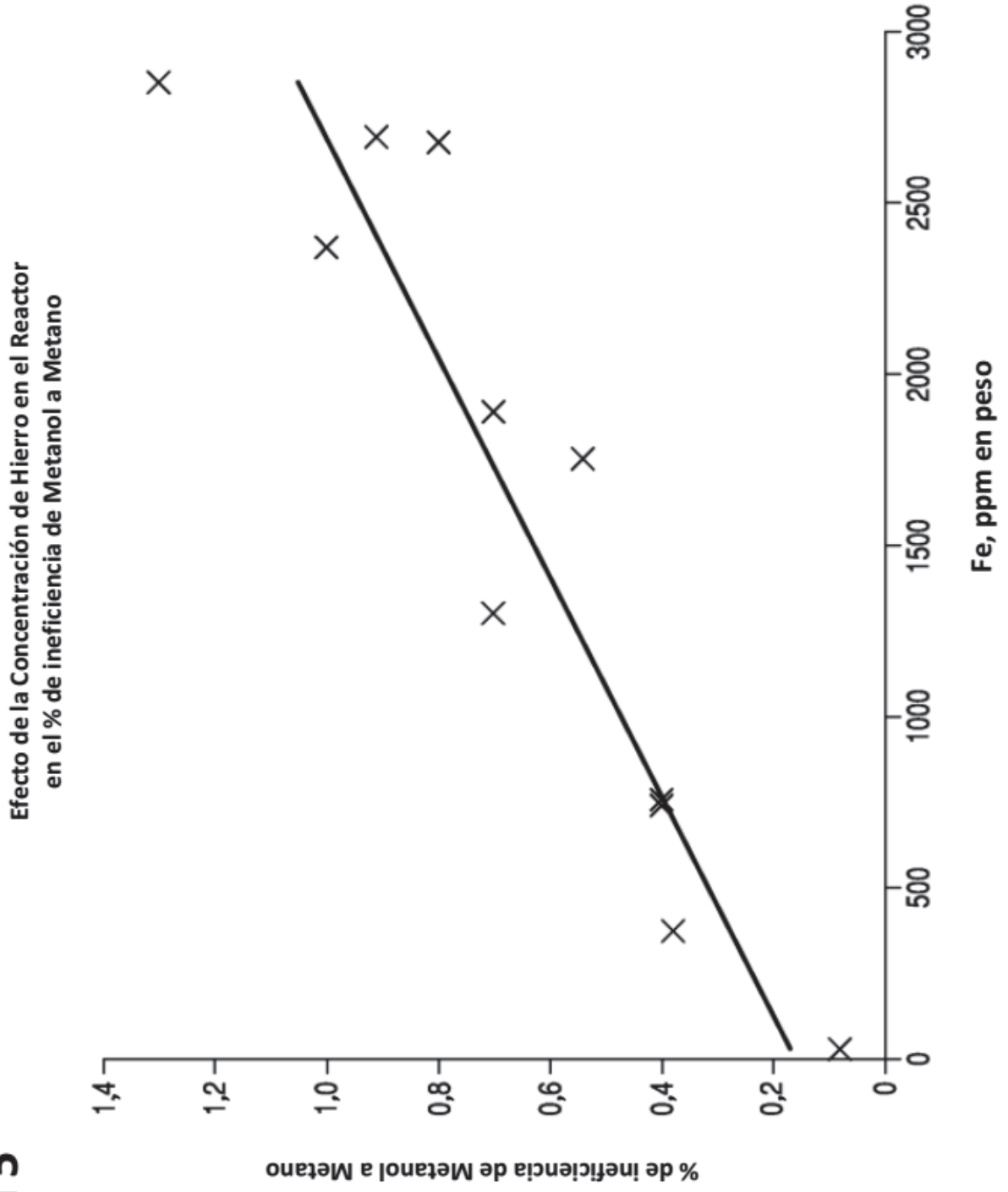
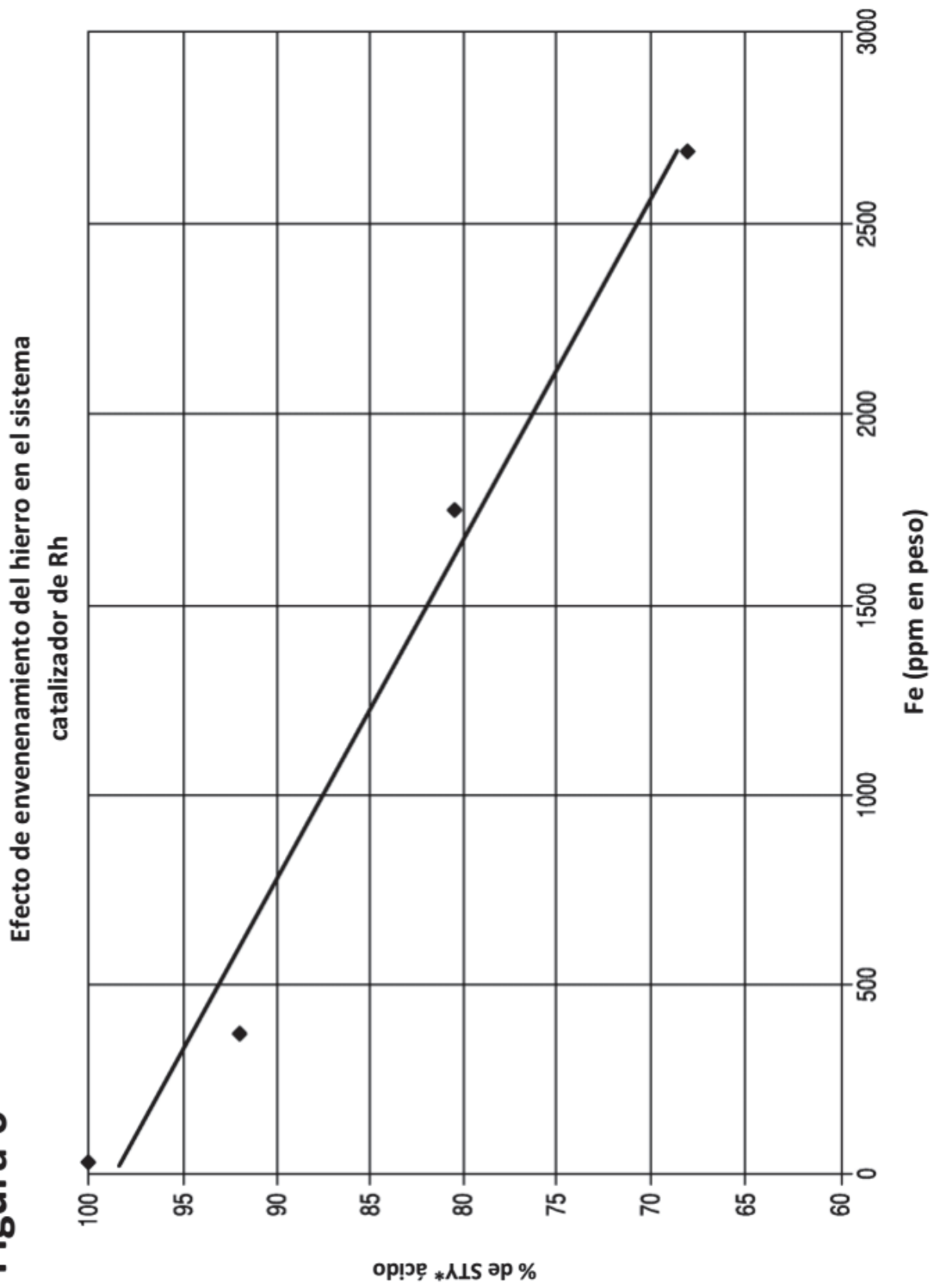


Figura 6



STY de CH4 como un % del STY ácido frente a la
Concentración de Hierro

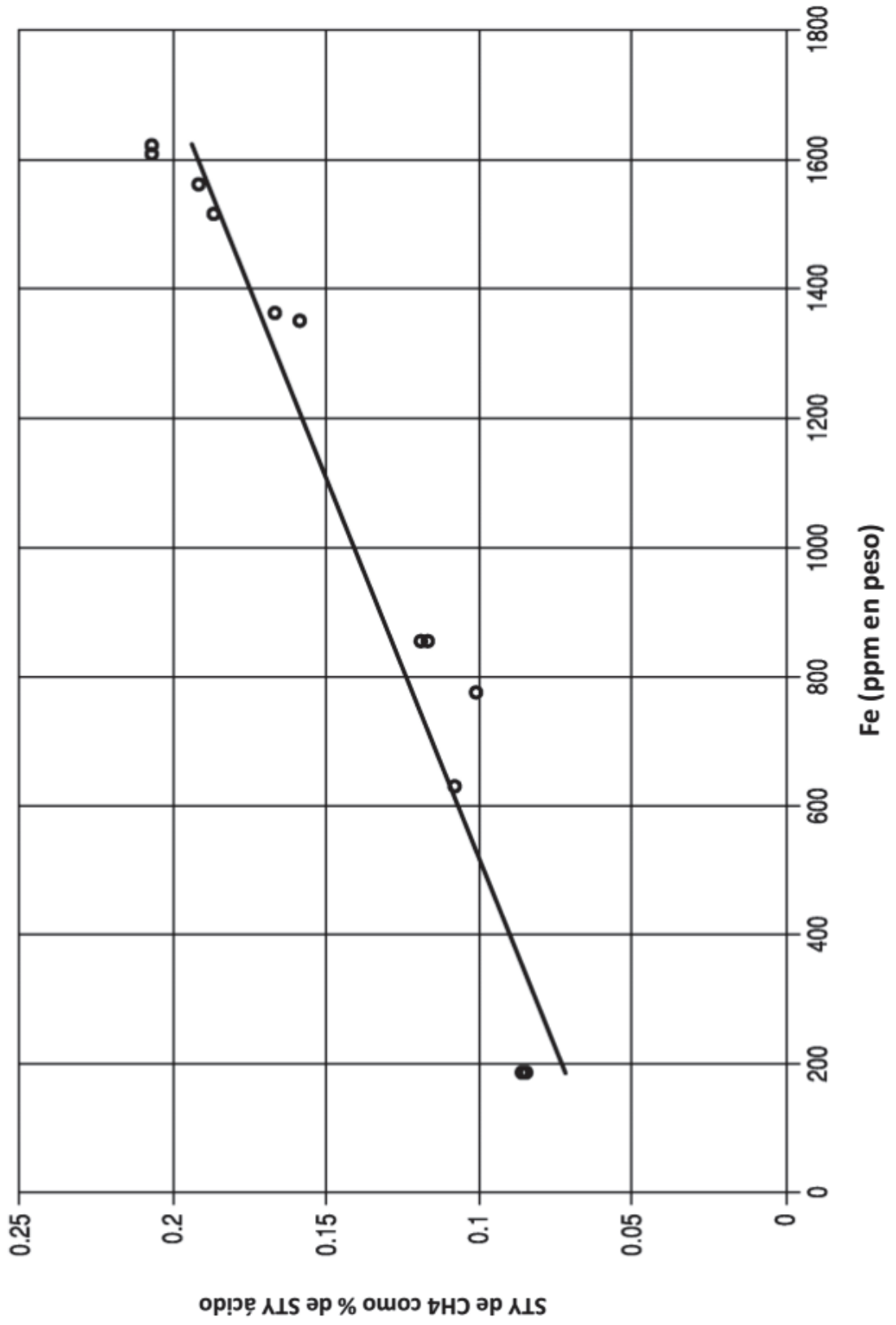


Figura 7