

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 825 702**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/12** (2006.01)

**C07C 51/47** (2006.01)

**C07C 53/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2015 PCT/US2015/053737**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16160060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15781266 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 3277654**

54 Título: **Procesos para producir ácido acético**

30 Prioridad:

**01.04.2015 US 201562141490 P**

**23.04.2015 US 201514694913**

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

**17.05.2021**

73 Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION  
(100.0%)**

**222 W. Las Colinas Blvd., Suite 900N  
Irving, TX 75039, US**

72 Inventor/es:

**SCATES, MARK O.;  
ABREGO, SARAH LANE;  
LIU, YAW-HWA y  
SHAVER, RONALD D.**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ POU, Felipe**

ES 2 825 702 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 producir ácido acético

## 5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a procesos para producir ácido acético y, en particular, a procesos mejorados para eliminar cationes de litio, los cuales pueden derivarse de y/o generarse por compuestos de litio en el medio de reacción, antes de eliminar los yoduros de un proceso de carbonilación de baja energía para producir ácido acético purificado.

10

## Antecedentes de la invención

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

Un proceso comercial exitoso y ampliamente usado para sintetizar ácido acético implica la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono. El catalizador contiene rodio y/o iridio y un promotor de halógeno, típicamente yoduro de metilo. La reacción se lleva a cabo burbujeando continuamente monóxido de carbono a través de un medio de reacción líquido en el cual esta disuelto el catalizador. El medio de reacción comprende ácido acético, acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y el catalizador. Los procesos comerciales para la carbonilación de metanol incluyen los descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 3,769,329. Otro proceso convencional de carbonilación de metanol incluye el proceso Cativa™, el cual se discute en Jones, J. H. (2002), "The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid," Platinum Metals Review, 44 (3): 94-105.

El proceso AO™ para la carbonilación de un alcohol para producir el ácido carboxílico que tiene un átomo de carbono más que el alcohol en presencia de un catalizador de rodio se describe en las Patentes de Estados Unidos. Núms. 5,001,259; 5,026,908; y 5,144,068; y EP0161874. Como se describe en estos documentos, el ácido acético se produce a partir de metanol en un medio de reacción que contiene acetato de metilo (MeAc), haluro de metilo, especialmente yoduro de metilo (MeI) y rodio presente en una concentración catalíticamente efectiva. Estas patentes describen que la estabilidad del catalizador y la productividad del reactor de carbonilación pueden mantenerse a niveles altos, incluso a concentraciones de agua muy bajas, es decir, 4 por ciento en peso o menos, (a pesar de la práctica previa de mantener aproximadamente 14-15 % en peso de agua) manteniendo en el medio de reacción, junto con una cantidad catalíticamente efectiva de rodio, al menos una concentración finita de agua, por ejemplo, 0,1 % en peso, y una concentración especificada de iones yoduro por encima del ion yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Este ion yoduro es una sal simple, siendo preferente el yoduro de litio. La sal puede formarse in situ, por ejemplo, adicionando acetato de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio u otras sales de litio de aniones compatibles con el medio de reacción. Las patentes enseñan que la concentración de acetato de metilo y sales de yoduro son parámetros importantes que afectan la velocidad de carbonilación del metanol para producir ácido acético, especialmente a concentraciones bajas de agua del reactor. Mediante el uso de concentraciones relativamente altas de acetato de metilo y sal de yoduro, se logra un alto grado de estabilidad del catalizador y productividad del reactor incluso cuando el medio de reacción líquido contiene agua en concentraciones finitas tan bajas como 0,1 % en peso. Además, el medio de reacción empleado mejora la estabilidad del catalizador de rodio, es decir, la resistencia a la precipitación del catalizador, especialmente durante las etapas de recuperación del producto del proceso. En estas etapas, la destilación para propósitos de recuperación del producto de ácido acético tiende a eliminar del catalizador el monóxido de carbono el cual, en el ambiente mantenido en el recipiente de reacción, es un ligando con efecto estabilizador sobre el rodio.

La patente de Estados Unidos Núm. 5,144,068 describe un proceso para producir ácido acético mediante la reacción de metanol con monóxido de carbono en un medio de reacción líquido que contiene un catalizador de rodio (Rh) y que comprende agua, ácido acético, yoduro de metilo y acetato de metilo, en donde la estabilidad del catalizador se mantiene en la reacción manteniendo en dicho medio de reacción durante el curso de dicha reacción de 0,1 % en peso a 14 % en peso de agua junto con (a) una cantidad efectiva en el intervalo de 2 % en peso a 20 % en peso de un estabilizador de catalizador seleccionado del grupo que consiste de sales de yoduro que son solubles en dicho medio de reacción en una concentración efectiva a una temperatura de reacción, (b) de 5 % en peso a 20 % en peso de yoduro de metilo y (c) de 0,5 % en peso a 30 % en peso de acetato de metilo. Las sales de yoduro adecuadas pueden ser una sal cuaternaria de yoduro o una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y el Grupo IIA de la Tabla Periódica.

65

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

Las técnicas convencionales para eliminar tales impurezas incluyen el tratamiento de las corrientes crudas del producto ácido con oxidantes, ozono, agua, metanol, carbón activado, aminas y similares. Tales tratamientos pueden combinarse o no con la destilación del ácido acético. El tratamiento más habitual de purificación implica una serie de destilaciones para producir un ácido acético purificado adecuado como producto final. Se conoce que para eliminar las impurezas de carbonilo de las corrientes orgánicas se tratan las corrientes orgánicas con un compuesto de amina tal como la hidroxilamina, que reacciona con los compuestos de carbonilo para formar oximas, seguido de destilación para separar el producto orgánico purificado de los productos de reacción de oxima. Sin embargo, el tratamiento adicional del ácido acético purificado añade costos al proceso y la destilación del producto de ácido acético tratado puede resultar en la formación de impurezas adicionales.

Aunque es posible obtener ácido acético de pureza relativamente elevada, el producto de ácido acético formado mediante el proceso de carbonilación con bajo contenido de agua y el tratamiento de purificación descrito anteriormente sigue siendo algo deficiente con respecto al tiempo de permanganato debido a la presencia de pequeñas proporciones de impurezas residuales. Debido a que un tiempo de permanganato suficiente es una importante prueba comercial, que puede requerirse que cumpla el producto ácido para que sea adecuado para muchos usos, la presencia de impurezas que disminuyen el tiempo de permanganato es inaceptable. Además, no ha sido económica o comercialmente viable eliminar cantidades mínimas de estas impurezas del ácido acético por destilación porque algunas de las impurezas tienen puntos de ebullición cercanos a los del producto de ácido acético o promotores de catalizadores que contienen halógenos, como el yoduro de metilo. Por tanto, se ha vuelto importante identificar métodos económicamente viables para eliminar las impurezas en cualquier parte del proceso de carbonilación sin contaminar el ácido acético purificado ni adicionar costos innecesarios.

Las composiciones de resina de intercambio catiónico ácidas fuertes macrorreticuladas o macroporosas se utilizan convencionalmente para reducir la contaminación por yoduro. Las composiciones de resina de intercambio adecuadas, por ejemplo, perlas individuales de las mismas, comprenden sitios que están funcionalizados con un metal, por ejemplo, plata, mercurio o paladio, y sitios que permanecen en forma ácida. Las composiciones de resina de intercambio que tienen poca o ninguna funcionalidad con metal no eliminan eficientemente los yoduros y, como tales, no se usan convencionalmente para hacerlo. Normalmente, las resinas de intercambio funcionalizadas con metal se proporcionan en un lecho fijo y una corriente que comprende el producto de ácido acético crudo se pasa a través del lecho fijo de resina. En el lecho de resina funcionalizada con metal, los contaminantes de yoduro contenidos en el producto de ácido acético crudo se eliminan de la corriente de producto ácido crudo.

La patente de Estados Unidos Núm. 6,657,078 describe un proceso de bajo contenido de agua que usa una resina de intercambio funcionalizada con metal para eliminar yoduros. La referencia también evita el uso de una columna de colas pesadas, lo que se traduce en un ahorro de energía.

El documento EP 87 870 describe un proceso para la producción de anhídrido acético con, o sin, la coproducción neta de ácido acético.

El documento US 2009/0187043 describe un proceso para la producción de ácido acético, en donde las impurezas del ácido acético se eliminan mediante el contacto del medio orgánico con un sustrato de intercambio catiónico intercambiado con plata o mercurio.

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

Se han usado otras resinas de intercambio iónico para eliminar las impurezas de yoduro del ácido acético y/o anhídrido acético. En la Patente de Estados Unidos Núm. 5,220,058 se describe el uso de resinas de intercambio iónico que tienen grupos funcionales tiol intercambiados con metal para eliminar las impurezas de yoduro del ácido acético y/o anhídrido acético. Típicamente, la funcionalidad tiol de la resina de intercambio iónico se intercambia con plata, paladio o mercurio.

Adicionalmente a los contaminantes de yoduro, los metales de las paredes de los recipientes usados en el sistema de producción de ácido acético a menudo se corroen y se disuelven en las composiciones del producto de ácido acético crudo. Por tanto, las corrientes convencionales de producto de ácido crudo a menudo comprenden contaminantes de la corrosión de metales así como contaminantes de yoduro. Se sabe que estos metales de corrosión interfieren con la reacción de carbonilación o aceleran reacciones competitivas tal como la reacción de desplazamiento de agua-gas. Típicamente, estos metales de corrosión pueden eliminarse de las corrientes de proceso mediante el paso de las corrientes a través de lechos de resina que comprenden resinas estándares de intercambio catiónico macrorreticulares o macroporosas.

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

Adicionalmente, se ha encontrado un problema asociado con el uso de resinas de intercambio catiónico ácidas fuertes intercambiadas con plata y es que la plata puede ser desplazada por metales de corrosión, como se describe en la Patente de Estados Unidos. Núm. 5,344,976. De acuerdo con esta patente, los iones metálicos contaminantes en el ácido y/o anhídrido pueden surgir de la corrosión o del uso de reactivos en el proceso corriente arriba. La patente describe el uso de un intercambiador catiónico en forma ácida para eliminar al menos una parte de los iones metálicos contaminantes tales como hierro, potasio, calcio, magnesio y sodio de una corriente de ácido carboxílico antes de contactar la corriente con la resina de intercambio catiónico ácida fuerte intercambiada para eliminar los compuestos de yoduro de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, yoduro de hidrógeno o sales de yoduro. Sin embargo, este proceso no describe la purificación para los procesos de carbonilación de baja energía y baja concentración de agua como se describió anteriormente que pueden contener litio y compuestos de yoduro de alquilo más grandes, además de yoduros.

Adicionalmente, otros esquemas introducen otros contaminantes que pueden necesitar ser eliminados del producto. Por ejemplo, es bien conocido en la técnica desde hace algún tiempo que la adición de un componente alcalino tal como KOH a la columna de secado de un proceso de purificación de la carbonilación es útil para inhibir la acumulación de HI en la columna. Ver, por ejemplo., la Publicación de Estados Unidos Núm. 2013/0264186 y referencias anteriores. Sin embargo, esta adición introduce un catión de potasio en el proceso que también puede desplazar la plata en una resina de intercambio catiónico ácida fuerte intercambiada con plata.

Otros procesos eliminan los metales de corrosión contaminantes en diferentes etapas del proceso, por ejemplo, de la composición del reactivo. La patente de Estados Unidos Núm. 4,894,477 describe un proceso que utiliza resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas en forma de litio para eliminar los metales de corrosión contaminantes. La Patente de Estados Unidos Núm. 5,731,252 describe el contacto de la solución de catalizador con un lecho de resina de intercambio iónico, en forma de litio, mientras se requiere la adición simultánea de una cantidad suficiente de agua para permitir que las sales de metales de corrosión en el medio catalizador se disocien de modo que pueda ocurrir el intercambio de iones y los metales de corrosión puedan eliminarse de la solución de catalizador del reactor.

No obstante el éxito de los procesos descritos anteriormente, existe la necesidad de procesos para procesos mejorados para producir ácido acético, en particular, procesos de baja concentración de agua y baja energía y métodos para eliminar los contaminantes de esos procesos.

## Resumen de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para producir ácido acético que comprende la carbonilación al menos de un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter de dimetilo y acetato de metilo en presencia de agua en una cantidad de 0,1 a 14 % en peso, un catalizador de rodio, yoduro de metilo, sales de yoduro y un compuesto de litio para mantener una concentración de acetato de litio mayor o igual a 0,3 % en peso, para formar un medio de reacción en un reactor; separar el medio de reacción para formar una corriente de reciclaje líquida y una corriente de vapor de producto; separar la corriente de vapor de producto en 2 columnas de destilación en un tren de purificación primaria para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y litio, en donde la separación de la corriente de vapor de producto comprende destilar la corriente de vapor de producto en una primera columna de destilación para formar una extracción lateral que comprende ácido acético; y destilar la extracción lateral en una segunda columna de destilación para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y litio en una cantidad menor o igual a 10 ppm en peso; contactar el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio; y contactar el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un ácido acético purificado.

5 En algunas realizaciones, el proceso puede comprender, además, condensar una cabeza de bajo punto de ebullición obtenida de la primera columna de destilación para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, y donde una porción de la fase líquida pesada se trata para eliminar al menos un compuesto reductor de permanganato seleccionado del grupo que consiste en acetaldehído, acetona, metiletilcetona, butilaldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído, 2-etilbutiraldehído, y los productos de condensación aldólica de los mismos.

10 En algunas realizaciones, la etapa de separar la corriente de vapor de producto puede comprender destilar la corriente de vapor de producto en una primera columna de destilación para formar una extracción lateral que comprende ácido acético; y después destilar la extracción lateral en una segunda columna de destilación para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y cationes seleccionados del grupo que consiste en los Grupos IA y IIA de la tabla periódica, cationes de nitrógeno cuaternario y cationes que contienen fósforo, por ejemplo, preferentemente cationes de litio.

15 En algunas realizaciones, el producto de ácido acético crudo se elimina como una corriente lateral por encima de la parte inferior de la segunda columna de destilación. Puede ser, por ejemplo, una corriente líquida. En otras realizaciones, el producto de ácido acético crudo puede eliminarse como un residuo de la parte inferior de la segunda columna de destilación.

20 Breve descripción de los dibujos

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

25 La Figura 1 ilustra un proceso para producir ácido acético con un lecho fijo de resina funcionalizada con metal para la eliminación de yoduro.

30 La Figura 2 ilustra otro proceso para producir ácido acético con un lecho fijo de resina funcionalizada con metal para la eliminación de yoduro.

35 Descripción detallada de la invención

En un principio debería notarse que en el desarrollo de cualquier realización real, deben tomarse numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos del desarrollador, tales como el cumplimiento de 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 componentes distintos de los citados o mencionados específicamente, como es evidente para alguien que tenga una experiencia media o razonable en la técnica.

40 Durante toda la especificación, incluidas las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a menos que se especifique lo contrario.

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

50 Todos los por cientos se expresan como por ciento en peso (% en peso), basado en el peso total de la corriente particular o composición presente, a menos que se indique lo contrario. La temperatura ambiente es de 25 °C y la presión atmosférica es de 101,325 kPa a menos que se indique lo contrario.

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

el acetaldehído puede abreviarse como "AcH";

60 el acetato de metilo puede abreviarse "MeAc";

el metanol puede abreviarse como "MeOH";

el yoduro de metilo puede abreviarse como "MeI";

65 el yoduro de hidrógeno puede abreviarse como "HI";

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

el éter de dimetilo puede abreviarse como "DME".

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

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

15 Este método de substracción 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 a todos los cationes que no son H<sup>+</sup> (como los cationes de Fe, Ni, Cr, Mo) y 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 no fiabilidad a la suposición sobre la cantidad de anión yoduro la cual podría estar asociada con estos metales. Finalmente, este método da lugar a una determinación poco fiable de la concentración real de HI, especialmente en vista de la capacidad de realizar una valoración simple directamente representativa de la concentración de HI.

25 Para los propósitos de la presente descripción, una "cabeza" o "destilado" de una columna de destilación se refiere a, al menos, una de las fracciones condensables de punto de ebullición más bajo la cual sale de, 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 de la presente descripción, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el proceso, como lo entenderá realmente un experto en la técnica. Los ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir nitrógeno, hidrógeno y similares. Del mismo modo, puede tomarse una corriente de cabeza justo debajo de la salida más alta de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción de ebullición más baja es una corriente no condensable o representa una corriente de minimis, como lo entendería fácilmente alguien de razonable habilidad en la técnica.

35 Los "fondos" o "residuos" 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 el presente documento como flujo desde la zona de colecta 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 del fondo producida por la columna es una sal, un alquitrán inutilizable, un producto de desecho sólido o una corriente de minimis como lo entendería fácilmente alguien de razonable habilidad en la técnica.

40 Para los propósitos de la presente descripción, las columnas de destilación comprenden una zona de destilación y una zona de colecta en la parte inferior. La zona de destilación incluye todo lo que esté por encima de la zona de colecta inferior, es decir, entre la zona de colecta de la parte inferior y la parte superior de la columna. Para los propósitos de la presente descripción, la zona de colecta inferior se refiere a la parte inferior de la columna de destilación en la cual 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 la cual fluye la corriente de fondo o residuo al salir del columna. La zona de colecta de la parte inferior puede incluir recalentadores, equipo de control y similares.

50 Debe entenderse que el término "conductos", "vías de flujo", "conductos de flujo" y similares en relación con los componentes internos de una columna de destilación se usan indistintamente para referirse a orificios, tubos, canales, rendijas, desagües, y similares, que están dispuestos a través y/o los cuales se proporciona una vía para que el líquido y/o el vapor se muevan desde un lado del componente interno al otro lado del componente interno. Ejemplos de conductos 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.

60 El tiempo de residencia promedio se define como la suma total de todo el volumen de líquido retenido para una fase dada dentro de una zona de destilación dividida por la velocidad 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, incluidos los colectores, distribuidores y similares, así como el líquido contenido en platos, dentro de tubos descendentes y/o dentro de secciones de lechos empacados estructural o aleatoriamente.

#### 65 Eliminación de litio

Esta invención se refiere a procesos para la producción de ácido acético y, en particular, a procesos mejorados para eliminar cationes, tales como litio, y yoduros, incluyendo yoduros de mayor peso molecular, por ejemplo, yoduros de alquilo C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>, de un proceso de carbonilación de baja energía. El proceso es capaz de eliminar al menos un catión derivado de y/o generado por un compuesto en el medio de reacción y estos cationes pueden seleccionarse del grupo que consiste en los Grupos IA y IIA de la tabla periódica, cationes de nitrógeno cuaternario y cationes que contienen fósforo. Estos cationes pueden derivarse y/o generarse mediante un compuesto en el medio de reacción. En una realización, el proceso está dirigido a eliminar un catión de litio derivado de y/o generado por el compuesto de litio en el medio de reacción, tal como yoduro de litio o acetato de litio. De acuerdo con la presente invención, el catión, y preferentemente el catión de litio, se elimina antes de la eliminación del yoduro para evitar el desplazamiento en la resina de intercambio de iones metálicos.

Con el aumento de las presiones de costos y los precios de la energía más altos, hay un aumento de la motivación para simplificar las operaciones de fabricación de productos químicos y, particularmente, para reducir el número de etapas de fabricación. Con respecto a esto, se observa que la Patente de Estados Unidos Núm. 5,416,237 describe un proceso de destilación en zona unitaria para preparar ácido acético. Tales modificaciones del proceso, aunque convenientes en términos de costos de energía, tienden a aumentar las demandas en el tren de purificación. En particular, menos reciclados y destilaciones tienden a introducir (o fallan al no eliminar) un nivel más alto de yoduros y otros promotores en el producto ácido crudo, y particularmente más yoduros de peso molecular elevado. Por ejemplo, el yoduro de octilo, yoduro de decilo y yoduros de dodecilo pueden estar presentes en el producto ácido crudo, así como yoduro de hexadecilo; todos los cuales son difíciles de eliminar mediante técnicas convencionales.

Se han desarrollado procesos de baja concentración de agua y baja energía para producir ácido acético mediante la carbonilación de metanol los cuales involucran un sistema catalizado por rodio que opera a una concentración de agua menor o igual a 14 % en peso, y más preferentemente menor o igual a 4,1 % en peso, y utilizando hasta 2 columnas de destilación en el tren de purificación primaria. El tren de purificación primaria está dirigido a eliminar componentes voluminosos, tales como agua, acetato de metilo, yoduro de metilo y yoduro de hidrógeno, de la corriente de vapor de producto del reactor/tanque de vaporización rápida para obtener ácido acético. Este tren de purificación primaria recibe la mayor parte del flujo de vapor del reactor y obtiene ácido acético como ácido acético purificado. Por ejemplo, las columnas del tren de purificación primaria incluyen la columna de colas ligeras y la columna de secado. Este tren de purificación primaria puede excluir columnas cuya función principal es eliminar componentes minoritarios como acetaldehído, alcanos y ácido propiónico.

El proceso para producir ácido acético en la reacción puede usar cationes, tales como cationes de litio, que los presentes inventores han descubierto que se acumulan en el producto ácido crudo. A diferencia de otros metales que pueden estar presentes en el producto de ácido acético crudo y que son el resultado de la corrosión de metales o metales del proceso corriente arriba, es decir, que se adicionan después del reactor, los cationes de litio pueden derivarse del y/o generarse por el compuesto de litio en el medio de reacción. Anteriormente se entendía que los compuestos de litio eran menos volátiles y permanecían en el reciclado líquido del tanque de vaporización rápida. Se ha descubierto ahora 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. Estos cationes residuales de litio pueden ser difíciles de eliminar y en el lecho de protección final del intercambio de metal pueden reemplazar de manera adversa los metales en el lecho de protección, que resulta en una eliminación deficiente de yoduro y en un aumento de los metales desplazados de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, en el ácido acético purificado. Por tanto, el ácido acético purificado también puede tener niveles inaceptables de yoduros a pesar de utilizar un lecho de protección de intercambio de metales. La presente invención proporciona un proceso para la eliminación de los cationes, particularmente los cationes de litio.

La fuente del catión puede derivarse de o ser generada *in situ* mediante una variedad de promotores, cocatalizadores, aditivos, etc. Por ejemplo, los procesos de baja concentración de agua y baja energía que implican el uso de un promotor tal como el yoduro de litio, el cual puede formarse *in situ* después de la adición de acetato de litio u otras sales de litio compatibles a la mezcla de reacción. Por lo tanto, las corrientes del proceso pueden contener cierta cantidad de iones de litio derivados de y/o generados por el compuesto de litio en el medio de reacción. Anteriormente se entendía que los iones de litio no afectaban la separación y pureza en el tren de purificación primaria. Adicionalmente, dado que el proceso utiliza un máximo de 2 columnas de destilación en el tren de purificación primaria y, preferentemente, la purificación primaria no incluye una columna para eliminar materiales de las colas pesadas, el producto ácido crudo puede contener compuestos de yoduro de alquilo más grandes, por ejemplo, yoduros de alquilo C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>, además de cationes, tales como litio. En algunas realizaciones, los yoduros presentes en una proporción mayor o igual de 10 %, o incluso mayor o igual de 50 %, tienen una longitud de cadena carbonada de más de 10 átomos de carbono. Por tanto, el producto ácido crudo puede comprender yoduros de alquilo C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub> en una cantidad mayor o igual a 10 partes por billón en peso (ppb en peso), por ejemplo, mayor o igual a 20 ppb en peso, mayor o igual a 50 ppb en peso, mayor o igual a 100 ppb en peso, mayor o igual a 1 ppm en peso, o mayor o igual a 10 ppm en peso. Estos yoduros de alquilo superiores pueden estar adicional a las impurezas de yoduro usuales de cadena más corta que se encuentran en el producto ácido crudo de un proceso de carbonilación promovido por yoduro, incluyendo yoduro de metilo, HI y yoduro de hexilo. Las impurezas de yoduro se eliminan típicamente del producto ácido crudo usando una resina de intercambio iónico ácida fuerte intercambiada con metal en la cual el metal es plata

o mercurio, por ejemplo. Sin embargo, se ha encontrado que la plata o el mercurio en la resina de intercambio iónico ácida fuerte intercambiada con metal pueden ser desplazados por el litio residual, lo que resulta en una menor capacidad y eficiencia de la resina y el potencial de contaminar el producto con plata o mercurio.

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

Los cationes también pueden estar presentes como resultado del uso de sales que no sean de litio, tal como mediante el uso de catalizadores quelantes bimetálicos de Rh que tienen una funcionalidad amina, tal como los descritos en CN1640543. De acuerdo con el documento CN1640543 la especie catiónica contiene átomos donantes de N y O y está formada por ácido aminobenzoico. La amina puede cuaternizar con yoduro de metilo *in situ* dentro del medio de reacción a las temperatura y presión de reacción para formar un catión de nitrógeno cuaternario. El catión de nitrógeno cuaternario, similar al catión de litio, puede transportarse con el producto ácido crudo y puede eliminarse usando la presente invención antes de los lechos de protección de intercambio de metales.

25 Por lo tanto, la presente invención implica un proceso de baja concentración de agua y baja energía para producir ácido acético mediante la carbonilación de metanol, éter dimetílico y/o acetato de metilo en presencia de una concentración de agua de 0,1 a 14 % en peso, un catalizador metálico, yoduro de metilo y compuestos de litio, como acetato de litio o yoduro de litio. La invención utiliza hasta 2 columnas de destilación en el tren de purificación primaria y purifica el producto ácido resultante acídico con un intercambiador catiónico en forma ácida para eliminar los iones de litio residuales derivados de y/o generados por el compuesto de litio en el medio de reacción seguido de tratamiento con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos que comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio. La resina de intercambio iónico intercambiada con metal puede tener al menos el 1 % de los sitios de intercambio ácidos fuertes ocupados por plata, mercurio, paladio y/o rodio, por ejemplo, al menos el 2 % de plata, mercurio, paladio y/o rodio al menos el 5 % de plata, mercurio, paladio y/o rodio, al menos el 10 % de plata, mercurio, paladio y/o rodio, o al menos el 20 % de plata, mercurio, paladio y/o rodio. Al usar un intercambiador catiónico para eliminar el litio antes del uso de una resina que tiene sitios catiónicos ácidos fuertes intercambiados con metal, el desplazamiento de plata, mercurio, paladio y/o rodio de los sitios intercambiados con metal por el litio se reduce o elimina durante el proceso que utiliza hasta 2 columnas de destilación en el tren de purificación primaria.

40 Los procesos particularmente preferidos son los que utilizan un intercambiador catiónico para eliminar el litio seguido de un sustrato catiónico intercambiado con plata para eliminar yoduros. El producto ácido crudo en muchos casos incluye yoduros orgánicos con una longitud de cadena alifática de C<sub>10</sub> o más que debe eliminarse. A veces, más de 10 % de los yoduros presentes, por ejemplo, más de 15 %, más de 30 % o incluso más de 50 %, tienen una longitud de cadena carbonada de 10 átomos de carbono o más.

Los yoduros de decilo y yoduros de dodecilo son especialmente frecuentes en ausencia de colas pesadas y otros aparatos de acabado y son difíciles de eliminar del producto. Los sustratos catiónicos intercambiados con plata de la presente invención eliminan, típicamente, más de 90 % de tales yoduros; a menudo, el producto ácido crudo tiene de 10 a 1000 ppb en peso de yoduro total antes del tratamiento, lo cual haría que el producto fuera inutilizable para aplicaciones sensibles a yoduro.

55 Es típico un nivel de yoduro de 20 ppb en peso a 1,5 ppm en peso en el producto ácido crudo antes del tratamiento para eliminar el yoduro; mientras que el tratamiento para eliminar el yoduro es preferentemente operativo para eliminar al menos aproximadamente el 95 % del yoduro total presente. En una realización típica, el tratamiento para eliminar el litio/yoduro implica el contacto del producto ácido crudo con un intercambiador catiónico para eliminar el 95 % en peso o más, por ejemplo, el 95 % en peso o más, el 97 % en peso o más, el 98 % en peso o más, el 99 % en peso o más, o el 99,5 % en peso o más de los iones de litio, seguido del contacto del producto ácido crudo con una resina de intercambio iónico macrorreticular funcionalizada con ácido sulfónico e intercambiada con plata, en donde el producto tiene un contenido de yoduro orgánico mayor de 100 ppb en peso, por ejemplo, más de 100 ppb en peso, más de 200 ppb en peso, más de 400 ppb en peso, más de 500 ppb en peso o más de 1000 ppb en peso, antes del tratamiento y un contenido de yoduro orgánico de menos de 10 ppb en peso, por ejemplo, menos de 10 ppb en peso, menos de 7 ppb en peso, menos de 5 ppb en peso, menos de 3 ppb en peso, menos de 2 ppb en peso, menos de 1 ppb peso, después del contacto con la resina.

65

También se ha encontrado que el litio es arrastrado en el producto ácido crudo en ausencia de colas pesadas y otros aparatos de acabado. Incluso en cantidades muy pequeñas de 10 ppb en peso de litio en el producto ácido crudo puede causar problemas para eliminar los yoduros. El litio en el producto ácido crudo que contiene ácido y que sale de la columna de secado de un proceso de ácido acético, por ejemplo, la última columna en el tren de purificación primaria, puede estar en una cantidad de hasta o igual a 10 ppm en peso, por ejemplo, hasta o igual a 5 ppm en peso, hasta o igual a 1 ppm en peso, hasta o igual a 500 ppb en peso, hasta o igual a 300 ppb en peso, o hasta o igual a 100 ppb en peso. En términos de intervalos, el producto ácido crudo puede comprender litio en una cantidad de 0,01 ppm en peso a 10 ppm en peso, por ejemplo, de 0,05 ppm en peso a 5 ppm en peso o de 0,05 ppm en peso a 1 ppm en peso. Utilizando un intercambiador catiónico en forma ácida antes de introducir el producto ácido crudo en una resina intercambiada con metal, pueden eliminarse cantidades significativas de litio. Por ejemplo, se podría eliminar más de o igual al 90 % en peso del litio en la corriente por el intercambiador catiónico, por ejemplo, más del 92, % en peso, más del 95 % en peso, más del 98 % en peso, o mayor del 99 % en peso. Por tanto, la corriente que sale del intercambiador catiónico en forma ácida puede contener menos de o igual a 50 ppb en peso de litio, por ejemplo, menos de 25 ppb en peso de litio, menos de o igual a 10 ppb en peso, o menos de o igual a 5 ppb en peso. Tal eliminación del litio puede extender en gran medida la vida útil de la resina intercambiada con metales.

#### Sistemas de producción de ácido acético

A continuación se describe un proceso ilustrativo de producción de ácido acético. 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 realización real, deben tomarse numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos del desarrollador, tales como el cumplimiento de 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 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 de metal del Grupo VIII, como el rodio, y un promotor de catalizador que contiene halógeno. Un proceso particularmente útil es la carbonilación catalizada con rodio a baja concentración de agua del metanol a ácido acético como se ejemplifica en la Patente de Estados Unidos Núm. 5,001,259. También se contemplan otros catalizadores metálicos, por ejemplo, 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 introduciendo en la zona de reacción rodio en forma de rodio metálico, sales de rodio tales como óxidos, acetatos, yoduros, carbonatos, hidróxidos, cloruros, etc., u otros compuestos que resulten en la formación de un compuesto de coordinación de rodio en el ambiente de reacción.

El catalizador metálico puede comprender un metal del Grupo VIII. Los catalizadores adecuados del Grupo VIII incluyen catalizadores de rodio y/o iridio. Cuando se usa un catalizador de rodio, el catalizador de rodio puede adicionarse en cualquier forma adecuada de manera que el rodio esté en la solución del catalizador como una mezcla de equilibrio que incluye  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ -anión, como es bien conocido en la técnica. Las sales de yoduro mantenidas 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 alcalinotérreo, amonio cuaternario, sal de fosfonio o mezclas de los mismos. En determinadas realizaciones, el copromotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de los mismos. El copromotor de la sal puede adicionarse 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, dado que en las condiciones operativas 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 correspondiente sal de yoduro copromotora del estabilizador. 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 utilizando un catalizador de iridio es bien conocida y se describe, de manera general, en las Patentes 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 de 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. Incluso más preferentemente, el promotor del catalizador que contiene halógeno está presente en forma de haluro de alquilo en el cual 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 un haluro de metilo y más preferentemente yoduro de metilo.

Los componentes del medio de reacción se mantienen dentro de límites definidos para asegurar una producción suficiente de ácido acético. El medio de reacción contiene una concentración del catalizador metálico, por ejemplo, de catalizador de rodio, en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso, por ejemplo, de 500 a 2000 ppm en peso, o de 600 a 1500 ppm en peso. La concentración de agua en el medio de reacción se mantiene en condiciones de baja concentración de agua, por ejemplo, agua en una cantidad menor o igual a 14 % en peso, de 0,1 % en peso a 14 % en peso, de 0,2 % en peso a 10 % en peso o más preferentemente de 0,25 % en peso a 5 % 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 la 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. Los intervalos descritos en esta solicitud incluyen los puntos finales, subintervalos y valores individuales a menos que se indique lo contrario.

La concentración de ácido acético en el medio de reacción es generalmente mayor o igual al 30 % en peso, por ejemplo, mayor o igual al 40 % en peso, mayor o igual al 50 % en peso, o mayor o igual a 60 % en peso.

En las realizaciones, 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 un ejemplo de realización, en el medio de reacción la concentración del catalizador de rodio se mantiene en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en el medio de reacción, la concentración de agua se mantiene en una cantidad 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 realizaciones, el compuesto de litio introducido en el reactor se selecciona del grupo que consiste en acetato de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxido de litio, otras sales orgánicas de litio y mezclas de los mismos. En realizaciones, el compuesto de litio es soluble en el medio de reacción. En una realización, puede usarse acetato de litio dihidratado como fuente del compuesto de litio.

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



Se cree que el acetato de litio proporciona 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 limitado por la teoría, el acetato de litio es una base conjugada del ácido acético y, por tanto, reacciona frente al yoduro de hidrógeno mediante una reacción ácido-base. Se cree que esta propiedad da como resultado un equilibrio de la reacción (I) el cual favorece los productos de reacción por encima de los producidos por el correspondiente equilibrio de acetato de metilo y yoduro de hidrógeno. Este equilibrio mejorado se favorece por concentraciones de agua inferiores al 4,1 % en peso en el medio de reacción. Adicionalmente, la volatilidad relativamente baja del acetato de litio en comparación con el acetato de metilo permite que el acetato de litio permanezca en el medio de reacción excepto por pérdidas de volatilidad y pequeñas cantidades de arrastre en el vapor del producto crudo. En contraste, 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 de 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 realizaciones, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene mayor o igual a 0,35 % en peso, o mayor o igual a 0,4 % en peso, o mayor o igual a 0,45 % en peso, o mayor o igual a 0,5 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene menor o igual a 0,7 % en peso, o menor o igual a 0,65 % en peso, o menor o igual a 0,6 % en peso, o menor o igual a 0,55 % en peso.

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

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

5 Por tanto, en una realización, 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 presencia de agua en una cantidad de 0,1 a 14 % en peso, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y yoduro de litio, para formar un medio de reacción en un reactor, donde la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene a menos de o igual a 0,7 % en peso, separando el medio de reacción para formar una corriente líquida de reciclaje y una corriente de vapor de producto, separando la corriente de vapor de producto en hasta 2 columnas de destilación en un tren de purificación primaria para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y al menos un catión de litio derivado de y/o generado por el compuesto de litio en el medio de reacción, contactar el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio, y contactar el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un ácido acético purificado.

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

25 La reacción de carbonilación del metanol al producto de ácido acético puede llevarse a cabo mediante el contacto de la alimentación de metanol con monóxido de carbono gaseoso burbujeado a través de un medio de reacción disolvente de ácido acético que contiene el catalizador de rodio, el promotor de yoduro de metilo, acetato de metilo y la sal de yoduro soluble adicional, en las condiciones adecuadas de temperatura y presión para formar el producto de carbonilación. Generalmente se reconocerá que es la concentración del ion yoduro en el sistema catalizador la que es importante y no el catión asociado con el yoduro, y que a una concentración molar dada de yoduro, la naturaleza del catión no es tan significativa como el efecto de la concentración de yoduro. Cualquier sal de yoduro de metal, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, u otros cationes tales como los basados en compuestos de amina o fosfina (opcionalmente, cationes terciarios o cuaternarios), pueden mantenerse 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 de metal, preferentemente es una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y Grupo IIA de la tabla periódica como se establece en "Handbook of Chemistry and Physics" publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83a edición). En particular, son útiles los yoduros de metales alcalinos, siendo particularmente adecuado el yoduro de litio. En el proceso de carbonilación con baja concentración de agua, el ion yoduro adicional superior al ion yoduro presente como yoduro de hidrógeno generalmente está presente en la solución de catalizador en cantidades tales 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.

45 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 ser afectada por numerosas variables, que incluyen la concentración de acetaldehído, acetato de etilo, acetato de metilo y yoduro de metilo en el medio de reacción. Además, se ha descubierto que el contenido de etanol en la fuente de metanol, la presión parcial de hidrógeno y el contenido de hidrógeno en la fuente de monóxido de carbono afectan 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.

55 En realizaciones, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede mantenerse, además, por debajo de 250 ppm en peso manteniendo la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción a menos de o igual a 750 ppm en peso sin eliminar el ácido propiónico del producto de ácido acético.

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

En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción puede mantenerse controlando al menos una de la presión parcial de hidrógeno, la concentración de acetato de metilo, la concentración de yoduro de metilo y/o la concentración de acetaldehído en el medio de reacción.

65

En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla para que sea menor o igual a 750 ppm en peso, o por ejemplo, menor o igual a 650 ppm en peso, o menor o igual a 550 ppm en peso, o menor o igual a 450 ppm en peso, o menor o igual a 350 ppm en peso. En las realizaciones, la concentración del yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla a un valor mayor 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 menor o igual a 650 ppm en peso, o por ejemplo, 550 ppm en peso, o 450 ppm en, o 350 ppm en peso.

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

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

Las temperaturas de reacción típicas para la carbonilación pueden ser de 150 a 250 °C, por ejemplo, de 160 a 240 °C, 170 - 230 °C, siendo el intervalo de temperatura de 180 a 225 °C un intervalo preferido. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente pero es, típicamente, de 2 a 30 atm, por ejemplo, de 3 a 10 atm. La presión parcial de hidrógeno en el reactor es típicamente de 0,05 a 2 atm, por ejemplo, de 1 a 1,9 atm. En algunas realizaciones, 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 oscilar entre 15 y 40 atm. La velocidad de producción del ácido acético puede ser de 5 a 50 mol/L·h, por ejemplo, de 10 a 40 mol/L·h, y preferentemente de 15 a 35 mol/L·h.

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

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

En un proceso de carbonilación típico, se introduce continuamente monóxido de carbono en el reactor de carbonilación, convenientemente por debajo del agitador, el cual puede usarse para agitar el contenido. La alimentación gaseosa se dispersa completamente preferentemente a través del líquido de reacción mediante este medio de agitación. La corriente gaseosa de purga 106 convenientemente se ventila del reactor 104 para evitar la acumulación de subproductos gaseosos y para mantener una presión parcial de monóxido de carbono establecida a una presión total dada del reactor. En una realización, la corriente gaseosa de purga 106 contiene bajas cantidades de yoduro de hidrógeno de menos de o igual a 1 % en peso, por ejemplo, menos de o igual a 0,9 % en peso, menos de o igual a 0,8 % en peso, menos de o igual a 0,7 % en peso, menos o igual a 0,5 % en peso, menos o igual a 0,3 % en peso. El yoduro de hidrógeno en exceso de estas cantidades puede aumentar la función del depurador para evitar que se purgue el yoduro de hidrógeno. La temperatura del reactor puede controlarse y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión total deseada del reactor. La corriente 113 que comprende el medio de reacción líquido sale del reactor 104.

El sistema de producción de ácido acético incluye preferentemente el tren de purificación primaria 108 empleado para recuperar el ácido acético y reciclar la solución de catalizador, yoduro de metilo, acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del proceso. El tren de purificación primaria 108 incluye la columna 124 de colas ligeras y la columna de secado 130, y las bombas asociadas, receptores superiores, condensadores, etc. Por tanto, también se introducen en el reactor 104 una solución de catalizador reciclado, tal como la corriente 110 del recipiente de vaporización rápida 112 y, opcionalmente, una o más de las corrientes de reciclado 114, 116, 118 y 120. Por supuesto, una o más de las corrientes de reciclado pueden combinarse antes de introducirse en el reactor. El sistema de separación también controla preferentemente el contenido de agua y ácido acético en el reactor de carbonilación, así como en todo el sistema, y facilita la eliminación de PRC.

#### Recipiente de vaporización rápida

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 vaporización rápida 112 mediante la corriente 113. En el recipiente de vaporización rápida 112, el producto crudo se separa en una etapa de separación rápida para obtener una corriente de vapor de producto 122 que comprende ácido acético y una corriente menos volátil 110, por ejemplo, una corriente de reciclado líquido, que comprende una solución que contiene el catalizador (predominantemente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo y agua), la cual preferentemente se recicla al reactor, como se discutió anteriormente. La corriente de vapor de

producto 122 también comprende yoduro de metilo, acetato de metilo, agua y compuestos reductores de permanganato (PRC). Los gases disueltos que salen del reactor y entran en el recipiente de vaporización rápida comprenden una porción del monóxido de carbono y también pueden contener subproductos gaseosos como metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Estos gases disueltos salen del recipiente de vaporización rápida como parte de la corriente de cabeza.

En una realización, la corriente de vapor de producto 122 comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, acetaldehído y yoduro de hidrógeno. En una realización, la corriente de vapor de producto 122 comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 20 a 50 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso y agua en una cantidad menor o igual al 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de vapor de producto. En otra realización, la corriente de vapor de producto 122 comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso y agua en una cantidad menor o igual 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 122 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 realización 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, basado 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 realizaciones, el acetaldehído puede estar presente en cantidades menores o iguales a 0,01 % en peso. La corriente de vapor de producto 122 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de vapor de producto, por ejemplo, menor o igual a 0,5 % en peso, o menor o igual a 0,1 % en peso. La corriente de vapor de producto 122 preferentemente está sustancialmente libre de, es decir, contiene menos de o igual a 0,0001 % en peso, de ácido propiónico, basado en el peso total de la corriente de vapor de producto.

La corriente menos volátil 110 comprende ácido acético, el catalizador metálico, metales de corrosión, así como otros compuestos diversos. En una realización, la corriente líquida de reciclado comprende ácido acético en una cantidad del 60 al 90 % en peso, catalizador metálico en una cantidad del 0,01 al 0,5 % en peso; metales de corrosión (por ejemplo, níquel, hierro y cromo) en una cantidad total de 10 a 2500 ppm en peso; yoduro de litio en una cantidad de 5 a 20 % en peso; yoduro de metilo en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso; acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso; agua en una cantidad de 0,1 a 8 % en peso; acetaldehído en una cantidad menor o igual a 1 % en peso (por ejemplo, de 0,0001 a 1 % en peso de acetaldehído); y yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 0,5 % en peso (por ejemplo, de 0,0001 a 0,5 % en peso de yoduro de hidrógeno).

#### Recuperación de ácido acético

La destilación y recuperación de ácido acético no está particularmente limitada para los propósitos de la presente invención. En una realización ilustrativa, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de vaporización rápida para formar un reciclado líquido 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 de cabeza de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, tratar opcionalmente una 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 parte inferior o una corriente lateral líquida de la segunda extraída dentro de los 5 platos desde la parte inferior de la segunda columna; poner en contacto el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio; y poner en contacto el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un ácido acético purificado. En la presente descripción se describen, además, varias realizaciones del tren de purificación primaria que tiene hasta 2 columnas de destilación.

#### Primera columna

La corriente de cabeza del recipiente de vaporización rápida 112 se dirige a la columna 124 de colas ligeras como corriente de vapor de producto 122, donde la destilación produce una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126, una corriente lateral 128 que contiene ácido acético y una corriente residual de alto punto de ebullición 116. En una realización, la corriente de vapor de producto 122 puede comprender ácido acético, acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y acetaldehído, junto con otras impurezas tales como yoduro de hidrógeno y crotonaldehído, y subproductos tales como ácido propiónico. El ácido acético eliminado mediante la extracción lateral 128 se somete preferentemente a una purificación adicional, tal como en la columna de secado 130 para la separación selectiva del ácido acético del agua.

La columna 124 de colas ligeras también forma preferentemente un residuo o corriente inferior 116, que comprende principalmente ácido acético y agua. Dado que la corriente inferior de colas ligeras 116 comprende típicamente algo de catalizador residual, puede ser beneficioso reciclar la totalidad o una porción de la corriente inferior de colas ligeras 116 al reactor 104. Opcionalmente, la corriente inferior de colas ligeras 116 puede combinarse con la fase del catalizador 110 del recipiente de vaporización rápida 112 y retornarse juntas al reactor 104, como se muestra en la FIG. 1. Aunque la concentración de ácido acético puede ser relativamente alta en la corriente residual de alto punto de ebullición 116, el flujo másico de la corriente residual de alto punto de ebullición 116 con respecto a la corriente lateral 128 es muy pequeño. En realizaciones, el flujo másico de la corriente residual de ebullición 116 es menor o igual a 0,75 % de la corriente lateral 128, por ejemplo, menor o igual a 0,55 %, o menor o igual a 0,45 %.

En una realización, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126 comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, por ejemplo, mayor o igual a 10 % en peso, o mayor o igual a 25 % en peso. La cantidad de agua puede llegar hasta el 80 % en peso. En términos de intervalos, la concentración de agua en la cabeza puede ser de 5 % en peso a 80 % en peso, por ejemplo, de 10 % en peso a 70 % en peso o de 25 % en peso a 60 % en peso. La reducción de la concentración de agua a menos del 5 % en peso no es ventajosa porque esto resulta en un gran reciclado de ácido acético de regreso al sistema de reacción el cual después establece un gran reciclado a través de todo el sistema de purificación. Adicionalmente al agua, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126 también puede comprender acetato de metilo, yoduro de metilo e impurezas de carbonilo, que se concentran preferentemente en la cabeza para eliminarse del ácido acético en la corriente lateral 128. Estas impurezas de carbonilo también pueden denominarse en la presente descripción PRC.

Como se muestra, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición 126 se condensa preferentemente y se dirige a una unidad de separación de fases de cabeza, como se muestra en el decantador de cabeza 134. Es conveniente que se mantengan las condiciones de manera que la corriente de vapor de cabeza condensada de bajo punto de ebullición 126, una vez en el decantador 134, pueda separarse para formar una fase líquida ligera 138 y una fase líquida pesada 118. La separación de fases debe mantener dos fases separadas, sin formar una tercera fase o emulsión entre las fases. El componente de emisiones gaseosas puede ventilarse a través de la línea 136 desde el decantador 134. En las realizaciones, el tiempo de residencia promedio de la corriente de vapor de cabeza condensada de bajo punto de ebullición 126 en el decantador de cabeza 134 es mayor o igual a 1 minuto, por ejemplo, mayor o igual a 3 minutos, mayor o igual a 5 minutos, mayor o igual a 10 minutos y/o el tiempo de residencia promedio es menor o igual a 60 minutos, por ejemplo, menor o igual a 45 minutos, o menor o igual a 30 minutos, o menor o igual a 25 minutos.

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

TABLA 1			
Fase Líquida Ligera Ilustrativa de las Colas Ligeras de Cabeza			
	conc. (% en Peso)	conc. (% en Peso)	conc. (% en Peso)
HOAc	1-40	1-25	5-15
Agua	50-90	50-80	60-80
de PRC	<5	<3	<1
Mel	<10	<5	<3
MeAc	1-50	1-25	1-15

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

TABLA 2			
Fase Líquida Pesada Ilustrativa de las Colas ligeras de Cabeza			
	conc. (% en Peso)	conc. (% en Peso)	conc. (% en Peso)
Agua	0,01-2	0,05-1	0,1-0,9
Acetato de metilo	0,1-25	0,5-20	0,7-15
Ácido acético	0,1-10	0,2-8	0,5-6

de PRC	<5	<3	<1
Yoduro de metilo	40-98	50-95	60-85

5 La densidad de la fase líquida pesada 118 puede ser de 1,3 a 2, por ejemplo, de 1,5 a 1,8, de 1,5 a 1,75 o de 1,55 a 1,7. Como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 6,677,480, la densidad medida en la fase líquida pesada 118 se correlaciona con la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. A medida que disminuye la densidad, aumenta la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. En una realización de la presente invención, la fase líquida pesada 118 se recicla al reactor y la fase líquida ligera 138 se controla para que se recicle a través de la misma bomba. Puede ser conveniente reciclar una porción de la fase líquida ligera 138 que no interrumpa la bomba y mantenga una densidad de la fase líquida ligera 138 y la fase líquida pesada combinadas de mayor o igual a 1,3, por ejemplo, mayor o igual a 1.4, mayor o igual a 1,5, o mayor o igual a 1,7. Como se describe en la presente descripción, una porción de la fase líquida pesada 118 puede tratarse para eliminar impurezas tales como acetaldehído.

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

#### Sistema de eliminación de PRC

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

Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la fase líquida ligera 133 y/o la fase líquida pesada 118 contienen PRC y el proceso puede incluir eliminar las impurezas de carbonilo, tales como el acetaldehído, que deterioran la calidad del producto de ácido acético y pueden eliminarse en columnas adecuadas de eliminación de impurezas y absorbedores como se describe en las Patentes 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, como el acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores de yoduro del catalizador 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.

Una porción de la fase líquida ligera 138 y/o fase líquida pesada 118 se alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 a través de las líneas 142 y 143, respectivamente, puede variar de 1 % a 99 % del flujo másico de la fase líquida ligera 138 y/o fase líquida pesada 118, por ejemplo, de 1 a 50 %, de 2 a 45 %, de 5 al 40 %, de 5 a 30 % o de 5 a 20 %. También en algunas realizaciones, una porción tanto de la fase líquida ligera 138 como de la fase líquida pesada 118 puede alimentar al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132. La porción de la fase líquida ligera 138 que no alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 puede enviarse por reflujo a la primera columna o reciclarse al reactor, como se describe en la presente descripción. La porción de la fase líquida pesada 118 que no alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC 132 puede reciclarse al reactor. Aunque una porción de la fase líquida pesada 118 puede enviarse por reflujo a la columna de colas ligeras, es más conveniente retornar la fase líquida pesada 118 enriquecida con yoduro de metilo al reactor.

En una realización, una porción de la fase líquida ligera 138 y/o la fase líquida pesada 118 se alimenta a una columna de destilación la cual enriquece la cabeza de la misma para tener acetaldehído y yoduro de metilo. En dependencia de la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas, y la cabeza de la segunda columna puede estar enriquecida en acetaldehído y yoduro de metilo. El éter dimetilico, que puede formarse in situ, también puede estar presente en la cabeza. La cabeza puede someterse a una o más etapas de extracción para eliminar un refinado enriquecido en yoduro de metilo y un extractante. Una porción del refinado puede retornarse a la columna de destilación, la primera columna, al decantador de cabeza y/o al reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada 118 se trata en el sistema de eliminación de PRC 132, puede ser conveniente retornar una porción del refinado a la columna de destilación o al reactor. Además, por ejemplo, cuando se trata la fase líquida ligera 138 en el sistema de eliminación de PRC 132, puede ser conveniente retornar una porción del refinado a la primera columna, al decantador de cabeza o al reactor. En algunas realizaciones, el extractante puede destilarse más para eliminar el agua, la cual se retorna a una o más etapas de extracción. Los fondos de la columna, los cuales contienen más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida ligera 138, también pueden reciclarse al reactor 104 y/o enviarse por reflujo a la columna 124 de las colas ligeras.

#### Columna de secado

Retornando al tren de purificación primaria, adicionalmente a la fase de cabeza, la columna 124 de colas ligeras también forma una extracción lateral de ácido acético 128, que preferentemente comprende principalmente ácido acético y agua. Para mantener una separación eficiente de producto, es importante que la composición de la extracción lateral 128 no varíe o fluctúe significativamente durante las operaciones normales. Por no varíe o fluctúe significativamente se entiende que la concentración de uno o más de los yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y la concentración de acetato de metilo es  $\pm 0,9$  % de la concentración de agua en la corriente secundaria, por ejemplo,  $\pm 0,7$  %,  $\pm 0,5$  %,  $\pm 0,4$  %,  $\pm 0,3$  %,  $\pm 0,2$  % o  $\pm 0,1$  %. La concentración de agua en la corriente lateral puede ser de 1 a 3 % en peso, por ejemplo, preferentemente de 1,1 a 2,5 % en peso. Por ejemplo, cuando la concentración de agua es de 2,5 % en peso, la concentración de los yoduros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>es de 1,6 a 3,4 % en peso, y la concentración de acetato de metilo es de 1,6 a 3,4 % en peso.

Opcionalmente, una porción de la extracción lateral 128 puede recircularse a la columna de colas ligeras, preferentemente a un punto debajo de donde se retira la extracción lateral 128 de la columna de colas ligeras, con el fin de mejorar la separación (no mostrado).

Dado que la extracción lateral 128 contiene agua además de ácido acético, la extracción lateral 128 de la columna 124 de colas ligeras se dirige preferentemente a la columna de secado 130, en la que el ácido acético y el agua se separan uno de otra. Como se muestra, la columna de secado 130 separa la extracción lateral 128 de ácido acético para formar la corriente de cabeza 144 compuesta principalmente de agua y la corriente de fondo 146 compuesta principalmente de ácido acético. La corriente de cabeza 144 se enfría y condensa preferentemente en una unidad de separación de fases, por ejemplo, un decantador 148, para formar una fase ligera 150 y una fase pesada 122. Como se muestra, una porción de la fase ligera se somete a reflujo, como se muestra en la corriente 152 y el resto de la fase ligera se retorna al reactor 104, como se muestra mediante la corriente 120. La fase pesada, la cual típicamente es una emulsión que comprende agua y yoduro de metilo, preferentemente se retorna en su totalidad al reactor 104, como se muestra mediante la corriente 122, opcionalmente después de combinarse con la corriente 120.

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

TABLA 3			
Composiciones ilustrativas de la Fase Ligera de la Cabeza de la Columna de Secado			
	conc. (% en Peso)	conc. (% en Peso)	conc. (% en Peso)
HOAc	1-20	1-15	1-10
Agua	50-90	60-90	70-90
Mel	<10	<5	<3
MeAc	1-20	1-15	1-10

En ciertas realizaciones, como se discutió, pueden adicionarse cantidades menores de un componente alcalino tal como KOH a la extracción lateral 128 a través de la línea 160 antes de ingresar a la columna de secado 130. En otras realizaciones, el componente alcalino también podría adicionarse a la columna de secado 130 al mismo nivel de altura que la corriente 128 que entra en la columna de secado 130 o a una altura superior del nivel de altura de la corriente 128 que entra en la columna de secado 130. Tal adición puede neutralizar el HI en la columna.

La corriente de fondo de la columna de secado 146 preferentemente comprende o consiste esencialmente de ácido acético. En realizaciones preferidas, la corriente de fondo de la columna de secado 146 comprende ácido acético en una cantidad superior al 90 % en peso, por ejemplo, superior al 95 % en peso o superior al 98 % en peso. En las realizaciones, esta corriente también puede ser esencialmente anhídrica, por ejemplo, que contiene menos de 0,2 % en peso de agua, por ejemplo, menos de 0,15 % en peso de agua, menos de 0,12 % en peso de agua, menos de 0,1 % en peso de agua, o menos del 0,05 % en peso de agua. Sin embargo, como se discutió, la corriente puede contener diferentes niveles de impurezas.

En la Figura 1, el producto ácido crudo se retira como residuo en la corriente de fondo de la columna de secado 146. En realizaciones, la corriente de fondo 146 comprende litio en una cantidad de hasta o igual a 10 ppm en peso, por ejemplo, hasta o igual a 5 ppm en peso, hasta o igual a 1 ppm en peso, hasta o igual a 500 ppb en peso, hasta o igual a 300 ppb en peso, o hasta o igual a 100 ppb en peso. En términos de intervalos, el producto ácido crudo puede comprender litio en una cantidad de 0,01 ppm en peso a 10 ppm en peso, por ejemplo, de 0,05 ppm en peso a 5 ppm en peso o de 0,05 ppm en peso a 1 ppm en peso. En términos de intervalos, la corriente lateral 170 puede comprender litio en una cantidad de 0,01 ppm en peso a 10 ppm en peso, por ejemplo, de 0,05 ppm en peso a 5 ppm en peso o de 0,05 ppm en peso a 1 ppm en peso. Además, la corriente de fondo 146 comprende agua en una cantidad de menos o igual a 0,2 % en peso, por ejemplo, de menos o igual a 0,15 % en peso, o de menos o igual a 0,12 % en peso, o de menos o igual a 0,11 % en peso. En una realización, el producto de ácido acético crudo puede ser esencialmente

anhidro. En realizaciones adicionales, se prefiere no diluir el producto ácido crudo con un diluyente acuoso, tal como agua.

5 Por tanto, en una realización se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de vaporización rápida para formar un líquido reciclado 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 de cabeza de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, tratar  
10 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 fondo que comprende ácido acético y en una cantidad de hasta o igual a 10 ppm en peso de litio, contactar el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio, y contactar el producto ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un  
15 ácido acético purificado.

Como se muestra en la Figura 2, en ciertas realizaciones, el producto ácido crudo de la columna de secado 130 puede tomarse de una corriente lateral 170 en una posición ligeramente por encima de la parte inferior 172 de la columna 130. En una realización, la corriente lateral 170 se retira dentro de 5 platos desde la parte inferior 172 de la columna 130, por ejemplo, dentro de 4 platos desde la parte inferior de la columna 130, dentro de 3 platos desde la parte inferior de la columna 130, o dentro de 2 platos desde la parte inferior de la columna 130. En algunas realizaciones, la corriente lateral 170 se retira en una posición entre 2 y 5 platos desde la parte inferior 172 de la columna 130, por ejemplo, una posición entre 3 y 5 platos desde la parte inferior de la columna 130, o una posición entre 3 y 4 platos desde la parte inferior de la columna 130. La corriente lateral 170 puede retirarse en la fase líquida de modo que el catión de litio sea similar al retiro de la concentración del catión de litio en la corriente de fondo 146 de las columnas de secado. Una corriente lateral líquida 170 puede ser ventajosa sobre una corriente de vapor en términos de consumir menos energía. Cuando se usa una corriente lateral líquida 170, otras impurezas tales como grupos que contienen carbonilo pesado, es decir, ácido propiónico, pueden concentrarse ventajosamente en la corriente de cola 174. La corriente residual 174 puede descartarse o purgarse del proceso 100.

La corriente lateral 170 contiene el producto de ácido acético crudo que se envía a la resina de intercambio catiónico para eliminar el litio. En realizaciones, la corriente lateral 170 comprende litio en una cantidad de hasta o igual a 10 ppm en peso, por ejemplo, hasta o igual a 5 ppm en peso, hasta o igual a 1 ppm en peso, hasta o igual a 500 ppb en peso, hasta o igual a 300 ppb en peso, o hasta o igual a 100 ppb en peso. En términos de intervalos, el producto ácido crudo puede comprender litio en una cantidad de 0,01 ppm en peso a 10 ppm en peso, por ejemplo, de 0,05 ppm en peso a 5 ppm en peso o de 0,05 ppm en peso a 1 ppm en peso. En términos de intervalos, la corriente lateral 170 puede comprender litio en una cantidad de 0,01 ppm en peso a 10 ppm en peso, por ejemplo, de 0,01 ppm en peso a 8 ppm en peso, de 0,05 ppm en peso a 5 ppm en peso o de 0,05 ppm en peso a 1 ppm en peso. Adicionalmente, la corriente lateral 170 comprende agua en una cantidad menor o igual a 0,2 % en peso, por ejemplo, menor o igual a 0,15 % en peso, o menor o igual a 0,12 % en peso, o menor o igual a 0,11 % en peso.

Por lo tanto, en otra realización, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende separar un medio de reacción formado en un reactor en un recipiente de vaporización rápida para formar un líquido reciclado y una corriente de vapor de producto, destilar la corriente de vapor de producto en una primera columna para obtener una primera corriente lateral y una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición que comprende agua en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separa bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, tratar  
45 opcionalmente una porción de la fase líquida pesada y/o la fase líquida ligera para eliminar al menos un PRC, destilar la primera corriente lateral en una segunda columna para obtener una segunda corriente lateral que comprende ácido acético y litio en una cantidad de hasta o igual a 10 ppm en peso, en donde la segunda corriente lateral es un líquido, contactar el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio, y contactar el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un ácido acético purificado.

55 En la presente invención, el producto ácido crudo retirado de los fondos o de la extracción lateral se procesa adicionalmente para eliminar el litio derivado de y/o generado por el compuesto de litio en el medio de reacción, mediante su paso a través del intercambiador catiónico en forma ácida y luego a través de resinas de intercambio iónico funcionalizadas con metal para eliminar el yoduro, antes de almacenarse o transportarse para uso comercial. Como se describe en la presente descripción, los intercambiadores catiónicos en forma ácida son adecuados para eliminar componentes derivados y/o generados por compuestos en el medio de reacción que se concentran en el producto ácido crudo. Una vez que se eliminan estos componentes, y en particular el litio, los yoduros pueden eliminarse mediante resinas de intercambio iónico funcionalizadas con metal para eliminar el yoduro.

Lechos de eliminación de yoduro/Usos de resinas de intercambio iónico

65

De acuerdo con el presente proceso, las corrientes de ácido carboxílico, por ejemplo, corrientes de ácido acético, que están contaminadas con haluros (por ejemplo, yoduros) y litio derivado de y/o generado por compuestos en el medio de reacción pueden contactar con una resina de intercambio catiónico en forma ácida seguido por una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácido que comprenden al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio en una variedad de condiciones operativas. Preferentemente, las composiciones de resina de intercambio iónico se proporcionan en lechos fijos. El uso de lechos fijos de eliminación de yoduro para purificar corrientes contaminadas de ácido carboxílico está bien documentado en la técnica (véase, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,615,806; 5,653,853; 5,731,252; y 6,225,498). Generalmente, una corriente contaminada de ácido carboxílico líquido se contacta con las composiciones de resina de intercambio iónico mencionadas anteriormente, mediante el flujo a través de una serie de lechos fijos estáticos. Los contaminantes de litio son eliminados por el intercambiador catiónico en forma ácida. Los contaminantes de haluro, por ejemplo, contaminantes de yoduro, se eliminan después por reacción con el metal de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal para formar los yoduros del metal. En algunas realizaciones, los restos hidrocarbonados, por ejemplo, grupos metilo, que pueden estar asociados con el yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso de ácido acético contaminado con yoduro de metilo, se produciría acetato de metilo como subproducto de la eliminación de yoduro. La formación de este producto de esterificación típicamente no tiene un efecto perjudicial sobre la corriente tratada de ácido carboxílico.

Pueden existir problemas similares de contaminación por yoduro en el anhídrido acético fabricado mediante un sistema catalizador de yoduro de rodio. Por tanto, el proceso de la invención puede utilizarse alternativamente en la purificación de corrientes de producto de anhídrido acético crudo.

Los intercambiadores de cationes en forma ácida adecuados para eliminar contaminantes de iones metálicos en la presente invención pueden comprender resinas de intercambio de cationes ácidas fuertes, por ejemplo, resinas macrorreticulares o macroporosas ácidas fuertes, por ejemplo, resina Amberlyst® 15 (DOW), Purolite C145 o Purolite CT145. La resina también puede ser una resina mesoporosa de intercambio catiónico ácida fuerte en forma ácida. También pueden usarse resinas quelantes y zeolitas.

Las resinas de intercambio iónico adecuadamente estables utilizadas en relación con la presente invención para preparar resinas intercambiadas con plata o mercurio para eliminar yoduro son típicamente del tipo "RSO3H" clasificadas como "ácido fuerte", esto es, resinas de intercambio catiónico macrorreticular (macroporoso) de tipo ácido sulfónico. Los sustratos de intercambio iónico particularmente adecuados incluyen las resinas Amberlyst® 15, Amberlyst® 35 y Amberlyst® 36 (DOW) adecuadas para su uso a temperaturas elevadas. Pueden emplearse otros sustratos de intercambio iónico estables, tales como zeolitas, siempre y cuando el material sea estable en el medio orgánico en las condiciones de interés, esto es, no se descomponga químicamente ni libere plata o mercurio en el medio orgánico en cantidades inaceptables. Los sustratos de intercambio catiónico de zeolita se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 5,962,735.

A temperaturas superiores a aproximadamente 50 °C, el sustrato catiónico intercambiado con plata o mercurio puede tender a liberar pequeñas cantidades de plata o mercurio en el orden de 500 ppb en peso o menos y, por lo tanto, el sustrato intercambiado con plata o mercurio es químicamente estable en las condiciones de interés. Más preferentemente, que las pérdidas de plata sean de menos de 100 ppb en peso en el medio orgánico y aún más preferentemente menos de 20 ppb en peso en el medio orgánico. Las pérdidas de plata pueden ser ligeramente mayores al inicio. En cualquier caso, si se desea, puede colocarse un lecho de material catiónico en forma ácida corriente abajo del material de intercambio de plata o mercurio adicionalmente al lecho de material catiónico en forma ácida corriente arriba del material de intercambio de plata o mercurio, para atrapar la plata o el mercurio liberados.

Las presiones durante las etapas de contacto con las resinas de intercambio están limitadas únicamente por la resistencia física de las resinas. En una realización, el contacto se realiza a presiones que 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 contaminada de ácido carboxílico se procese como un líquido. Así, por ejemplo, cuando se opera a presión atmosférica, la cual generalmente se prefiere basándose en consideraciones económicas, la temperatura puede oscilar entre 17 °C (el punto de congelación del ácido acético) y 118 °C (el punto de ebullición del ácido acético). Está dentro del alcance de los expertos en la técnica determinar los intervalos análogos para corrientes de productos que comprenden otros compuestos de ácido carboxílico. La temperatura de la etapa de contacto se mantiene preferentemente lo suficientemente baja para minimizar la degradación de la resina. En una realización, el contacto se lleva a cabo a una temperatura que varía de 25 °C a 120 °C, por ejemplo, de 25 °C a 100 °C o de 50 °C a 100 °C. Algunas resinas catiónicas macrorreticulares típicamente comienzan a degradarse significativamente (a través del mecanismo de desulfonación aromática catalizada por ácido) a temperaturas de 150 °C. Los ácidos carboxílicos que tienen hasta 5 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 4 átomos de carbono, o hasta 3 átomos de carbono, permanecen líquidos a estas temperaturas. Por tanto, la temperatura durante el contacto debe mantenerse por debajo de la temperatura de degradación de la resina utilizada. En algunas realizaciones, la temperatura de operación se mantiene por debajo de la temperatura límite de la resina, de acuerdo con la operación en fase líquida y la cinética deseada para la eliminación de litio y/o haluro.

La configuración de los lechos de resina dentro de un tren de purificación de ácido acético puede variar, pero el intercambiador catiónico debe estar corriente arriba de la resina intercambiada con metal. En una realización preferida, los lechos de resina se configuran después de una columna de secado final. Preferentemente, los lechos de resina están configurados en una posición en donde la temperatura del producto ácido crudo es baja, por ejemplo, menos de 120 °C o menos de 100 °C. La corriente que contacta la resina de intercambio catiónico en forma ácida y la corriente que contacta la resina intercambiada con metal pueden ajustarse a la misma temperatura o a diferentes temperaturas. Por ejemplo, la corriente que contacta con la resina de intercambio catiónico en forma ácida puede ajustarse a una temperatura de 25 °C a 120 °C, por ejemplo, de 30 °C a 100 °C, de 25 °C a 85 °C, de 40 °C a 70 °C, por ejemplo, de 40 °C a 60 °C, mientras que la corriente que contacta con la resina intercambiada con metal puede ajustarse a una temperatura de 50 °C a 100 °C, por ejemplo, de 50 °C a 85 °C, de 55 °C a 75 °C, o de 60 °C a 70 °C. Aparte de las ventajas discutidas anteriormente, la operación a temperaturas más bajas proporciona menos corrosión en comparación con la operación a temperaturas más altas. La operación a temperatura más baja proporciona una menor formación de contaminantes metálicos de corrosión, que, como se discutió anteriormente, pueden disminuir la vida útil general de la resina. Además, debido a que las temperaturas de operación más bajas resultan en una menor corrosión, los recipientes, ventajosamente, no necesitan estar hechos de costosos metales resistentes a la corrosión, y pueden usarse metales de menor calidad, por ejemplo, acero inoxidable estándar.

Con referencia a la Figura 1, la corriente de fondo 146 de la columna de secado se pasa primero a través del lecho de resina de intercambio catiónico 180 para eliminar los iones de litio. Aunque se muestra un lecho de resina de intercambio catiónico 180, debe entenderse que puede usarse una pluralidad de lechos de resina de intercambio catiónico en serie o en paralelo. Los intercambiadores catiónicos también pueden eliminar otros cationes presentes en la corriente, tales como potasio, si se adicionan por la línea 160 a la columna de secado 130 como una sal de potasio seleccionada del grupo que consiste en acetato de potasio, carbonato de potasio e hidróxido de potasio y metales de corrosión. Usando los intercambiadores catiónicos de la presente invención, el producto de ácido acético intermedio comprende menos litio que el producto de ácido acético crudo. En realizaciones, el producto de ácido acético intermedio contiene menos de o igual a 5 % en peso de litio presente en el producto de ácido acético crudo, por ejemplo, menos de o igual a 3 % en peso, menos de o igual a 2 %, o menos de o igual a 1,5 %, o menos de o igual a 1 %, o menos de o igual a 0,5%. Por tanto, cuando el producto de ácido acético crudo comprende litio en una cantidad ilustrativa de 400 ppb en peso, el producto ácido intermedio puede comprender menos de o igual a 20 ppb en peso de litio. En realizaciones, el producto ácido intermedio 182 comprende una cantidad reducida de litio en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso, por ejemplo, menor o igual a 50 ppb en peso, menor o igual a 20 ppb en peso, o menor o igual a 10 ppb en peso. Proporcionar una cantidad reducida de litio mantiene ventajosamente la eficiencia y/o la capacidad del lecho de resina de intercambio iónico intercambiada con metal 184 para eliminar yoduros.

La corriente intercambiada resultante, por ejemplo, el producto ácido intermedio 182, pasa después a través de un lecho de resina de intercambio iónico intercambiada con metal 184 que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos que comprenden al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio para eliminar yoduros de la corriente para producir un producto purificado 186. Aunque se muestra un lecho de resina de intercambio iónico intercambiada con metal 184, debe entenderse que puede usarse una pluralidad de lechos de resina de intercambio iónico intercambiada con metal en serie o en paralelo. Adicionalmente a los lechos de resina, pueden colocarse intercambiadores de calor (no mostrados) antes de cualquier lecho de resina para ajustar la temperatura de la corriente 146 y 182 a la temperatura apropiada antes de contactar con los lechos de resina. De manera similar, en la Figura. 2, el producto de ácido acético crudo se alimenta al lecho de resina de intercambio catiónico 180 desde la corriente lateral 170. Pueden colocarse intercambiadores de calor o condensadores antes de cualquier lecho de resina para ajustar la temperatura de la corriente 170 a la temperatura apropiada antes de contactar con los lechos de resina.

En una realización, la velocidad de flujo a través de los lechos de resina 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. El volumen del lecho del medio orgánico es el volumen del medio igual al volumen ocupado por el lecho de resina. Una velocidad de flujo de 1 BV/h significa que una cantidad de líquido orgánico igual al volumen ocupado por el lecho de resina pasa a través del lecho de resina en un período de tiempo de una hora.

Se obtiene una composición de ácido acético purificado como resultado del tratamiento del lecho de resina. La composición de ácido acético purificado, en una realización, comprende yoduros en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso, por ejemplo, menor o igual a 90 ppb en peso, menor o igual a 50 ppb en peso, menor o igual a 25 ppb en peso, o menor o igual a 15 ppb en peso. En una realización, la composición de ácido acético purificado comprende litio en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso, por ejemplo, menor o igual a 50 ppb en peso, menor o igual a 20 ppb en peso, o menor o igual a 10 ppb en peso. En términos de intervalos, la composición de ácido acético purificado puede comprender de 0 a 100 ppb en peso de yoduros, por ejemplo, de 0 a 50 ppb en peso, de 1 a 50 ppb en peso, de 2 a 40 ppb en peso; y/o de 0 a 100 ppb en peso de litio, por ejemplo, de 1 a 50 ppb en peso, o de 2 a 40 ppb en peso. En otras realizaciones, los lechos de resina eliminan al menos el 25 % en peso de los yoduros del producto de ácido acético crudo, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso. En una realización, los lechos de resina eliminan al menos el 25 % en peso del litio del producto de ácido acético crudo, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso.

Una ventaja del proceso es reducir el metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, que se acumula indeseablemente en el ácido acético purificado como producto final cuando no se usa un intercambiador catiónico para eliminar el litio derivado de y/o generado por el compuesto de litio en el medio de reacción. En una realización, el ácido acético purificado comprende un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso, por ejemplo, menor o igual a 90 ppb en peso, menor o igual a 80 ppb en peso, menor o igual a 70 ppb en peso, menor o igual a 60 ppb en peso, menor o igual a 50 ppb en peso, menor o igual a 40 ppb en peso, menor o igual a 30 ppb en peso, o menor o igual a 20 ppb en peso. En términos de intervalos, el ácido acético purificado comprende un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal, por ejemplo, plata, mercurio, paladio y rodio, en una cantidad de 0 a 100 ppb en peso, por ejemplo, de 0,1 a 100 ppb en peso, de 0,5 a 90 ppb en peso, de 1 a 80 ppb en peso, de 1 a 70 ppb en peso, de 1 a 60 ppb en peso, de 1 a 50 ppb en peso, de 1 a 40 ppb en peso, de 1 a 30 ppb en peso, o de 1 a 20 ppb en peso.

En una realización, se proporciona un proceso para producir ácido acético que comprende carbonillar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico y acetato de metilo en presencia de agua en una cantidad de 0,1 a 14 % en peso, una catalizador de rodio, yoduro de metilo y yoduro de litio, para formar un medio de reacción en un reactor, separando el medio de reacción para formar una corriente de reciclo líquido y una corriente de vapor de producto, separar la corriente de vapor de producto en hasta 2 columnas de destilación en un tren de purificación primaria para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y litio derivado de y/o generado por el compuesto de litio en el medio de reacción en donde el litio está en una cantidad menor o igual a 100 ppm en peso, contactar el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio que comprende litio en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso, siempre y cuando la cantidad de litio en el producto ácido intermedio es menor que en el producto ácido acético crudo, y contactar el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un ácido acético purificado que comprende un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso, litio en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso y yoduro en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.

### 30 Destilación

Las columnas de destilación de la presente invención pueden ser una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de placas, una columna de relleno u otras. Las columnas de placas pueden incluir una columna de placas perforadas, una columna de tapa de burbuja, una columna de plato Kittel, un plato uníflux o una columna de plato ondulado. Para una columna de placas, el número teórico de placas no está particularmente limitado y dependiendo de la especie del componente a separar, puede incluir hasta 80 placas, por ejemplo, de 2 a 80, de 5 a 60, de 5 a 50, o más preferentemente de 7 a 35. La columna de destilación puede incluir una combinación de diferentes aparatos de destilación. Por ejemplo, puede usar una combinación de columna con tapa de burbuja y columna de placa perforada, así como una combinación de columna de placa perforada y columna con relleno.

La temperatura y la presión de destilación en el sistema de destilación pueden seleccionarse adecuadamente dependiendo de la condición, tal como la especie del ácido carboxílico objetivo y la especie de la columna de destilación, o el objetivo de eliminación seleccionado 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 (normalmente, la presión de la parte superior de la columna) puede ser de 0,01 a 1 MPa, por ejemplo, de 0,02 a 0,7 MPa, y más preferentemente de 0,05 a 0,5 MPa en términos de presión manométrica. Además, la temperatura de destilación para la columna de destilación, específicamente, la temperatura interna de la columna a la temperatura de la parte superior de la columna, puede controlarse ajustando la presión interna de la columna y, por ejemplo, puede ser de 20 a 200 °C, por ejemplo, de 50 a 180 °C, y más preferentemente de 100 a 160 °C.

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

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

E1. 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 presencia de agua en una cantidad de 0,1 a 14 % en peso, un catalizador de rodio, yoduro de metilo, sales de yoduro y un compuesto de litio para mantener una concentración de acetato de litio mayor o igual a 0,3 % en peso, para formar un medio de reacción en un reactor;

separar el medio de reacción para formar una corriente de reciclaje líquida y una corriente de vapor de producto;

separar la corriente de vapor de producto en 2 columnas de destilación en un tren de purificación primaria para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y litio, en donde la separación de la corriente de vapor de producto comprende:

destilar la corriente de vapor de producto en una primera columna de destilación para formar una extracción lateral que comprende ácido acético; y

destilar la extracción lateral en una segunda columna de destilación para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y litio en una cantidad menor o igual a 10 ppm en peso;

poner en contacto el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio; y

poner en contacto el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un ácido acético purificado.

E2. El proceso de la realización E1, en donde el litio en el producto ácido crudo se deriva de y/o se genera por el compuesto de litio en el medio de reacción.

E3. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E2, en donde el producto ácido crudo comprende agua en una cantidad menor o igual al 0,2 % en peso.

E4. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E3, en donde el producto de ácido acético intermedio comprende menos litio que el producto de ácido acético crudo.

E5. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E4, en donde el producto ácido intermedio comprende litio en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.

E6. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E5, en donde el ácido acético purificado comprende litio en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.

E7. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E6, en donde el ácido acético purificado comprende un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.

E8. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E7, en donde el ácido acético purificado comprende yoduros en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.

E9. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E8, en donde el intercambiador catiónico en forma ácida comprende una resina de las resinas de intercambio catiónico ácidas fuertes macrorreticulares, macroporosas o mesoporosas en forma ácida.

E10. El proceso de cualquiera de las realizaciones E1-E9, que comprende además una etapa de adición de una sal de potasio seleccionada del grupo que consiste en acetato de potasio, carbonato de potasio e hidróxido de potasio al producto de ácido acético destilado antes de destilar el producto de ácido acético destilado en una segunda columna de destilación; en donde al menos una porción del potasio se elimina mediante el intercambiador catiónico en forma ácida.

E11. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E10, que comprende además ajustar la temperatura del producto de ácido acético crudo de 50 °C a 120 °C, preferentemente de 50 °C a 85 °C.

E12. El proceso de las realizaciones E1-E11, en donde el producto ácido crudo se retira de un puerto de la corriente lateral en una posición por encima del fondo de la segunda columna de destilación o como un residuo del fondo de la segunda columna de destilación.

E13. El proceso de la realización E12, en donde la corriente lateral es una corriente líquida.

E14. El proceso de una cualquiera de las realizaciones E1-E13, en donde la resina de intercambio iónico intercambiada con metal comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio.

E15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones E1-E14, en donde al menos el 1 % de los sitios ácidos fuertes de intercambio de dicha resina intercambiada con metal están ocupados por plata.

**EJEMPLOS**

La presente invención se entenderá mejor como resultado de los siguientes ejemplos no limitantes. Se obtuvo un producto de ácido acético crudo después de destilar una corriente de vapor de producto en dos columnas de destilación en un tren de purificación primaria. Las dos columnas de destilación incluían una columna de colas ligeras y una columna de secado. El producto de ácido acético crudo era esencialmente ácido acético y tenía menos de 0,15 % en peso de agua. Se midió el contenido de Li y Ag en el producto de ácido acético crudo en ppb en peso, como se muestra en la siguiente tabla. Los comparativos A-C se procesaron sin intercambiador catiónico en forma ácida, ejemplos de los cuales en la invención 1-3 se procesaron con una resina catiónica Amberlyst-15. La salida es el producto purificado de la resina intercambiada con iones metálicos, específicamente, una resina catiónica Amberlyst-15 funcionalizada con Ag. Las altas cantidades de litio en la salida del Comparativo A-C se correlacionan con un aumento de la concentración de Ag. Una vez que el producto crudo pasa a través del intercambiador catiónico en forma ácida, la concentración de litio disminuye significativamente y esto resulta en concentraciones más bajas de Ag en la salida. En la Tabla 4, ND significa no detectable.

<b>Tabla 4</b>					
	Producto de Ácido Acético Crudo		Salida del intercambiador catiónico	Salida de la Resina de Intercambio Iónico intercambiada con metal	
Ejemplo	Li (ppb en peso)	Ag (ppb en peso)	Li (ppb en peso)	Li (ppb en peso)	Ag (ppb en peso)
A	424	ND	--	131	1207
B	346	ND	--	267	1415
C	454	ND	--	353	1241
1	208	ND	ND	ND	30
2	422	ND	ND	ND	25
3	248	ND	ND	ND	20

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir ácido acético que comprende:  
 5 carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, éter dimetilico y acetato de metilo en presencia de agua en una cantidad de 0,1 a 14 % en peso, un catalizador de rodio, yoduro de metilo, sales de yoduro y un compuesto de litio para mantener una concentración de acetato de litio mayor o igual a 0,3 % en peso, para formar un medio de reacción en un reactor;  
 separar el medio de reacción para formar una corriente líquida de reciclaje y una corriente de vapor de producto;  
 10 separar la corriente de vapor de producto en 2 columnas de destilación en un tren de purificación primaria para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y litio, en donde la separación de la corriente de vapor de producto comprende:  
 destilar la corriente de vapor de producto en una primera columna de destilación para formar una extracción lateral que comprende ácido acético; y  
 15 destilar la extracción lateral en una segunda columna de destilación para producir un producto ácido crudo que comprende ácido acético y litio en una cantidad menor o igual a 10 ppm en peso;  
 poner en contacto el producto de ácido acético crudo con un intercambiador catiónico en forma ácida para producir un producto ácido intermedio; y  
 poner en contacto el producto de ácido acético intermedio con una resina de intercambio iónico intercambiada con metal que tiene sitios de intercambio catiónico ácidos para producir un ácido acético purificado.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el litio en el producto ácido crudo se deriva de y/o se genera por el compuesto de litio en el medio de reacción.
3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el producto ácido crudo comprende agua  
 25 en una cantidad menor o igual a 0,2 % en peso.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el producto de ácido acético intermedio comprende menos litio que el producto de ácido acético crudo.
- 30 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el producto ácido intermedio comprende litio en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el ácido acético purificado comprende litio  
 35 en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el ácido acético purificado comprende un metal desplazado de la resina de intercambio iónico intercambiada con metal en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.
- 40 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el ácido acético purificado comprende yoduros en una cantidad menor o igual a 100 ppb en peso.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el intercambiador catiónico en forma ácida  
 45 comprende una resina de resinas macrorreticulares, macroporosas o mesoporosas de intercambio catiónico ácidas fuertes en forma ácida.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además una etapa de adicionar una sal de potasio seleccionada del grupo que consiste en acetato de potasio, carbonato de potasio e hidróxido de potasio al producto de ácido acético destilado antes de destilar el producto de ácido acético destilado en una  
 50 segunda columna de destilación; en donde al menos una porción del potasio se elimina mediante el intercambiador catiónico en forma ácida.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende además ajustar la temperatura del producto de ácido acético crudo entre 50 °C a 120 °C, preferentemente entre 50 °C a 85 °C.  
 55
12. El proceso de las reivindicaciones 1-11, en donde el producto ácido crudo se elimina de un puerto de corriente lateral en una posición por encima del fondo de la segunda columna de destilación o como un residuo del fondo de la segunda columna de destilación.
- 60 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde la corriente lateral es una corriente líquida.
14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la resina de intercambio iónico intercambiada con metal comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio.  
 65

15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde al menos el 1 % de los sitios de intercambio ácidos fuertes de dicha resina intercambiada con metal están ocupados por plata.



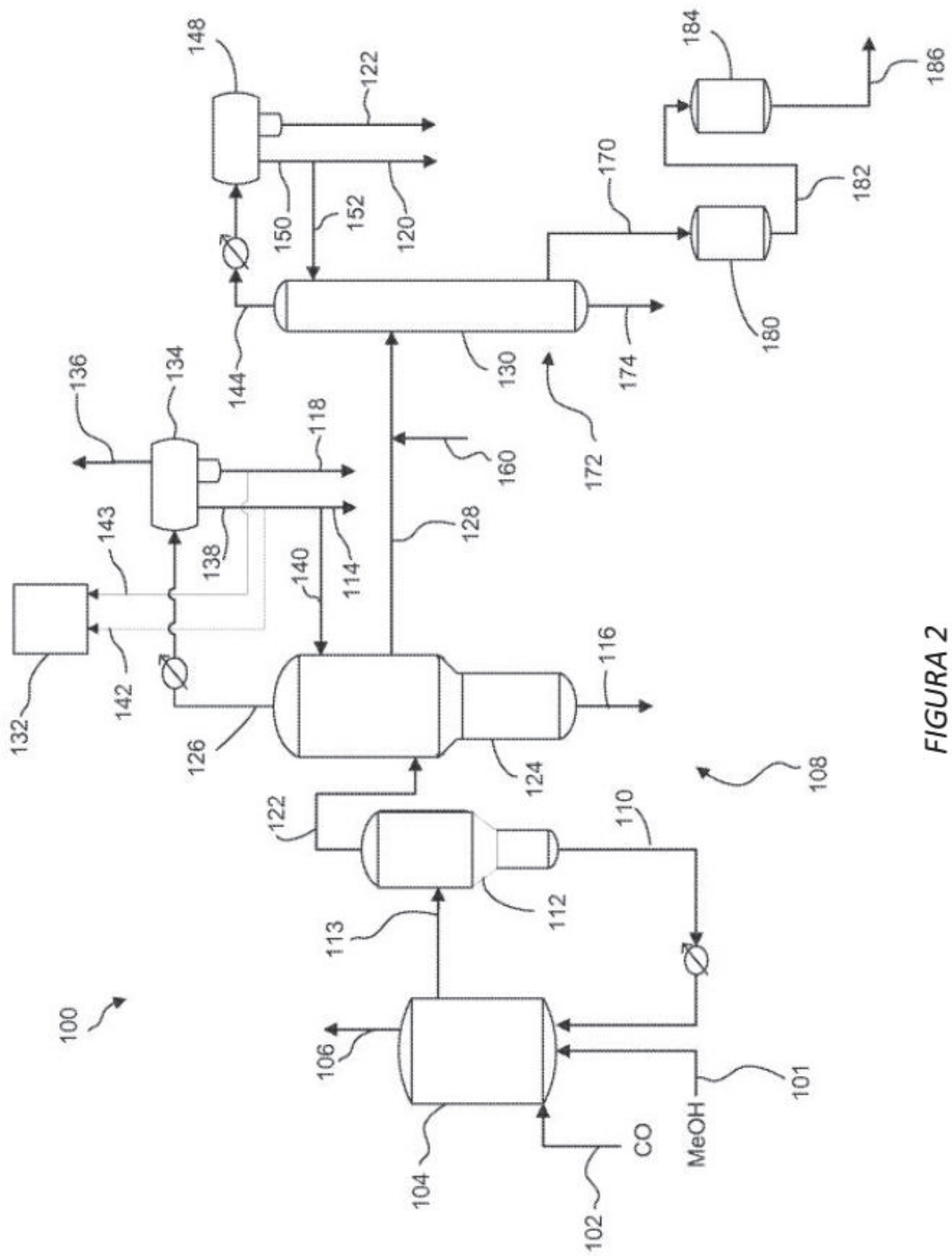


FIGURA 2