



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 048**

51 Int. Cl.:
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06808636 .2**
96 Fecha de presentación : **22.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1966115**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **Proceso de carbonilación.**

30 Prioridad: **21.12.2005 US 751989 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2011

73 Titular/es: **BP CHEMICALS LIMITED**
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB

72 Inventor/es: **Beavis, Richard;**
Hennigan, Sean, Anthony y
Muskett, Michael, James

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 048 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de Carbonilación

La presente se relaciona con transferencia de calor, más específicamente con un proceso para capturar y reutilizar calor de grado bajo en un proceso para la carbonilación de un alcohol y/o derivado reactivo del mismo.

- 5 Se conoce la carbonilación de un alcohol y/o derivado reactivo del mismo para producir un ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico, como se describió por ejemplo en la EP-A-0 144 935, EP-A-0 643 034 y US 6,211,405.

10 Un proceso de carbonilación típico homogéneamente catalizado impone poner en contacto monóxido de carbono con una composición de reacción líquida que comprende un alcohol y/o un derivado reactivo del mismo y un catalizador de carbonilación del grupo VIII (típicamente rodio y/o iridio) en una zona de reacción a temperatura y presión elevadas, opcionalmente en la presencia de uno o más catalizadores y/o promotores. El ácido carboxílico y/o el anhídrido de ácido carboxílico se recupera de la composición de reacción líquida al alimentar la composición de reacción líquida a una zona de separación de destello, en donde se regresa una fracción líquida que comprende el catalizador de carbonilación a la zona de reacción, y una fracción del vapor que comprende ácido carboxílico y/o
15 anhídrido de ácido carboxílico, se alimenta a una o más columnas de destilación para separar reactivos que no han reaccionado y subproductos provenientes del ácido carboxílico y/o del producto de anhídrido de ácido carboxílico deseado.

20 Sin embargo, un problema asociado con los procesos de carbonilación es que se puede perder calor de las corrientes del proceso cuya temperatura es demasiado baja para ser fácil y económicamente utilizadas de otra manera, por ejemplo cuando la temperatura es insuficiente para ser transferida a un suministro de vapor presurizado. Tales corrientes de proceso son a menudo enfriadas por un suministro de agua de enfriamiento o agua refrigerante antes de ser enviadas a medios de almacenamiento o transporte y así se pierde el calor como desperdicio opuesto que se va a capturar y emplear de manera útil.

25 En el documento US 6,114,576, se describe un proceso de carbonilación exotérmico heterogéneamente catalizado en el cual se captura el calor proveniente de una corriente retirada del reactor mediante corrientes del proceso de calentamiento en la sección de recuperación del producto del proceso. Adicionalmente, la GB 1,261, 170 describe un proceso de manejo de calor en la producción de urea, en la cual el calor liberado mediante condensación en una corriente de reciclado se transfiere a una corriente reactiva.

30 Sin embargo, subsiste la necesidad de un proceso de carbonilación en el cual el calor que de otra manera se pierde como desperdicio se pueda capturar y emplear útilmente de otra manera, bien sea en el mismo proceso de carbonilación o en un proceso diferente.

De acuerdo con la presente invención se suministra un proceso para la carbonilación de un alcohol y/o derivado reactivo del mismo, cuyo proceso comprende;

35 (a) cargar una o más corrientes de alimentación de la zona de reacción a la zona de reacción, en donde al menos una corriente de alimentación de la zona de reacción comprende un alcohol y/o un derivado reactivo del mismo, y al menos una corriente de alimentación de la zona de reacción comprende monóxido de carbono;

40 (b) mantener en la zona de reacción una temperatura y presión suficientes para permitir que tenga lugar una reacción de carbonilación exotérmica para producir un ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico;

(c) Remover una o más corrientes de productos que comprenden ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico proveniente de la zona de reacción;

(d) transferir el calor contenido en al menos una porción de una o más corrientes de producto a una primer corriente de intercambio de calor;

Caracterizada por que el calor se transfiere desde una segunda corriente de intercambio de calor a una corriente de alimentación de la zona de reacción de la etapa (a) antes que se alimente la corriente de alimentación de la zona de reacción a la corriente de intercambio de calor antes que la transferencia de calor sea inferior que aquella de las una o más corrientes de producto.

En el proceso de carbonilación de la presente invención, una o más corrientes de alimentación de la zona de reacción se cargan en la zona de reacción en la cual ocurre la reacción exotérmica de carbonilación para producir una o más corrientes de producto. El calor proveniente de al menos una porción de una o más corrientes de productos se alimenta a una primer corriente de intercambio de calor, tal como un suministro de vapor presurizado y que puede ser útilmente empleado de otra manera, tal como en otras partes del mismo proceso de carbonilación, o aún en un proceso completamente diferente. Al menos una de las corrientes de alimentación de la zona de reacción se calienta por una segunda corriente de intercambio de calor, que tiene una temperatura inferior que aquella de una de las corrientes de producto, y que es típicamente una corriente de la cual el calor generalmente se pierde de otra manera como calor de desperdicio. Como consecuencia, la una o más corrientes de producto comprenden calor que se origina de la segunda corriente de intercambio de calor junto con el calor generado por la reacción de carbonilación exotérmica, cuyo calor combinado se puede transferir a la primer corriente de intercambio de calor. Así, el calor que se origina de la segunda corriente de intercambio de calor se transfiere a la primera corriente de intercambio de calor para uso en cualquier otra parte, dando como resultado una pérdida de calor reducida y una mayor eficiencia en el proceso.

La segunda corriente de intercambio de calor puede ser cualquier corriente que tenga una temperatura mayor que la corriente de alimentación de la zona de reacción que se va a calentar, cuya temperatura es demasiado baja para ser finalmente empleada en cualquier otra parte por medio de transferencia de calor directa, y cuyo calor se pierde generalmente del proceso como calor de desperdicio. La temperatura de la segunda corriente de intercambio de calor antes de transferir el calor es inferior que la una o más corrientes de producto, y es preferiblemente inferior que la primer corriente de intercambio de calor antes de ser calentado por al menos una porción de la una o más corrientes de producto.

La corriente de alimentación de la zona de reacción que se calienta mediante la segunda corriente de intercambio de calor es cualquier corriente de alimentación que se carga en la zona de reacción y que tiene una temperatura por debajo de la segunda corriente de intercambio de calor antes de la transferencia de calor. Las corrientes de alimentación de la zona de reacción adecuada incluyen un suministro de alcohol fresco y/o derivado reactivo del mismo, un suministro fresco de monóxido de carbono, o una corriente de reciclado. Se prefiere que la corriente de alimentación de la zona de reacción que se calienta mediante la segunda corriente de intercambio de calor esté en la fase líquida, como la cantidad de calor absorbido sobre un incremento de temperatura dado que es generalmente mayor que el calor absorbido por la corriente gaseosa sobre el mismo rango de temperatura. La cantidad de calor que se puede absorber por la corriente de alimentación de la zona de reacción también se relaciona con su temperatura antes de la transferencia de calor, así una corriente de alimentación de la zona de reacción de temperatura inferior podrá absorber una mayor cantidad de calor que la corriente de alimentación a temperatura mayor.

La corriente de alimentación de la zona de reacción despues de transferir el calor se carga en la zona de reacción, típicamente con otras corrientes de alimentación de la zona de reacción, tal como otros reactivos y corrientes de reciclado. En la zona de reacción, tiene lugar la carbonilación exotérmica para producir una o más corrientes de producto que comprenden ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico cuya temperatura es mayor que la corriente de alimentación de la zona de reacción calentada por la segunda corriente de intercambio de calor. Preferiblemente, la una o más corrientes de producto tienen una temperatura mayor que todas las corrientes de alimentación de zona de reacción.

Al menos una porción de una o más corrientes de producto son preferiblemente cargadas en una zona de purificación para producir ácido y/o anhídrido carboxílico purificado, y que comprende típicamente una o más columnas de destilación. La naturaleza exacta y la configuración de la zona de purificación dependerán de la

composición de la corriente de producto y las condiciones de operación en otras partes del proceso, tal como la zona de reacción. La zona de purificación comprende típicamente una o más corrientes de reciclado, en las cuales los reactivos y los componentes que no reaccionan que se pueden convertir en los productos deseados se separan de la una o más corrientes de producto de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico y regresan a la zona de reacción. La zona de purificación comprende típicamente corrientes de desperdicio que no son recicladas de regreso a la zona de reacción, y que comprenden componentes que podrían contaminar el producto. Como las corrientes de producto purificadas y las corrientes de desperdicio no se reciclan de regreso a la zona de reacción, y como sus temperaturas son típicamente demasiado bajas para la transferencia de calor para, por ejemplo, un suministro de vapor presurizado, el calor contenido en este se puede transferir a la corriente de alimentación de la zona de reacción de acuerdo con la presente invención, y de esta manera puede ser la segunda corriente de intercambio de calor. Una corriente que se recicla de la zona de purificación a la zona de reacción también se puede utilizar para calentar una corriente de alimentación de la zona de reacción si el calor contenido en el mismo se puede perder de otra manera, por ejemplo si tiene lugar la condensación exotérmica de los contenidos de una corriente de reciclado gaseosa. Preferiblemente, la segunda corriente de intercambio de calor es una corriente de proceso que no se recicla de nuevo a la zona de reacción, las corrientes preferidas son una corriente de desperdicio de la zona de purificación, o una corriente de producto de ácido carboxílico purificado y/o anhídrido de ácido carboxílico de la zona de purificación. Más preferiblemente, la segunda corriente de intercambio de calor es una corriente de producto de ácido carboxílico purificado y/o anhídrido de ácido carboxílico, como el volumen, y de esta manera la cantidad de calor contenida en el mismo, es generalmente mayor.

La primer corriente de intercambio de calor al cual se transfiere calor de al menos una porción de una o más corrientes de producto puede ser cualquier corriente de proceso cuya temperatura sea inicialmente inferior que aquella de la una o más corrientes de producto antes de la transferencia de calor, y cuya temperatura sea preferiblemente mayor que aquella de la segunda corriente de intercambio de calor antes de la transferencia de calor a la corriente de alimentación de la zona de reacción.

La temperatura de la una o más corrientes de producto es preferiblemente suficiente para elevar la temperatura de un suministro de vapor a baja presión, que típicamente tiene una presión de hasta 6 barg (0,7 MPa), por ejemplo aproximadamente 5 a 6 barg (0.6 a 0.7 MPa) y una temperatura típicamente de 150°C o más. La primer corriente de intercambio de calor que se calienta mediante al menos una porción de una o más corrientes de productos se pueden suministrar de un vapor a baja presión, como se describió anteriormente, que pueda a su vez ser utilizado para propósitos de transferencias de calor adicionales o dentro del mismo proceso o en un proceso diferente. Alternativamente, la primera corriente de intercambio de calor puede ser una corriente de proceso dentro del mismo proceso de carbonilación de la presente invención, por ejemplo, una corriente de alimentación a una o más columnas de destilación en la zona de purificación. En una realización adicional de la invención, la primera corriente de intercambio de calor puede ser una corriente de proceso de un proceso diferente, por ejemplo una corriente de proceso de un proceso de producción de vinil acetato que se puede localizar cerca a una fuente de materia prima de ácido acético. Preferiblemente, la primer corriente de intercambio de calor es un suministro de vapor presurizado, que suministra mayor versatilidad sobre cómo se puede utilizar el calor transferido a este. Preferiblemente, la temperatura de la una o más corrientes de producto de las cuales se transfiere el calor a la primera corriente de intercambio de calor es suficiente para calentar un suministro de vapor presurizado que tiene una temperatura de 150°C o más.

La transferencia de calor entre una corriente de proceso y otra se logra típicamente utilizando un intercambiador de calor, en donde las dos corrientes se colocan en contacto térmico una con la otra, lo que resulta en el enfriamiento de la corriente más caliente, y el calentamiento de la corriente más fría.

Opcionalmente, cualquier corriente de producto o porción de la misma que se utilice para transferir calor a la primer corriente de intercambio de calor es regresada a la zona de reacción, en la cual la corriente de producto consecuentemente enfriada puede ayudar a regular la temperatura entre la zona de reacción. La temperatura de la zona de reacción se puede regular adicionalmente mediante enfriado adicional de la corriente de producto antes de su regreso a la zona de reacción, por ejemplo, con un suministro de agua de refrigeración. En una realización preferida de la presente invención, dos corrientes de productos se remueven de la zona de reacción. El calor de una de las corrientes de productos se transfiere a la primera corriente de intercambio de calor antes de que la corriente de producto consecuentemente enfriada sea regresada a la zona de reacción. La otra corriente de productos se

alimenta en la zona de purificación, en la cual se produce el ácido carboxílico purificado y/o el anhídrido de ácido carboxílico.

5 En la reacción de carbonilación exotérmica de la presente invención es preferiblemente catalizada. Esto se puede lograr heterogénea u homogéneamente. En una realización preferida de la presente invención, la reacción de carbonilación se cataliza mediante un catalizador de carbonilación homogéneo del grupo VIII, en donde la composición de la reacción líquida se mantiene en la zona de reacción, cuya composición en la reacción líquida comprende un alcohol y/o derivado reactivo del mismo, ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico, y un catalizador de carbonilación del grupo VIII.

10 Los derivados reactivos de un alcohol incluyen compuestos que son capaces de producir el alcohol como resultado de una reacción de hidrólisis, cuyos ejemplos son carboxilatos de alquilo, éteres de alquilo y alquil haluros. El producto preferido del proceso de carbonilación es el ácido carboxílico y/o el anhídrido de ácido carboxílico. La carbonilación del carboxilato de alquilo bajo condiciones anhidras típicamente da como resultado la formación de anhídrido de ácido carboxílico. En la presencia de alcohol y/o pequeñas cantidades de agua, también se produce ácido carboxílico. En la presencia de agua por encima de una concentración umbral, típicamente 0.1% o más en peso en la composición de reacción líquida, el ácido carboxílico es el producto predominante.

15 El número de átomos de carbono en el alcohol, o el grupo o grupos alquilo del derivado reactivo del alcohol, es uno menos que el número de carbonos en cada uno de los grupos carboxilato del ácido carboxílico y/o el producto anhídrido de ácido carboxílico. Por ejemplo, el ácido acético y el anhídrido acético tienen dos átomos de carbono en cada uno de sus grupos acetato, y existe un carbono en cada uno de los grupos alquilo del metanol y de los derivados reactivos asociados tales como el metil yoduro, dimetil éter y metil acetato.

El agua puede estar adicionalmente presente en la zona de reacción. Esta se puede introducir como una alimentación recientemente agregada, o se puede producir alternativa o adicionalmente en la zona de reacción como resultado de las reacciones entre uno o más componentes de la composición de reacción líquida, tal como la condensación del alcohol con el ácido carboxílico para formar carboxilato de alquilo y agua.

25 La presente invención es particularmente adecuada para la carbonilación del metanol y/o los derivados reactivos del mismo, los derivados reactivos preferibles del metanol son el metil acetato, dimetil éter y metil yoduro. El producto preferido es ácido acético y/o anhídrido acético. Más preferiblemente el producto es ácido acético, y por lo tanto el agua está preferiblemente presente en la composición de reacción líquida de la zona de reacción. La concentración de agua en la composición de reacción líquida puede variar dependiendo del metal del grupo VIII empleado como catalizador. En general, para la carbonilación catalizada con rodio el agua puede estar presente en una cantidad en el rango de 0,1 a 30%, preferiblemente de 1 a 15% en peso. Para la carbonilación catalizada con iridio, el agua puede estar presente en una cantidad desde 0,1 a 10%, preferiblemente de 1 a 6.5% en peso.

30 El catalizador de carbonilación del grupo VIII es preferiblemente seleccionado de rodio/iridio, y es preferiblemente iridio. El catalizador de carbonilación del grupo VIII se puede agregar a la composición de reacción líquida de cualquier forma adecuada que disuelve la composición de reacción líquida o es convertible allí en una forma soluble. Los compuestos adecuados se describen en la EP-A-0 144 935, EP-A-0 643 034 y US 6, 211,405. Típicamente se pueden emplear complejos de carbonilo, sales de haluro y sales de acetato de los metales. El rodio puede estar presente en una cantidad de desde 50 hasta 5000 ppm, preferiblemente desde 100 a 1500 ppm, expresados como rodio elemental. El iridio puede estar presente en una cantidad en rango desde 100 a 6000 ppm, preferiblemente de 400 a 3000 ppm, expresados como iridio elemental.

35 Un promotor catalizador de carbonilación también puede estar presente en la composición de reacción líquida. La identidad del promotor depende en alguna proporción del catalizador de carbonilación del grupo VIII. Cuando se emplea iridio como el catalizador de carbonilación el promotor opcional es adecuadamente un metal seleccionado del grupo que consiste de rutenio, osmio, cadmio, renio, mercurio, galio, indio, tungsteno, y mezclas de los mismos, preferiblemente rutenio u osmio. Adecuadamente la proporción molar del promotor: iridio está en el rango [0.5 a 15]:1. Cuando se emplea rodio como el catalizador de carbonilación y el promotor opcional es adecuadamente seleccionado del grupo que consiste de sales de yoduro de los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo,

yoduro de litio, yoduros de amonio cuaternario, y yoduros de fosfonio cuaternario. Adecuadamente el promotor opcional puede estar presente hasta su límite de solubilidad.

5 Un co-catalizador de haluro de alquilo puede estar presente en la composición de reacción líquida, el elemento de halógeno es preferiblemente yodo. En la carbonilación del metanol y/o el derivado reactivo del mismo, el yoduro de metilo está preferiblemente presente en la composición de reacción líquida en una cantidad en el rango de 2 a 20%, preferiblemente de 4 a 16% en peso.

10 Uno o más compuestos que son capaces de producir yoduro iónico en la composición de reacción líquida también pueden estar presentes en la composición de reacción líquida, particularmente para procesos catalizados con rodio en los cuales ellos pueden actuar como un estabilizador del catalizador. Los compuestos adecuados incluyen sales de yoduro de metales alcalinos o alcalinotérreos o sales de yoduro de iones de amonio o fosfonio cuaternario. Preferiblemente, la sal de yoduro es un yoduro de metal alcalino, más preferiblemente yoduro de litio. Los compuestos que generan yoduro iónico se evitan preferiblemente para los procesos catalizados con iridio, en la medida en que ellos pueden inhibir la reacción.

15 El carboxilato de alquilo también puede estar presente en la composición de reacción líquida, o ser introducido al reactor de carbonilación como un reactivo, o ser formado por la reacción de un alcohol y/o derivado reactivo del mismo con ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. En la carbonilación del metanol y/o derivado reactivo del mismo, estará presente metil acetato en la composición de reacción líquida. Para un proceso catalizado con iridio el metil acetato puede estar preferiblemente presente en una concentración de desde 1 a 70% en peso, más preferiblemente 2 a 50% en peso, y más preferiblemente de 5 a 40% en peso. Para el proceso catalizado con rodio, la concentración de metil acetato es preferiblemente de 2 a 15% en peso, más preferiblemente de 3 a 10% en peso.

25 El monóxido de carbono está presente en la zona de reacción a una presión parcial preferible de 2.5 a 100 bar (0,25 a 10 MPa), más preferiblemente 3 a 20 bar (0,3 a 2MPa). El monóxido de carbono puede ser esencialmente puro o puede contener impurezas inherentes tales como dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles, agua, e hidrocarburos para químicos C₁ a C₄. La presencia de hidrógeno en la alimentación de monóxido de carbono y generar al in situ por la reacción de cambio de gas agua se mantiene preferiblemente baja y su presencia puede dar como resultado la formación de productos de hidrogenación. Así, la cantidad del hidrógeno en el reactivo de monóxido de carbono es preferiblemente de menos de 1 mol %, más preferiblemente de menos de 0,5 mol % y aún más de preferiblemente menos de 0,3 mol % y/o la presión parcial de hidrógeno el reactor de carbonilación es preferiblemente menos de 1 bar (0,1 MPa) presión parcial, más preferiblemente menos de 0,5 bar (50 kPa) y aún más preferiblemente menos de 0,3 bar (30 kPa). La presión parcial del monóxido de carbono en el reactor que esta adecuadamente en el rango mayor a 0 a 40 bar (0 a 4 MPa), típicamente desde 4 a 30 bar (0,4 a 3 MPa).

35 La corriente de alimentación de la zona de reacción que es calentada por la segunda corriente de intercambio de calor puede ser, por ejemplo, una fuente fresca de alcohol y/o derivados reactivos del mismo, un suministro fresco de catalizador, o una corriente de reciclado de otras partes del proceso, tal como la corriente de reciclado de los componentes reciclables provenientes de la zona de purificación a la zona de reacción. La corriente de alimentación de la zona de reacción, antes de la transferencia del calor, tendrá una temperatura inferior que la segunda corriente de intercambio de calor. Típicamente, la temperatura de la corriente de alimentación de la zona de reacción es 80°C o menos, más preferiblemente 60°C o menos y más preferiblemente 40°C o menos. Después del intercambio de calor, la temperatura de la corriente de alimentación de la zona de reacción es preferiblemente mayor de 40°C, preferiblemente mayor de 60°C, y más preferiblemente mayor de 80°C. Preferiblemente, la corriente de alimentación de la zona de reacción es un alcohol, más preferiblemente un alcohol en la fase líquida.

45 Preferiblemente la zona de reacción en la cual ocurre la reacción de carbonilación exotérmica se mantiene a una temperatura y presión suficientes para asegura que se mantenga la carbonilación exotérmica. Típicamente, la temperatura será de 100 a 300°C, más preferiblemente de 170 a 220°C. Una presión de 17 a 100 bar (1,7 a 10.0 MPa) se mantiene típicamente dentro de la zona de reacción, preferiblemente de 20 a 80 bar (2,0 a 8,0 MPa), más preferiblemente de 20 a 40 bar (2,0 a 4,0 MPa).

En una realización preferida de la invención, la composición de reacción líquida es retirada de la zona de reacción para formar al menos dos corrientes de producto. El calor dentro de una de las corrientes de productos se transfiere

a la primera corriente de intercambio de calor antes de ser retroalimentada a la zona de reacción, opcionalmente con un enfriado adicional. Se controla la temperatura para la composición de reacción líquida al controlar la cantidad de calor transferido a la primera corriente de intercambio de calor. Así, se transfiere más calor a la primera corriente de intercambio de calor cuando los reactivos más calientes se introducen a la zona de reacción con el fin de regular la temperatura en la composición de reacción líquida retirada de la zona de reacción. Se puede llevar a cabo un enfriamiento adicional opcional después de la etapa de transferencia de calor con el fin de suministrar control adicional sobre la temperatura dentro de la zona de reacción. En aún una realización adicional, la corriente de producto que se retro recicla a la zona de reacción se carga primero en la segunda zona de reacción antes de transferir el calor a la primera corriente de intercambio de calor. La segunda zona de reacción permite la reacción adicional de monóxido de carbono arrastrada y/o disuelta, que además eleva la temperatura de la corriente de producto, permitiendo que sea transferido aún más calor a la primera corriente de intercambio de calor. En esta realización de la invención, otra de por lo menos dos corrientes de producto se carga en la zona de purificación, y es opcionalmente primero cargada en una segunda zona de reacción de tal manera que el monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado con este puede además reaccionar para formar un producto de carbonilación adicional.

En la presente invención, al menos una porción de la una o más corrientes de productos son cargadas en una zona de purificación, que produce ácido carboxílico purificado y/o anhídrido de ácido carboxílico. La zona de purificación comprenderá típicamente una zona de separación de destello y una zona de destilación.

En una realización preferida de la presente invención, en la cual la reacción de carbonilación es catalizada homogéneamente, cualquier corriente de producto o porción de la misma que se carga en la zona de purificación se separa en una fracción de vapor y una fracción líquida en la zona de separación de destello. La fracción líquida comprende los componentes relativamente no volátiles, tales como el catalizador de carbonilación del grupo VIII y cualquiera de los promotores metálicos y/o promotores de yoduro iónico que puedan estar opcionalmente presentes. La fracción líquida se recicla en la zona de reacción, opcionalmente con un enfriamiento previo para regular la temperatura dentro de la zona de reacción.

La fracción de vapor de la zona de separación de destello comprende componentes relativamente volátiles, tales como alcohol no reaccionado y/o derivados reactivos del mismo, ácido carboxílico y/o producto anhídrido, y otros componentes volátiles tales como agua y yoduro de alquilo.

La fracción de vapor se carga en la zona de destilación, que comprende una o más columnas de destilación que purifican el ácido carboxílico y/o el producto de anhídrido de ácido carboxílico al remover las impurezas y los subproductos para producir una corriente de producto purificada.

la zona de purificación típicamente comprende corrientes de reciclado, que comprenden componentes tales como reactivos no reaccionados, agua o componentes que se pueden regresar a la zona de reacción donde ellos pueden reaccionar para formar los productos deseados de la reacción. En la medida en que el calor contenido en tales corrientes de reciclado se regresa al reactor, ellos son típicamente no utilizados para transferir calor a la zona de corriente de alimentación de la zona de reacción. Sin embargo, donde se puede perder calor de una corriente de reciclado, por ejemplo a través de procesos exotérmicos tal como la condensación, entonces el calor se puede capturar de manera útil de acuerdo con la presente invención al ser transferido a una corriente de alimentación de una zona de reacción diferente.

En realizaciones preferidas en la invención, el calor proveniente de una o más corrientes de desperdicio y/o corrientes de productos purificadas de la zona de reacción se transfiere a una o más de las corrientes de alimentación de la zona de reacción, en la medida en que el calor en tales corrientes se perdería de otra manera del proceso a menos que se capturara.

En una realización de la invención, el metanol y/o el derivado reactivo del mismo es carbonilado para producir ácido acético, en donde la zona de destilación comprende tres columnas de destilación, como se describió por ejemplo Howard et al, *Catalysis Today*, 18 (1993), pp325-354. Los componentes más volátiles, o finales ligeros, se remueven de la cabeza de la primera columna de destilación, y preferiblemente, al menos en parte, se reciclan al reactor. Los finales ligeros típicamente comprenden metil acetato, metanol no reaccionado, yoduro de metilo, y algo de agua. Opcionalmente, de la base de la primera columna de destilación, una corriente que comprende catalizador de metal

de carbonilación arrastrado y/o promotor es regresada a la zona de reacción. Una corriente lateral que comprende el producto de ácido acético de agua es alimentada a una segunda columna de destilación, en donde se remueve el agua de la cabeza de la columna, donde esta es preferiblemente reciclada al menos en parte a la zona de reacción. Una corriente de ácido acético sustancialmente seca se remueve de la segunda columna y se alimenta a la tercera columna de destilación, en donde las impurezas más pesadas, tal como ácido propiónico, se remueven y descomponen para dejar ácido acético purificado. El ácido acético sustancialmente seco tiene típicamente una concentración de agua de 0.5% en peso o menos, preferiblemente 0.2% o menos, y más preferiblemente 0.1% en peso o menos.

En una realización alternativa de la invención, que se relaciona con la producción de ácido acético proveniente de la carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo del mismo, la zona de destilación comprende dos columnas de destilación, como se describieron en la EP-A-0 849 250, la primera columna de destilación es una columna de remoción y secado de los finales ligeros combinados.

En una realización adicional de la invención, en donde el metanol sufre carbonilación para producir acético, existe solamente una columna de destilación única en la zona de destilación, como se describió en la EP-A-0 573 189. Así, los finales ligeros, las impurezas pesadas y el agua son todas removidas del producto de ácido acético y en una columna de destilación única.

En aún otra realización de la presente invención, el ácido acético y el anhídrido acético son co-producidos mediante carbonilación de metil acetato, como se describió por ejemplo en el artículo anteriormente mencionado "catalysis Today" de Howard et al. La zona de destilación comprende una primera columna de destilación para retirar los finales ligeros de la fracción de vapor de la zona de separación de destello. El ácido acético y el anhídrido acético se separan en una segunda columna de destilación, la columna de separación de ácido/anhídrido, en donde se remueve el ácido acético de la porción superior de la columna, y el anhídrido proveniente de la porción inferior. El ácido acético se transfiere a la tercera columna de destilación, donde se remueven finales ligeros adicionales de la cabeza de la columna y opcionalmente se reciclan, al menos en parte, de regreso al reactor. Los finales ligeros, que pueden comprender algo de agua y yoduro de metilo, se pueden utilizar opcionalmente para esterificar cualquier ácido acético con este a metil acetato, con el fin de controlar la proporción de ácido acético a anhídrido acético producido mediante el proceso. El ácido acético purificado es extraído como una corriente lateral proveniente de una columna de pulido final. El anhídrido acético se alimenta de la columna de separación de ácido/anhídrido a una columna de destilación adicional, en donde las impurezas pesadas, tal como diacetato de etilideno, se remueven de la base de la columna. El anhídrido acético se remueve como una corriente lateral proveniente de la porción superior de la columna y se alimenta a la columna de destello final para remover las impurezas residuales más ligeras.

Los finales ligeros removidos de la corriente de producto en la zona de purificación pueden ser adecuados para ser reciclados a la zona de reacción, en la medida en que ellos típicamente contienen componentes tales como yoduro de metilo, metil acetato, agua y metanol, que se pueden reutilizar para hacer ácido acético y/o anhídrido acético adicionales. El calor dentro de estas corrientes recicladas es por lo tanto regresado a la zona de reacción y así el calor contenido en el mismo generalmente no se pierde en el proceso, y por lo tanto no requiere ser transferido a la corriente de alimentación en la zona de reacción.

Los componentes más pesados, tales como ácido propiónico o diacetato de etilideno, se remueven del proceso como corrientes de desperdicio, y el calor dentro de estas corrientes de desperdicio por lo tanto se pierde potencialmente del proceso. Por lo tanto, tales corrientes de desperdicio se pueden utilizar en la segunda corriente de intercambio de calor, para transferir calor a la corriente de alimentación de la zona de reacción para evitar o reducir la cantidad de calor perdido del proceso.

Las corrientes de ácido acético y/o anhídrido acético purificadas también comprenderán calor que se puede perder del proceso, en razón a que el producto purificado es generalmente no reciclado de regreso a la zona de reacción. Así, las corrientes de ácido acético y/o anhídrido acético purificadas también son adecuadamente empleadas como la segunda corriente de intercambio de calor para transferir el contenido de calor en este a la corriente de alimentación de la zona de reacción con el fin de reducir la pérdida de calor del proceso.

Así, en una realización preferida de la presente invención, la segunda corriente de intercambio de calor es una corriente de desperdicio que comprende impurezas pesadas provenientes de la zona de purificación, o una corriente de producto purificada que comprende ácido acético y/o anhídrido acético purificado. Más preferiblemente, una corriente de producto de ácido acético y/o anhídrido de ácido acético purificados es la segunda corriente de intercambio de calor, en razón a que el volumen de material es generalmente mayor que el volumen de corriente de desperdicio provenientes de la zona de purificación.

El proceso de la presente invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes, con referencia a las figuras 1,2 y 3, donde;

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un proceso para la carbonilación del metanol para producir ácido acético no de acuerdo con la presente invención; y

Las Figuras 2 y 3 son ilustraciones esquemáticas de procesos para la carbonilación de metanol para producir ácido acético que estén de acuerdo con la presente invención;

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un proceso para la carbonilación del metanol para producir ácido acético. Este no es un proceso de acuerdo con la presente invención en razón a que no existe transferencia de calor desde la segunda corriente de intercambio de calor a la corriente de alimentación de la zona de reacción.

El metanol, a una temperatura de 20°C, se alimenta a través de la línea de alimentación 101 hacia al reactor 102. El monóxido de carbono, a una temperatura de 40°C, se alimenta al reactor 102 a través de la línea de alimentación 103. Dentro del reactor se mantiene una composición de reacción líquida que comprende metanol, catalizador de iridio, agua, ácido acético, dimetil acetato. Una primera corriente de producto a una temperatura de 190°C se retira del reactor a través de las líneas 104 y 110. Los contenidos de las líneas 104 se alimentan a través del intercambiador de calor 105, en donde el calor se transfiere a una línea de suministro de vapor a baja presión 106 (primera corriente de intercambio de calor) a una presión de entre 5 y 6 barg (0,6 a 0,7 MPa) y una temperatura antes de la transferencia de calor 150°C. La composición de reacción líquida consecuentemente enfriada se enfría adicionalmente en el intercambiador de calor 107 por medio del intercambio de calor con una línea de suministro de agua de enfriado 108, y regresada al reactor 102 a través de la línea 109.

Una segunda corriente de producto, también a 190°C es retirada del reactor 102 a través de la línea 110 y alimentada a la zona de separación de destello (no mostrada), cuya fracción de vapor se carga en la zona de destilación 111 que comprende una o más columnas de destilación 112, que tiene cada una un rehervidor 113. Uno de los rehervidores 113 se calienta mediante un suministro de vapor de presión medio 114 a una presión de 13 barg y a una temperatura de 190°C. La tasa de flujo del vapor al rehervidor 113 se controla mediante la válvula 115. El ácido acético purificado a una temperatura de 130°C es el retirado de la zona de purificación a través de las líneas 116 y enfriado en un intercambiador de calor 117 con un suministro de agua de enfriado 118. La corriente de ácido acético purificada y enfriada a una temperatura de 30°C es luego transferida a almacenamiento a través de la línea 119.

La figura 2 es una ilustración esquemática de un proceso de acuerdo con la presente invención. El metanol se alimenta al reactor 202 a través de la línea de alimentación 201 por vía del intercambiador de calor 217, en donde la temperatura del metanol es elevada de 20°C a 100°C. El monóxido de carbono a una temperatura de 40°C también se carga hacia el reactor 202 a través de la línea de alimentación 203. Dentro del reactor, se mantiene una composición de reacción líquida que comprende metanol, catalizador de iridio, agua, ácido acético y acetato de metilo. Una primera corriente del producto a una temperatura de 190°C es retirada del reactor a través de las líneas 204 y 210. Los contenidos de la línea 204 son alimentados a través del intercambiador de calor 205, en donde el calor se transfiere a una línea de suministro de vapor de baja presión 206 (primera corriente de intercambio de calor) a una presión de entre 5 y 6 barg (0.6 a 0.7 MPa) y una temperatura antes de la transferencia de calor de 150°C. La composición de la reacción líquida consecuentemente enfriada es además enfriada en el intercambiador de calor 207 mediante intercambio de calor con una línea de suministro de agua de enfriado 208, y regresada al reactor 202 a través de la línea 209.

Una segunda corriente de producto es retirada del reactor 202 a través de la línea 210 y alimentada a una zona de separación de destello (no mostrada), cuya fracción de vapor se alimenta a las zonas de destilación 2011 que comprende una o más columnas de destilación 212, que tiene cada una un rehervidor 213. Uno de los rehervidores 213 se calienta mediante el suministro de vapor de presión de medio 214 a una presión de 13 barg y a una temperatura de 190°C. La tasa de flujo del vapor al rehervidor 213 se controla mediante la válvula 215. El ácido acético purificado (según la corriente de intercambio de calor) a una temperatura de 130°C se retira de la zona de purificación a través de la línea 216 y se enfría en el intercambiador de calor 217 mediante la transferencia de calor a una línea de alimentación de metanol 201. La corriente de ácido acético purificada y enfriada a una temperatura de 30°C es luego transferida a almacenamiento a través de la línea 219.

La temperatura de cualquier corriente de producto removido del reactor se mantiene a 190°C al controlar la cantidad de calor transferido a la línea de suministro de vapor a baja presión 206 en el intercambiador de calor 205. Por tales medios, el calor adicional contenido dentro de la corriente de metanol más caliente 201 alimentada al reactor se remueve en el intercambiador de calor 205 con el fin de mantener la composición de reacción líquida retirada a 190°C. En esta realización de la invención, entre 1 y 2 MW de calor adicional se transfieren a el vapor a baja presión en la línea 206 (primera corriente de intercambio de calor) comparado con el calor transferido a la línea 106 en el proceso ilustrado en la figura 1, en el cual no existe precalentamiento del metanol alimentado mediante la línea de producto de ácido acético purificado.

La Figura 3 es una ilustración esquemática de otro proceso de acuerdo con la presente invención. El metanol es alimentado en reactor 302 a través de la línea de alimentación 301 por vía del intercambiador de calor 317, en donde la temperatura del metanol se eleva de 20°C a 100°C. El monóxido de carbono a una temperatura de 40°C también se alimenta hacia el reactor 302 a través de la línea de alimentación 303. Dentro del reactor, se mantiene una composición de reacción líquida que comprende metanol, catalizador de iridio, agua, ácido acético y metil acetato. Una primera corriente de producto a una temperatura de 190°C se retira del reactor a través de las líneas 304 y 310. Los contenidos de las líneas 304 se alimentan a través del intercambiador de calor 305, en donde el calor se transfiere a una línea de suministro de vapor de baja presión 306 (primer corriente de intercambio de calor) a una presión de entre 5 y 6 barg (0.6 a 0.7 MPa) y una temperatura antes de la transferencia de calor de 150°C. La composición de la reacción líquida consecuentemente enfriada es además enfriada en el intercambiador de calor 307 por medio del intercambio de calor con una línea de suministro de agua de enfriado 308, y regresada al reactor 302 a través de la línea 309.

[0052] Una segunda corriente de producto es retirada del reactor 302 a través de la línea 310 y alimentada a una zona de separación de destello (no mostrada), cuya fracción de vapor se alimenta a las zonas de destilación 3011 que comprende una o más columnas de destilación 312, que tiene cada una un rehervidor 313. Y en esta realización de la invención, al menos uno de los rehervidores es calentado mediante una fuente de vapor derivada de la combinación del vapor a baja presión calentado en la línea 306 (primer corriente de intercambio de calor) y una fuente de vapor a presión media en la línea 314, cuyo vapor a presión media tiene una temperatura de 190°C y una presión de 13 barg antes de ser mezclado con el vapor o más baja presión de la línea 306 en la bomba de calor 320 para suministrar vapor con una presión de 10 barg (1.1 MPa). La tasa de flujo del vapor mezclado al rehervidor que controla a través de la válvula 315, que es abierta en mayor proporción que las válvulas 115 y 215 de los procesos ilustrados en las figuras 1 y 2 respectivamente.

El ácido acético purificado a una temperatura de 130°C es retirado de la zona de purificación a través de la línea 316 (segunda corriente de intercambio de calor) y enfriada en un intercambiador de calor 317 mediante transferencia de calor a la línea de alimentación de metanol 301. La corriente de ácido acético purificada y enfriada a una temperatura de 30°C es luego transferida a almacenamiento a través de la línea 319.

La temperatura de la composición de reacción líquida retirada del reactor se mantiene a 190°C al controlar la cantidad de calor transferido a la línea de suministro de vapor a baja presión 306 en el intercambiador de calor 305. Así, si una alimentación más caliente es alimentada al reactor, más calor se remueve mediante el intercambiador de calor 305 con el fin de mantener la composición de reacción líquida retirada a 190°C. En esta realización de la invención, entre 1 y 2 MW de calor adicional son transferidos al vapor a baja presión en la línea 306 (primera corriente de intercambio de calor) comparado con el calor transferido a la línea 106 en el proceso ilustrado en la figura 1, en el cual no existe un precalentamiento del metanol alimentado mediante la línea de producto de ácido

acético purificada. Como este vapor a baja presión adicionalmente calentado se mezcla con vapor a presión media para calentar la corriente de alimentación a una de las columnas de destilación en la zona de purificación, el uso de vapor a presión media es 1 a 2 MW más bajo que en los ejemplos ilustrados en las Figuras 1 y 2.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la carbonilación de un alcohol y/o derivado reactivo del mismo, cuyo proceso comprende;
- a) cargar una o más corrientes de alimentación de las formas de reacción a la zona de reacción, en donde al menos una corriente de alimentación de la zona de reacción comprende un alcohol y/o derivado reactivo del mismo, y al menos una corriente de alimentación de la zona de reacción comprende monóxido de carbono;
- b) mantener en la zona de reacción una temperatura y presión suficientes para permitir que tenga lugar una reacción de carbonilación exotérmica para producir ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico.
- c) remover una o más corrientes del producto que comprende ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico de la zona de reacción;
- d) Transferir el calor contenido en al menos una porción de una o más corrientes de producto a la primera corriente de intercambio de calor;
- Caracterizada por que el calor se transfiere de la segunda corriente de intercambio de calor a la corriente de alimentación de la zona de reacción de la etapa (a) antes de que la corriente de alimentación de la zona de reacción se cargue en la zona de reacción, en donde la temperatura de la segunda corriente de intercambio de calor antes que la transferencia de calor sea inferior que aquella de la una o más corrientes de producto.
2. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, en la cual la temperatura de la segunda corriente de intercambio de calor antes de la transferencia de calor a la corriente de alimentación de la zona de reacción es inferior que aquella de la primer corriente de intercambio de calor antes de la transferencia de calor de la etapa (d).
3. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el cual la segunda corriente de intercambio de calor antes de la transferencia de calor a la corriente de alimentación de la zona de reacción esta por debajo de 150°C.
4. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la primer corriente de intercambio de calor es un suministro de vapor presurizado.
5. Un proceso como reivindicó en la reivindicación 4, en el cual el suministro de vapor presurizado tiene una presión de hasta 0,7 MPa.
6. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la corriente de alimentación de la zona de reacción de la etapa (a) es una corriente líquida.
7. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la corriente de alimentación de la zona de reacción a la cual es transferido el calor de la segunda corriente de intercambio de calor comprende alcohol y/o un derivado reactivo del mismo.
8. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual cualquier corriente o porción de producto del cual se transfiere calor a la primera corriente de intercambio de calor en la etapa (d) es regresado a la zona de reacción despues de la transferencia de calor.
9. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la cual la temperatura de la corriente de alimentación en la zona de reacción es 80°C o menor antes de que el calor sea transferido desde la segunda corriente de intercambio de calor.
10. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la cual al menos una porción de la una o más corrientes de producto se alimentan a zona de purificación, y la segunda corriente de intercambio de calor es un corriente de proceso de la zona de purificación.

11. Un proceso como reivindicó en la reivindicación 10, en la cual la segunda corriente de intercambio de calor es una ácido carboxílico purificado y/o una corriente de producto de anhídrido carboxílico de la zona de purificación
12. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el proceso es homogéneamente catalizado y se mantiene en la zona de reacción una composición de reacción líquida que
5 comprende alcohol y/o un derivado reactivo del mismo, ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico, y un catalizador de carbonilación del grupo VIII.
13. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 12, en el cual el catalizador de carbonilación del grupo VIII se selecciona de rodio y/o iridio.
14. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 12, o en la reivindicación 13, en el cual la zona de
10 purificación comprende una zona de separación de destello y una zona de destilación, en donde al menos una porción de una o más corrientes de productos se carga en la zona de separación de destello para producir una fracción líquida que comprende el catalizador de carbonilación del grupo VIII y una fracción de vapor que comprende ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico, en el cual la fracción líquida se regresa al reactor y la fracción
15 de vapor se carga en la zona de destilación para producir ácido carboxílico purificado y/o anhídrido de ácido carboxílico.
15. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual el alcohol o el derivado reactivo del mismo es metanol y/o un derivado reactivo del mismo, y el producto es ácido acético.
16. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual la zona de reacción se mantiene a una temperatura en el rango de desde 100 a 300°C, y una presión de desde 1,7 a 10,0 MPa.

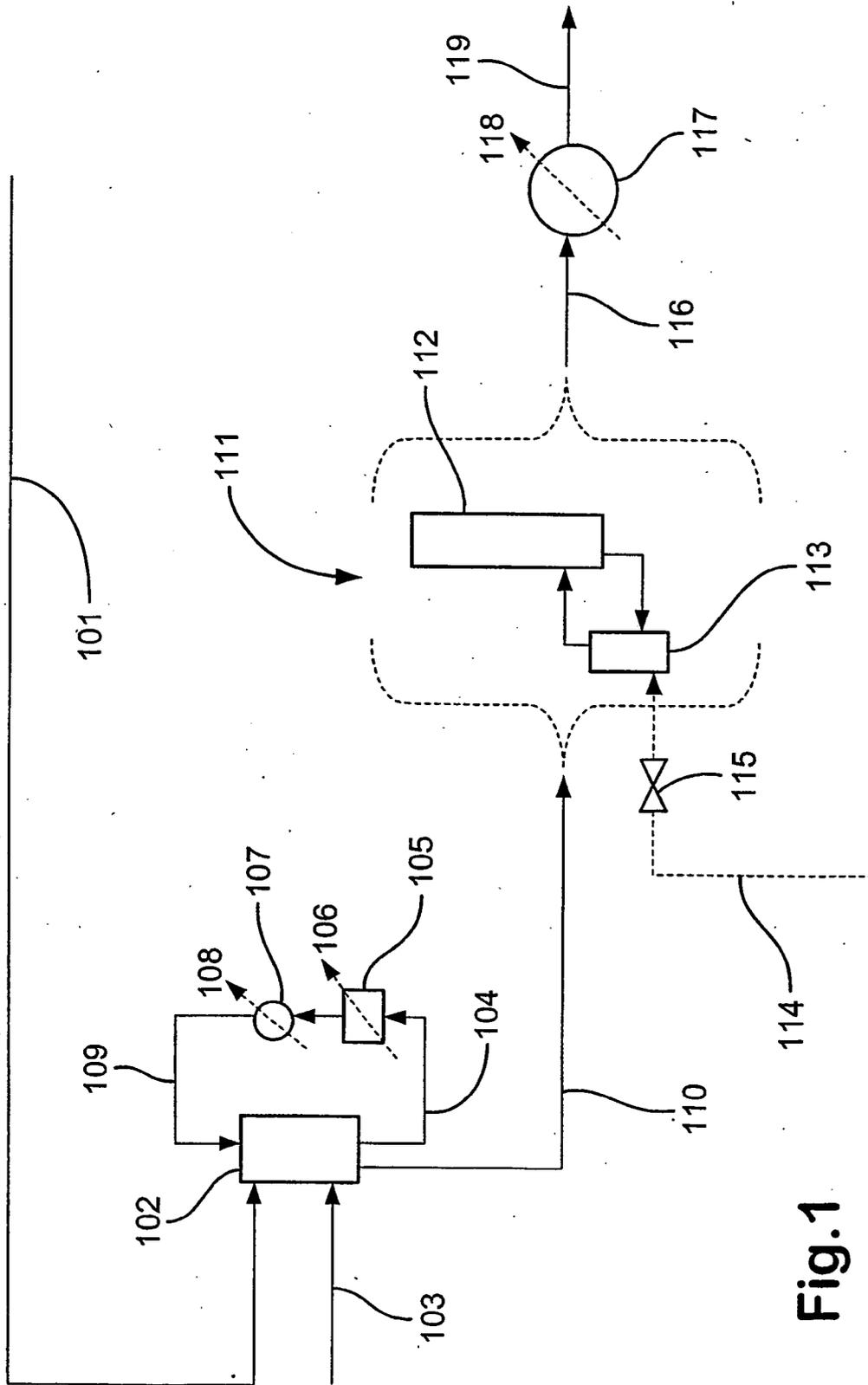


Fig.1

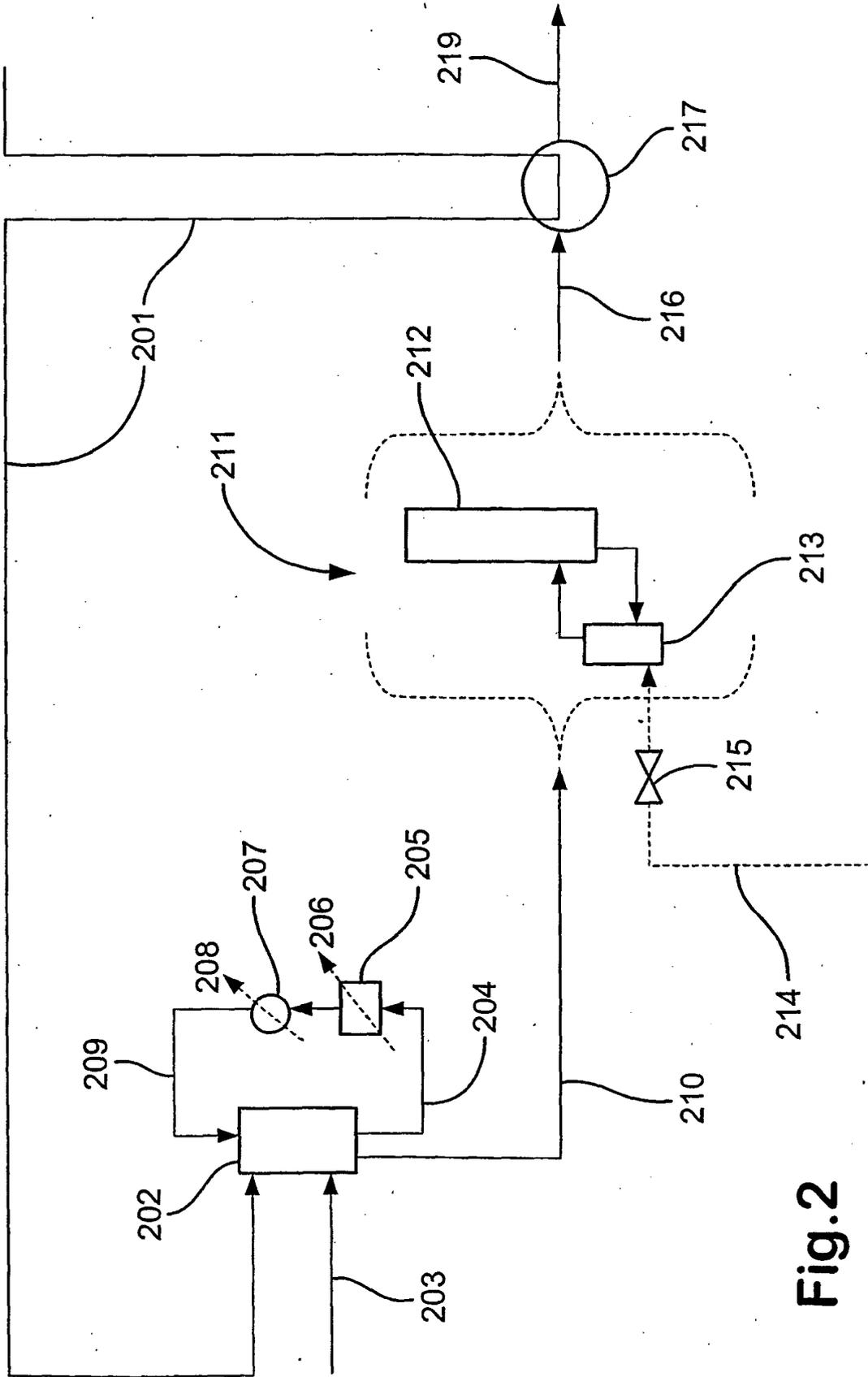


Fig.2

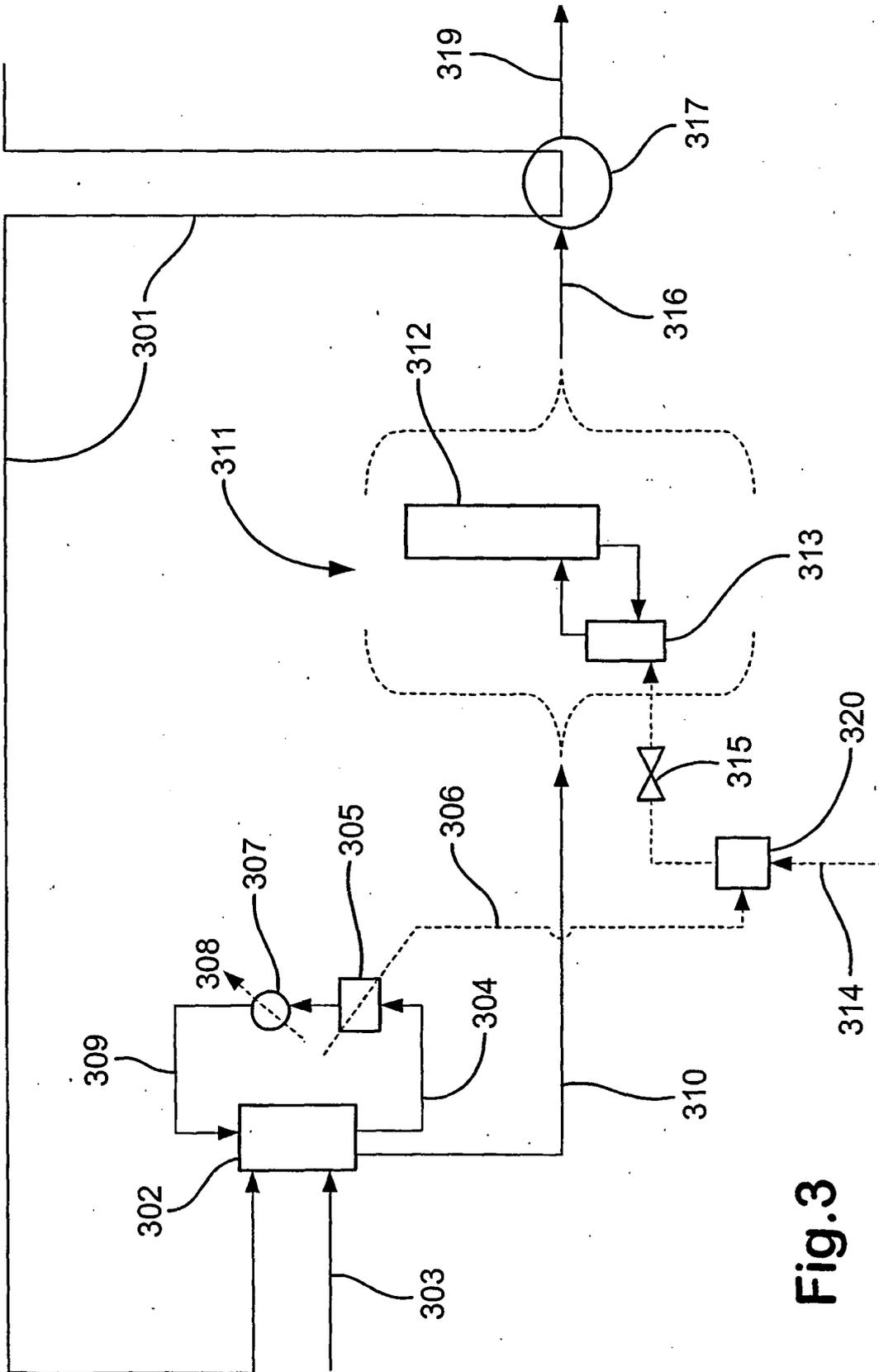


Fig.3