

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 719**

51 Int. Cl.:

B01D 53/77 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2009 E 09739135 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2303447**

54 Título: **Sistema de carbonilación de metanol que tiene un absorbente con opciones de disolvente múltiples**

30 Prioridad:

29.04.2008 US 125791 P

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

01.12.2014

73 Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)
1601 West LBJ Freeway
Dallas, TX 75234-6034, US**

72 Inventor/es:

**ZINOBILE, RAYMOND J.;
DOGGETT, TOMMY W. y
LIU, LUN-KUANG**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 523 719 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

Sistema de carbonilación de metanol que tiene un absorbente con opciones de disolventes múltiples

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a la producción de ácido acético y, en particular, a un sistema de carbonilación de metanol con un absorbente de fracciones ligeras adaptado para utilizar diferentes disolventes depuradores y devolver el disolvente utilizado al sistema de carbonilación.

10

Antecedentes de la invención

La producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol es conocida en la técnica. En términos generales, una línea de producción de carbonilación de metanol incluye una sección de reacción, una sección de purificación, la recuperación de fracciones ligeras y un sistema de depósito de catalizadores. En la sección de reacción, se ponen en contacto el metanol y el monóxido de carbono con catalizador rodio o iridio en un medio de reacción en fase líquida homogénea agitada en un reactor para producir ácido acético. El metanol se bombea al reactor a partir de un tanque de almacenamiento de metanol. El proceso es muy eficaz, con una conversión de metanol a ácido acético habitualmente superior al 99 por ciento. La sección de reacción también incluye un recipiente de vaporización instantánea acoplado al reactor que desprende rápidamente una corriente de arrastre a efectos de extraer el crudo de producto de la sección de reacción. El crudo de producto se alimenta a una sección de purificación que incluye, en general, una columna de fracciones ligeras o de extracción, una columna de secado, una columna de purificación auxiliar y, de manera opcional, de acabado. En el proceso, se generan varias corrientes de evacuación que contienen fracciones ligeras, de manera destacada yoduro de metilo, monóxido de carbono y acetato de metilo y se alimentan a la sección de recuperación de fracciones ligeras. Estas corrientes de evacuación se depuran con un disolvente para extraer las fracciones ligeras que son devueltas al sistema o descartadas.

En una planta tradicional de carbonilación de metanol, *Monsanto*, se incluyen un absorbente de alta presión y de baja presión, en el que se utiliza ácido acético como disolvente depurador. El disolvente ácido acético posteriormente debe separarse de las fracciones ligeras, normalmente en otra columna de purificación, de manera que no se desperdicia el ácido. Dichas columnas son caras porque deben fabricarse de un material muy resistente a la corrosión, tal como aleaciones de circonio y así sucesivamente. Además, la separación de las fracciones ligeras del ácido requiere vapor y contribuye a los gastos de funcionamiento.

35 Sin embargo, la utilización de ácido acético como disolvente depurador está, en general, ampliamente extendida en la técnica de carbonilación. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 5.502.243 de Waller y otros, titulada "Hydrocarbonylation of Dimethyl Ether" ("Hidrocarbonilación de dimetil éter"). Téngase en cuenta la descripción en la **figura 3** y la descripción en las columnas 8 y 9 referentes al funcionamiento de un absorbente **-321-**. Se pasa una corriente de acético frío **-323-** en dirección descendente a través de este absorbente y absorbe cualquier coproducto residual y componente de catalizador volátil del gas de evacuación.

45 Así también, se da a conocer en la patente de Estados Unidos No. 4.241.219 de Wan, titulada "Treatment of Carbonylation Effluent" ("Tratamiento de efluentes de carbonilación"), un procedimiento de recuperación de componentes volátiles mediante el contacto con un disolvente depurador recuperado de la mezcla de reacción en la misma línea de producción. Véase la columna 2, líneas 15-30, en la que se indica que se pueden utilizar anhídrido acético, diacetato de etilideno, ácido acético, o mezclas de los mismos, como disolvente depurador del gas de evacuación.

50 Se ha sugerido el metanol para utilizar como disolvente depurador en relación con un procedimiento de carbonilación de metanol. En este sentido, véase la patente de Estados Unidos No. 5.416.237 de Aubigne y otros, titulada "Process for the Production of Acetic Acid" ("Proceso para la producción de ácido acético"). En la patente No. 5.416.237 se indica que los componentes no condensables de la parte superior de vapor del tanque de vaporización instantánea se pueden depurar a contracorriente con metanol frío. La corriente residual del disolvente depurador del metanol se añade a metanol puro y, a continuación, se utiliza como alimentación al reactor. Véase la columna 9, líneas 30-42. Si el reactor no consume la corriente residual, debe almacenarse por separado o purificarse de nuevo contribuyendo a un gasto de capital y costes de funcionamiento.

60 La publicación de la solicitud de patente china No. 200410016120.7 da a conocer un procedimiento para recuperar componentes ligeros en un gas de evacuación de la producción de ácido acético/anhídrido acético mediante la depuración con metanol y ácido acético. El sistema descrito en la publicación No. 200410016120.7 da a conocer una disposición de absorción en dos etapas en la que el gas de evacuación se trata de manera secuencial con dos absorbentes diferentes en un sistema de dos etapas. Cabe indicar, en particular, la **figura 2**. Se observa otro sistema en una publicación industrial titulada "Process of 200ktpa Methanol Low Press Oxo Synthesis AA" (SWRDICI 2006) (China). En esta publicación de investigación se muestra un sistema de tratamiento del gas de evacuación que incluye un absorbente de alta presión, así como un absorbente de baja presión. Ambos absorbentes de este sistema funcionan utilizando metanol como fluido depurador.

65

Aunque ha habido avances en la técnica, los procedimientos conocidos de depuración de gases de evacuación en sistemas de carbonilación de metanol habitualmente implican múltiples torres de absorción que son caros de fabricar y funcionar. Según la presente invención, se da a conocer un sistema de carbonilación de metanol mejorada con un absorbente capaz de utilizar diferentes disolventes. El sistema de la presente invención reduce los requisitos de capital y costes de funcionamiento en comparación con los sistemas convencionales.

Características de la invención

Se da a conocer un sistema de carbonilación para la fabricación de ácido acético que tiene una torre de absorción con múltiples opciones del disolvente depurador para el tratamiento del gas de evacuación. El absorbente recupera el yoduro de metilo y otros compuestos volátiles, tales como el vapor de acetato de metilo, del gas de evacuación con el disolvente depurador, estando la torre acoplada a una primera y segunda fuentes del disolvente depurador que son capaces de suministrar diferentes disolventes depuradores. Habitualmente, se utiliza metanol como disolvente depurador en un modo de estado estacionario del funcionamiento, mientras que el ácido acético se puede utilizar durante la puesta en marcha o el funcionamiento transitorio de la unidad. Un sistema de conmutación proporciona de manera alternada metanol o ácido acético a la torre y devuelve el disolvente y los componentes volátiles recuperados al sistema de carbonilación para la reacción posterior. Durante el cambio de los disolventes depuradores, si se desea, se puede añadir el material recuperado al sistema de depósito del catalizador.

La utilización de un absorbente de fracciones ligeras en un sistema de una columna, según la presente invención, permite el funcionamiento sin necesidad de un extractor exclusivo de fracciones ligeras para recuperar el yoduro de metilo de la corriente de evacuación de gases de salida del sistema. Una ventaja destacada es la reducción del capital para nuevos proyectos de carbonilación de ácido acético (eliminando el sistema de columnas de extracción, intercambiador de calor, subenfriador, e instrumentación y conducciones asociadas) al poder utilizar un sistema absorbente en dos medios depuradores diferentes para acomodar todos los modos de funcionamiento, incluyendo: puesta en marcha, funcionamiento normal, funcionamiento alterado y apagado. Otra ventaja es la reducción de energía para el funcionamiento normal a través del ahorro de vapor realizada mediante la eliminación de la necesidad de una columna de extracción auxiliar para disolvente depurador. Otra ventaja adicional es la mejor extracción del componente yoduro de metilo de las fracciones ligeras mediante la utilización de metanol subenfriado a 5-15°C para un modo de funcionamiento normal.

Los detalles y ventajas adicionales serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Descripción breve de los dibujos

La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los que números similares designan partes similares. En los dibujos:

La **figura 1** es un diagrama esquemático que ilustra un sistema de carbonilación para la fabricación de ácido acético y la **figura 2** es un diagrama esquemático que ilustra un absorbente de gases de evacuación y un sistema de conmutación utilizado en relación con el sistema de la **figura 1**.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a numerosas realizaciones destinadas únicamente a la ejemplificación e ilustración. Las modificaciones en realizaciones particulares dentro del espíritu y el alcance de la presente invención, establecido en las reivindicaciones adjuntas, serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia.

A menos que se defina más específicamente a continuación, a la terminología, tal como se utiliza en el presente documento, se le da su significado habitual. % y términos similares se refieren a porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

"Que consiste esencialmente en" y terminología similar se refieren a una composición que consiste en el 90% en peso o más del componente especificado. De este modo, una corriente de disolvente depurador consiste esencialmente de metanol si tiene, como mínimo, un 90% de metanol.

"Presión baja" y terminología similar, se refieren a presiones mucho más bajas que la presión mantenida en un reactor de carbonilación de la clase descrita en el presente documento. De este modo, una presión baja se refiere a medir presiones, en general, inferiores a 10 bar, de manera adecuada, inferiores 5 bar, habitualmente, inferiores a aproximadamente bar y, en algunos casos, inferiores a 1 bar.

Los componentes "volátiles" son aquellos compuestos en fase vapor y/o que tienen un punto de ebullición inferior o igual al del acetato de metilo, incluyendo yoduro de metilo.

Tal como se utiliza en el presente documento, "corriente del proceso purificada" incluye la corriente del proceso alimentada a continuación desde la columna de fracciones ligeras, y cualquier purificación posterior de la corriente del proceso de fracciones ligeras.

5 Un catalizador de metal del grupo VIII utilizado en relación con la presente invención puede ser un catalizador de rodio y/o iridio. El catalizador de metal rodio puede añadirse en cualquier forma adecuada, de manera que el rodio está en la solución del catalizador como una mezcla en equilibrio que incluye el anión $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ tal como es bien conocido en la técnica. Cuando la solución de rodio está en el medio enriquecido en monóxido de carbono del reactor, la solubilidad del rodio, en general, se mantiene porque las especies aniónicas de yoduro de rodio/carbonilo son generalmente solubles en agua y ácido acético. Sin embargo, cuando se transfiere a medios agotados en monóxido de carbono tal como existen habitualmente en el vaporizador instantáneo, la columna de fracciones ligeras, y así sucesivamente, la composición en equilibrio de rodio/catalizador cambia, ya que hay menos monóxido de carbono disponible. El rodio precipita como RhI_3 , por ejemplo; los detalles con respecto a la forma del rodio arrastrado aguas abajo del reactor no están bien entendidos. Las sales de yoduro ayudan a aliviar la precipitación en el vaporizador instantáneo bajo las denominadas condiciones de "poca agua", tal como se entenderá por un experto en la materia.

20 Las sales de yoduro mantenidas en las mezclas de reacción de los procesos descritos en el presente documento pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo o de una sal de amonio o de fosfonio cuaternario. En ciertas realizaciones, el copromotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de los mismos. La sal de yoduro se puede añadir como una mezcla de sales, tal como una mezcla de yoduro de litio y yoduro de sodio y/o yoduro de potasio. De manera alternativa, la sal yoduro se puede generar *in situ*, ya que en las condiciones de funcionamiento del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sales que no son de yoduro, tales como acetatos de metales alcalinos, reaccionarán con yoduro de metilo para generar el correspondiente estabilizador de la sal de yoduro copromotor. Las sales adecuadas se pueden generar *in situ* a partir de precursores no iónicos, tales como un óxido de fosfina, o, si se desea, a partir de cualquier ligando o ligandos orgánicos adecuados. Los óxidos de fosfina y ligandos orgánicos adecuados experimentan, en general, cuaternización en presencia de yoduro de metilo a temperaturas elevadas para producir sales que mantienen la concentración de anión yoduro. Para detalles adicionales con respecto a la generación de sales de yoduro, véanse la patente de Estados Unidos No. 5.001.259 de Smith y otros; la patente de Estados Unidos No. 5.026.908 de Smith y otros; y la patente de Estados Unidos No. 5.144.068, también de Smith y otros.

35 Un catalizador de iridio en la composición líquida de reacción de carbonilación puede comprender cualquier compuesto que contenga iridio que sea soluble en la composición líquida de reacción. El catalizador de iridio puede añadirse a la composición líquida de reacción para la reacción de carbonilación en cualquier forma adecuada que se disuelva en la composición líquida de reacción o sea convertible en una forma soluble. Entre los ejemplos de compuestos que contienen iridio adecuados que se pueden añadir a la composición líquida de reacción se incluyen: IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, iridio metal, Ir_2O_3 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, acetato de iridio, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$, y ácido hexacloroirídico $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$. Los complejos de iridio libres de cloruro, tales como acetatos, oxalatos y acetoacetatos, se emplean habitualmente como materiales de partida. La concentración de catalizador de iridio en la composición líquida de reacción puede estar en el intervalo de 100 a 6.000 ppm. La carbonilación del metanol utilizando catalizador de iridio es bien conocida y se describe, en general, en las siguientes patentes de Estados Unidos: 5.942.460; 5.932.764; 5.883.295; 5.877.348; 5.877.347 y 5.696.284.

50 Si se desea se puede utilizar un catalizador del grupo VIII soportado. Un sistema preferente incluye un polímero insoluble que tiene grupos pirrolidona colgando que soportan una especie de rodio. Un catalizador adecuado es una polivinilpirrolidona que se ha reticulado y se le ha cargado rodio. La reticulación se puede conseguir utilizando un catalizador cáustico tal como se da a conocer en la patente de Estados Unidos No. 2.938.017 o mediante la utilización de un agente de reticulación, tal como se da a conocer en el documento alemán 2.059.484. Este catalizador se prepara mediante la reacción del soporte polimérico con un haluro de alquilo y un compuesto de rodio. Ambas reacciones se llevan a cabo fácilmente mediante procedimientos estándar y utilizando componentes conocidos para dichas reacciones. Por ejemplo, es preferente añadir simplemente una cantidad del polímero insoluble, tal como en polvo o en forma de perlas de resina, a lo que, de otro modo, se constituye como el medio homogéneo para la reacción de carbonilación del metanol. Dicho medio de reacción de la carbonilación incluye metanol y/o acetato de metilo, ácido acético y una pequeña cantidad de agua en un recipiente a presión junto con un compuesto de rodio y un promotor de yoduro tal como se describe en el presente documento. En la patente de Estados Unidos No. 5.466.874 aparecen más detalles.

60 Otro sistema incluye un polímero insoluble, que contiene anillos de piridina, y un metal del grupo VIII soportado sobre el mismo y que es conocido *per se*. El término "polímero que contiene anillos de piridina", utilizado en el presente documento, pretende referirse a un polímero que contiene anillos de piridina sustituidos o no sustituidos o anillos policondensados que contienen piridina, tales como anillos de quinolina. Entre los sustituyentes se incluyen aquellos inertes a la carbonilación del metanol, tales como un grupo alquilo y un grupo alcoxi. Entre los ejemplos habituales de los polímeros insolubles que contienen anillos de piridina se incluyen los obtenidos mediante la

reacción de vinilpiridina con un monómero de divinilo o mediante la reacción de vinilpiridina con un monómero de vinilo que contiene monómeros de divinilo, tales como copolímeros de 4-vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de 2-vinilpiridina y divinilbenceno, copolímeros de estireno, vinilbenceno y divinilbenceno, copolímeros de vinilmetilpiridina y divinilbenceno y copolímeros de vinilpiridina, acrilato de metilo y diacrilato de etilo. En la patente de Estados Unidos No. 5.334.755 aparecen más detalles.

El yoduro de metilo se utiliza como promotor. De manera preferente, la concentración de metilo en la composición líquida de reacción se encuentra en el intervalo del 1 al 50% en peso, de manera preferente, del 2 al 30% en peso.

El promotor se puede combinar con un compuesto estabilizador/copromotor de sales, que puede incluir sales de un metal del grupo IA o del grupo IIA, o una sal de amonio o fosfonio cuaternario. Son particularmente preferentes las sales de yoduro o acetato, por ejemplo, yoduro de litio o acetato de litio.

Se pueden utilizar otros promotores y copromotores como parte del sistema catalítico de la presente invención, tal como se describe en la publicación de patente europea EP 0849248. Los promotores adecuados se seleccionan entre rutenio, osmio, tungsteno, renio, cinc, cadmio, indio, galio, mercurio, níquel, platino, vanadio, titanio, cobre, aluminio, estaño, antimonio, y se seleccionan, de manera más preferente, entre rutenio y osmio. En la patente de Estados Unidos No. 6.627.770 se describen copromotores específicos.

Un promotor puede estar presente en una cantidad eficaz hasta el límite de su solubilidad en la composición líquida de reacción y/o en cualquier corriente líquida del proceso reciclada al reactor de carbonilación desde la etapa de recuperación del ácido acético. Cuando se utiliza, el promotor está presente de manera adecuada en la composición líquida de reacción en una proporción molar de promotor con respecto a catalizador de metal de [0,5 a 15]:1, de manera preferente, [2 a 10]:1, de manera más preferente [2 a 7,5]:1. Una concentración de promotor adecuada es de 400 a 5000 ppm.

El aparato o proceso de carbonilación que es la materia de la presente invención incluye habitualmente una sección reactiva, una sección de purificación, un sistema de depósito de catalizador y un sistema de recuperación de fracciones ligeras. La presente invención se puede entender en relación, por ejemplo, con la carbonilación de metanol con monóxido de carbono en un sistema de reacción catalítico homogéneo que comprende un disolvente de reacción (habitualmente ácido acético), metanol y/o sus derivados reactivos, un catalizador de rodio soluble, como mínimo, una concentración finita de agua. La reacción de carbonilación continúa a medida que se alimentan de forma continua metanol y monóxido de carbono al reactor. El reactivo monóxido de carbono puede ser esencialmente puro o puede contener impurezas inertes, tales como dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos C₁ a C₄. La presencia de hidrógeno en el monóxido de carbono y generado *in situ* mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua se mantiene, de manera preferente, baja, por ejemplo, inferior a 1 bar de presión parcial, ya que su presencia puede dar lugar a la formación de productos de hidrogenación. La presión parcial del monóxido de carbono en la reacción se encuentra, de manera adecuada, en el intervalo de 1 a 70 bar, de manera preferente, de 1 a 35 bar, y, de la manera más preferente, de 1 a 15 bar.

La presión de la reacción de carbonilación se encuentra, de manera adecuada, en el intervalo de 10 a 200 bar, de manera preferente, de 10 a 100 bar, de la manera más preferente, de 15 a 50 bar. La temperatura de la reacción de carbonilación se encuentra, de manera adecuada, en el intervalo de 100 a 300°C, de manera preferente, en el intervalo de 150 a 220°C. El ácido acético se fabrica habitualmente en una reacción en fase líquida a una temperatura de aproximadamente 150-200°C y una presión total de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 bar.

El ácido acético se incluye habitualmente en la mezcla de reacción como disolvente para la reacción.

Entre los derivados reactivos adecuados de metanol se incluyen acetato de metilo, dimetil éter, formiato de metilo y yoduro de metilo. Se puede utilizar una mezcla de metanol y derivados reactivos del mismo como reactivos en el proceso de la presente invención. De manera preferente, se utilizan el metanol y/o el acetato de metilo como reactivos. Como mínimo, parte del metanol y/o el derivado reactivo del mismo se convertirá en acetato de metilo, y por lo tanto estará presente como tal, en la composición líquida de reacción mediante la reacción con producto o disolvente ácido acético. La concentración en la composición líquida de reacción de acetato de metilo se encuentra, de manera adecuada, en el intervalo del 0,5 al 70% en peso, de manera preferente, del 0,5 al 50% en peso, de manera más preferente del 1 al 35% en peso y, de la manera más preferente del 1 al 20% en peso.

El agua puede formarse *in situ* en la composición líquida de reacción, por ejemplo, mediante la reacción de esterificación entre el reactivo metanol y el producto ácido acético. El agua se puede introducir al reactor de carbonilación junto con otros componentes de la composición líquida de reacción o de forma separada de los mismos. El agua se puede separar de otros componentes de la composición de reacción extraídos del reactor y se puede reciclar en cantidades controladas para mantener la concentración necesaria de agua en la composición líquida de reacción. De manera preferente, la concentración de agua mantenida en la composición líquida de reacción se encuentra en el intervalo del 0,1 al 16% en peso, de manera más preferente del 1 al 14% en peso, de la manera más preferente del 1 al 10% en peso.

El líquido de reacción se extrae habitualmente del reactor y se vaporiza de forma instantánea en un proceso de una etapa o de múltiples etapas utilizando un convertidor, así como un recipiente de vaporización instantánea tal como se describe más adelante. El crudo de la corriente de vapor del proceso del vaporizador instantáneo se envía a un sistema de purificación que, en general, incluye, como mínimo, una columna de fracciones ligeras y una columna de deshidratación. Tal como se indicó anteriormente, no se entiende la forma en que cualquier catalizador de metal es arrastrado a la columna de fracciones ligeras y más allá; sin embargo, el catalizador de metal arrastrado se pierde en los sistemas convencionales.

La presente invención se entiende adicionalmente con referencia a la **figura 1**, que es un diagrama esquemático que ilustra un proceso y un aparato habituales de carbonilación. En la **figura 1** se muestra un sistema de carbonilación **-10-** que incluye un reactor **-12-** provisto de un sistema de alimentación **-14-** que incluye un tanque de almacenamiento de metanol **-16-** y una línea de alimentación de monóxido de carbono. El sistema de depósito de catalizador incluye un recipiente de almacenamiento de yoduro de metilo **-20-**, así como un tanque de almacenamiento de catalizador **-22-**. El reactor **-12-** está provisto de un conducto de evacuación **-24-** y un conducto de evacuación opcional **-24a-**. El reactor **-12-** está acoplado a un recipiente de vaporización instantánea **-26-** por medio de un conducto **-28-** y, de manera opcional, por medio de un conducto de evacuación **-24a-**. El vaporizador instantáneo, a su vez, está acoplado a una sección de purificación **-30-** que incluye una columna de fracciones ligeras o de extracción **-32-**, una columna de deshidratación **-34-** y un lecho de resina de intercambio iónico de catión intercambiado con plata en ácido fuerte **-36-** que elimina los yoduros del producto. En lugar de la resina de intercambio iónico de catión intercambiado con plata en ácido fuerte, se ha descrito que se puede utilizar la resina de intercambio iónico de aniones para eliminar los yoduros. Véase la patente británica No. G 2112394A, así como la Patente de Estados Unidos No. 5.416.237, columna 7, línea 54 en adelante, que enseña la utilización de resinas de 4-vinilpiridina para la eliminación de yoduros.

Habitualmente se evacua una corriente gaseosa de purga desde la parte superior del reactor para evitar la acumulación de subproductos gaseosos, tales como metano, dióxido de carbono e hidrógeno, y para mantener una presión parcial fija de monóxido de carbono a una presión total del reactor determinada. Una mejora muy significativa en el procesamiento implica minimizar o eliminar la evacuación a alta presión del reactor **-12-** a través del conducto **-24-** a un absorbente de alta presión y en lugar de utilizar un conducto de evacuación, tal como el conducto **-24a-**. Cuando se trabaja en condiciones de poca agua, tal como se describe en el presente documento, se reducen mucho los subproductos y los requisitos de evacuación, de manera que se pueden evacuar los compuestos no condensables a baja presión después de la vaporización instantánea y la extracción de las fracciones ligeras tal como se observa en las **figuras 1 y 2**, manteniendo al mismo tiempo una presión parcial predeterminada de monóxido de carbono en el reactor. De este modo, se puede eliminar la utilización de un absorbente de alta presión y/o se puede minimizar ahorrando en costes de capital y funcionamiento.

De manera opcional (tal como se ilustra en la patente china No. ZL92108244.4), se puede utilizar el denominado reactor "convertidor" que está situado entre el reactor y el recipiente de vaporización instantánea mostrado en la **figura 1**. De manera opcional, las corrientes gaseosas de purga pueden evacuarse a través del líquido de la base del vaporizador instantáneo o de la parte inferior de la columna de fracciones ligeras para mejorar la estabilidad del rodio y/o se pueden combinar con otros gases de evacuación del proceso (tales como los conductos de evacuación receptores de la parte superior de la columna de purificación) antes de la depuración. Se puede añadir monóxido de carbono directamente a un recipiente convertidor, si así se desea, o se puede añadir un poco antes (aguas arriba) o un poco después (aguas abajo), si así se desea, a efectos de estabilizar la solución del catalizador y consumir cualquier metanol sin reaccionar. Los detalles de estas disposiciones se observan en la patente europea No. EP 0759419, así como en la patente de Estados Unidos No. 5.770.768 de Denis y otros.

Estas variaciones se encuentran del alcance de la presente invención, tal como se entenderá a partir de las reivindicaciones adjuntas y la siguiente descripción.

Tal como se entenderá por un experto en la materia, los diferentes medios químicos que se encuentran en el tren de purificación pueden requerir una metalurgia diferente. Por ejemplo, el equipo a la salida de la columna de fracciones ligeras es probable que requiera un recipiente de circonio debido a la naturaleza corrosiva de la corriente del proceso, mientras que un recipiente de acero inoxidable puede ser suficiente para el equipo situado aguas abajo de la columna de deshidratación en la que las condiciones son mucho menos corrosivas.

El monóxido de carbono y el metanol se introducen de manera continua en el reactor **-12-** con un mezclado adecuado a una presión parcial elevada de monóxido de carbono. Los subproductos no condensables se evacuan desde el reactor para mantener una presión parcial óptima de monóxido de carbono. El gas de salida del reactor se trata para recuperar los compuestos condensables del reactor, es decir, yoduro de metilo, antes de que combustione. Las eficiencias del metanol y el monóxido de carbono son, en general, superiores aproximadamente al 98 y el 90%, respectivamente. Tal como se entenderá a partir de la patente de Smith y otros indicada anteriormente, las ineficacias principales del proceso son la fabricación simultánea de dióxido de carbono e hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Desde el reactor, se alimenta una corriente de la mezcla de reacción de manera continua a través del conducto **-28-** hasta el vaporizador instantáneo **-26-**. A través del vaporizador instantáneo, se separan el ácido acético producto y la mayoría de las fracciones ligeras (yoduro de metilo, acetato de metilo, agua) de la solución de catalizador del reactor, y se reenvía el crudo de la corriente del proceso **-38-** con los gases disueltos a la sección de destilación o purificación **-30-** en el vaporizador instantáneo de una sola etapa. La solución del catalizador se recicla al reactor a través del conducto **-40-**.

La purificación del ácido acético incluye habitualmente la destilación en una columna de fracciones ligeras, una columna de deshidratación, y, de manera opcional, una columna de fracciones pesadas. El crudo de la corriente de vapor del proceso **-38-** del vaporizador instantáneo se alimenta en la columna de fracciones ligeras **-32-**. El yoduro de metilo, acetato de metilo, y una parte del agua condensan en la parte superior de las columnas de fracciones ligeras para formar dos fases (orgánica y acuosa) en un receptor **-42-**. Ambas fases líquidas de la parte superior vuelven a la sección de reacción a través del conducto de recirculación **-44-**. De manera opcional, también se puede devolver la corriente de recirculación de líquido **-45-** desde la columna de fracciones ligeras al reactor.

La corriente purificada del proceso **-50-** se extrae del lateral de la columna de fracciones ligeras **-32-** y se alimenta a la columna de deshidratación **-34-**. Se separan el agua y parte del ácido acético de esta columna y se reciclan al sistema de reacción a través del conducto de recirculación **-44-**, tal como se muestra. La corriente purificada y secada del proceso **-52-** de la columna de deshidratación **-34-** alimenta el lecho de resina **-36-** y se extrae el producto del mismo en **-56-** tal como se muestra. El sistema de carbonilación **-10-** utiliza solamente dos columnas de purificación primaria y funciona, de manera preferente, tal como se describe con más detalle en la patente de Estados Unidos No. 6.657.078 de Scates y otros, titulada "Low Energy Carbonylation Process" ("Proceso de carbonilación de baja energía"). Si se desea, se utilizan, en general, columnas adicionales dependiendo del sistema.

El receptor **-42-** se evacua a través de la conducción **-60-** hasta el sistema de recuperación de fracciones ligeras **-70-** mostrado en la **figura 2**, que incluye un sistema de conmutación **-72-** que tiene un conjunto de válvulas y bombas a efectos de acoplar de manera selectiva el sistema **-70-** a las fuentes del disolvente depurador y devolver el disolvente depurador utilizado al punto deseado en el sistema de carbonilación, tal como se describe en lo sucesivo en el presente documento. Cabe indicar también que, si es necesario, el reactor **-12-** se puede evacuar directamente al sistema **-70-** a través del conducto **-24-**.

El sistema de recuperación de fracciones ligeras **-70-** tiene una torre de absorción **-75-** que se alimenta con gas de evacuación a través del conducto **-80-** y con disolvente depurador a través del conducto **-82-**. De manera preferente, el disolvente depurador se enfría con un enfriador **-84-** antes de alimentar la torre **-75-** en la que el disolvente fluye en contracorriente con respecto al gas de evacuación, absorbiendo yoduro de metilo y componentes relativos adicionales, antes de salir de la torre a través del conducto de retorno **-84-** y ser devuelto a la unidad de carbonilación. El gas de evacuación depurado sale de la torre en **-86-** y se procesa posteriormente. Por ejemplo, si se desea, se podría utilizar una segunda etapa depurador del agua para extraer el acetato de metilo, metanol, ácido acético, y así sucesivamente, antes de su combustión. De manera alternativa, si se desea, se podría disponer una segunda etapa depurador del agua en la torre **-75-**. De manera preferente, se extrae más del 90% del yoduro de metilo del gas de evacuación. El fluido depurador, en general, se enfría hasta una temperatura desde aproximadamente 5°C hasta aproximadamente 25°C antes de su utilización en la torre, con la condición de que cuando se utiliza ácido acético como disolvente depurador, la temperatura del disolvente se mantiene a 17°C o más para evitar la congelación.

El sistema de conmutación **-72-** incluye un conjunto de válvulas, tales como las válvulas **-90-**, **-92-**, **-94-**, **-96-**, **-98-** y una o más bombas **-100-**, **-102-** para aumentar la presión en los conductos de retorno **-104-**, **-106-**, **-108-**, **-110-**, si es necesario. Se utilizan válvulas de alimentación **-96-**, **-98-** para seleccionar el disolvente depurador que puede ser metanol del tanque **-16-** o ácido acético de la corriente **-56-** dependiendo del modo de funcionamiento de la torre **-75-**.

Cuando el sistema de carbonilación **-10-** está en funcionamiento en estado estacionario, la válvula **-98-** está cerrada y el metanol se alimenta desde el tanque **-16-** a través de la válvula abierta **-96-** mediante el conducto **-112-** hasta el enfriador **-84-**, en el que se enfría el metanol. Desde el enfriador, el metanol se alimenta a la torre **-75-**, en la que fluye en contracorriente con el gas de evacuación y absorbe el yoduro de metilo y otros componentes volátiles del mismo antes de salir de la columna a través del conducto **-84-**. El disolvente utilizado con yoduro de metilo absorbido se retrobombea al reactor **-12-** o al tanque **-16-** con las bombas **-100-**, **-102-** a través del conducto **-106-**. En este modo de funcionamiento, las válvulas **-92-**, **-94-** están cerradas y la válvula **-90-** está abierta.

Durante la puesta en marcha o el apagado del sistema se puede desear hacer funcionar la torre **-75-** utilizando ácido acético como disolvente depurador. En este modo de funcionamiento, la válvula **-98-** está abierta y la válvula **-96-** está cerrada. El ácido se puede obtener de la corriente de producto **-56-** o de un tanque de (TF), si así se desea. El ácido fluye a través del conducto **-112-** hasta el enfriador **-84-**, en el que se enfría y se alimenta a la torre **-75-** a través del conducto **-82-** y depura el gas de evacuación suministrado a través de los conductos **-60-**, **-80-**, tal como se indica anteriormente. El ácido sale de la torre **-75-** a través del conducto **-84-** y se retrobombea al sistema de carbonilación mediante las bombas **-100-**, **-102-** a través de los conductos **-104-**, **-108-**. En este modo de

funcionamiento de la torre **-75-**, las válvulas **-90-**, **-94-** están cerradas y la válvula **-92-** está abierta, de manera que el ácido acético utilizado se devuelve a la columna de fracciones ligeras **-32-**, a la columna de deshidratación **-34-**, o a cualquier otro punto en el sistema de purificación para la extracción.

- 5 Durante el cambio de un disolvente por otro, tal como de metanol a ácido acético, no se desea, en general, devolver el fluido depurador al sistema de alimentación de metanol o a la columna de fracciones ligeras debido a los resultados ineficaces. Por ello, se puede realizar un cambio en desde aproximadamente 5 a aproximadamente 20 minutos, tiempo durante el cual el disolvente depurador utilizado se introduce en depósito de catalizador **-22-**. En el modo de cambio, las válvulas **-90-**, **-92-** están cerradas y la válvula **-94-** está abierta. De este modo, el sistema funciona, en general, mediante (a) la alimentación de gas de evacuación de la unidad de carbonilación a la torre de absorción, incluyendo el gas de evacuación yoduro de metilo y, opcionalmente, componentes volátiles adicionales; (b) el suministro de un primer disolvente depurador a la torre de absorción, consistiendo el primer disolvente depurador esencialmente en ácido acético; (c) el contacto del gas de evacuación con el primer disolvente depurador, extrayendo de este modo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales del gas y absorbiendo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales en el primer disolvente depurador; (d) la alimentación de una corriente de retorno al absorbente que incluye el primer disolvente depurador y el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos a la columna de fracciones ligeras, a la columna de deshidratación o a cualquier otro punto en el sistema de purificación; (e) la terminación del suministro del primer disolvente depurador a la torre de absorción; (f) el suministro de un segundo disolvente depurador a la torre de absorción, consistiendo el segundo disolvente depurador esencialmente de metanol; (g) el contacto del gas de evacuación con el segundo disolvente depurador, extrayendo de este modo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales del gas y absorbiendo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales en el segundo disolvente depurador; (h) la alimentación de una corriente de retorno al absorbente que incluye el primer disolvente depurador, el segundo disolvente depurador, el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos desde la torre de absorción al reactor; e (i) después del período de transición, se continúa la alimentación de una corriente de retorno al absorbente que incluye el segundo disolvente depurador y el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos al reactor. La alimentación a la torre de absorción se selecciona mediante la acción de las válvulas **-96-**, **-98-**.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

REIVINDICACIONES

1. Aparato para producir ácido acético, que comprende:
- 5 (a) un reactor para la carbonilación de metanol o sus derivados reactivos, conteniendo el reactor un catalizador seleccionado entre catalizadores de rodio, catalizadores de iridio y mezclas de los mismos, y un promotor de yoduro de metilo en una mezcla de reacción de ácido acético;
- (b) un sistema de alimentación para proporcionar monóxido de carbono y metanol o sus derivados reactivos al reactor;
- 10 (c) un sistema de vaporización instantánea configurado para recibir una corriente de la mezcla de reacción y separarla en (i) como mínimo, una primera corriente líquida de reciclaje, y (ii) un crudo de la corriente del proceso que contiene ácido acético;
- (d) una primera columna de destilación acoplada al sistema de vaporización instantánea, estando la primera columna de destilación adaptada para separar los componentes de punto de ebullición bajo, que incluyen yoduro de metilo, del crudo de la corriente del proceso, y generar una corriente del proceso purificada,
- 15 funcionando también la primera columna de destilación y, de manera opcional, el reactor y el sistema de vaporización instantánea, para generar una corriente de gas de evacuación que comprende componentes orgánicos volátiles, que incluyen yoduro de metilo;
- (e) una torre de absorción adaptada para recibir la corriente del gas de evacuación y extraer el yoduro de metilo de la misma con un disolvente depurador, estando también la torre de absorción acoplada con las fuentes del primer y el segundo disolventes depuradores que son capaces de suministrar un primer y un segundo disolventes depuradores diferentes; y
- 20 (f) un sistema de conmutación para proporcionar de manera alternada el primer y el segundo disolventes depuradores a la torre de absorción desde la fuente del primer disolvente depurador o desde la fuente del segundo disolvente depurador.
- 25
2. Aparato, según la reivindicación 1, en el que el primer disolvente depurador comprende metanol y el segundo disolvente depurador consiste esencialmente en ácido acético.
3. Aparato, según la reivindicación 1, que comprende además un enfriador acoplado a la torre de absorción y fuentes del primer y segundo disolventes depuradores para enfriar los disolventes depuradores.
- 30
4. Aparato, según la reivindicación 1, en el que una corriente de retorno de la torre de absorción está acoplada de manera selectiva al sistema de alimentación al reactor o a la primera y/o segunda columnas de destilación.
- 35
5. Procedimiento de funcionamiento de una torre de absorción en una unidad de carbonilación para fabricar ácido acético de la clase que incluye un reactor y una columna de fracciones ligeras, que comprende:
- (a) alimentar un gas de evacuación desde la unidad de carbonilación a la torre de absorción, incluyendo el gas de evacuación yoduro de metilo y, opcionalmente, componentes volátiles adicionales;
- 40 (b) suministrar un primer disolvente depurador a la torre de absorción, consistiendo el primer disolvente depurador esencialmente en ácido acético;
- (c) poner en contacto el gas de evacuación con el primer disolvente depurador, extrayendo de este modo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales del gas y absorbiendo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales en el primer disolvente depurador;
- 45 (d) alimentar una corriente de retorno al absorbente que incluye el primer disolvente depurador y el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos a la columna de fracciones ligeras y/o a la columna de deshidratación;
- (e) terminar el suministro del primer disolvente depurador a la torre de absorción;
- (f) suministrar un segundo disolvente depurador a la torre de absorción, comprendiendo el segundo disolvente depurador metanol, acetato de metilo o mezclas de los mismos;
- 50 (g) poner en contacto el gas de evacuación con el segundo disolvente depurador, extrayendo de este modo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales del gas y absorbiendo el yoduro de metilo y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales en el segundo disolvente depurador; y
- (h) alimentar una corriente de retorno al absorbente que incluye el segundo disolvente depurador y el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos al reactor.
- 55
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, que comprende además la etapa de enfriar el primer disolvente depurador antes de suministrarlo a la torre de absorción.
7. Procedimiento, según la reivindicación 5, que comprende además la etapa de enfriar el segundo disolvente depurador antes de suministrarlo a la torre de absorción.
- 60
8. Procedimiento, según la reivindicación 5, que comprende además mezclar el segundo disolvente depurador y el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos con metanol o un derivado reactivo del mismo antes de alimentar el disolvente utilizado al reactor.
- 65

9. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el segundo disolvente depurador consiste esencialmente en metanol y el proceso incluye
5 alimentar una corriente de retorno al absorbente que incluye el primer disolvente depurador, el segundo disolvente depurador, el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos desde la torre de absorción al reactor durante un periodo de transición; así como
después del periodo de transición, continuar la alimentación de una corriente de retorno al absorbente que incluye el
segundo disolvente depurador y el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles
adicionales absorbidos al reactor.
- 10 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, que comprende además la etapa de enfriar el primer disolvente depurador antes de suministrarlo a la torre de absorción.
11. Procedimiento, según la reivindicación 9, que comprende además la etapa de enfriar el segundo disolvente depurador antes de suministrarlo a la torre de absorción.
- 15 12. Procedimiento, según la reivindicación 9, que comprende además mezclar el segundo disolvente depurador y el yoduro de metilo absorbido y, opcionalmente, los componentes volátiles adicionales absorbidos con metanol o un derivado reactivo del mismo antes de alimentar el disolvente utilizado al reactor.

FIG. 1

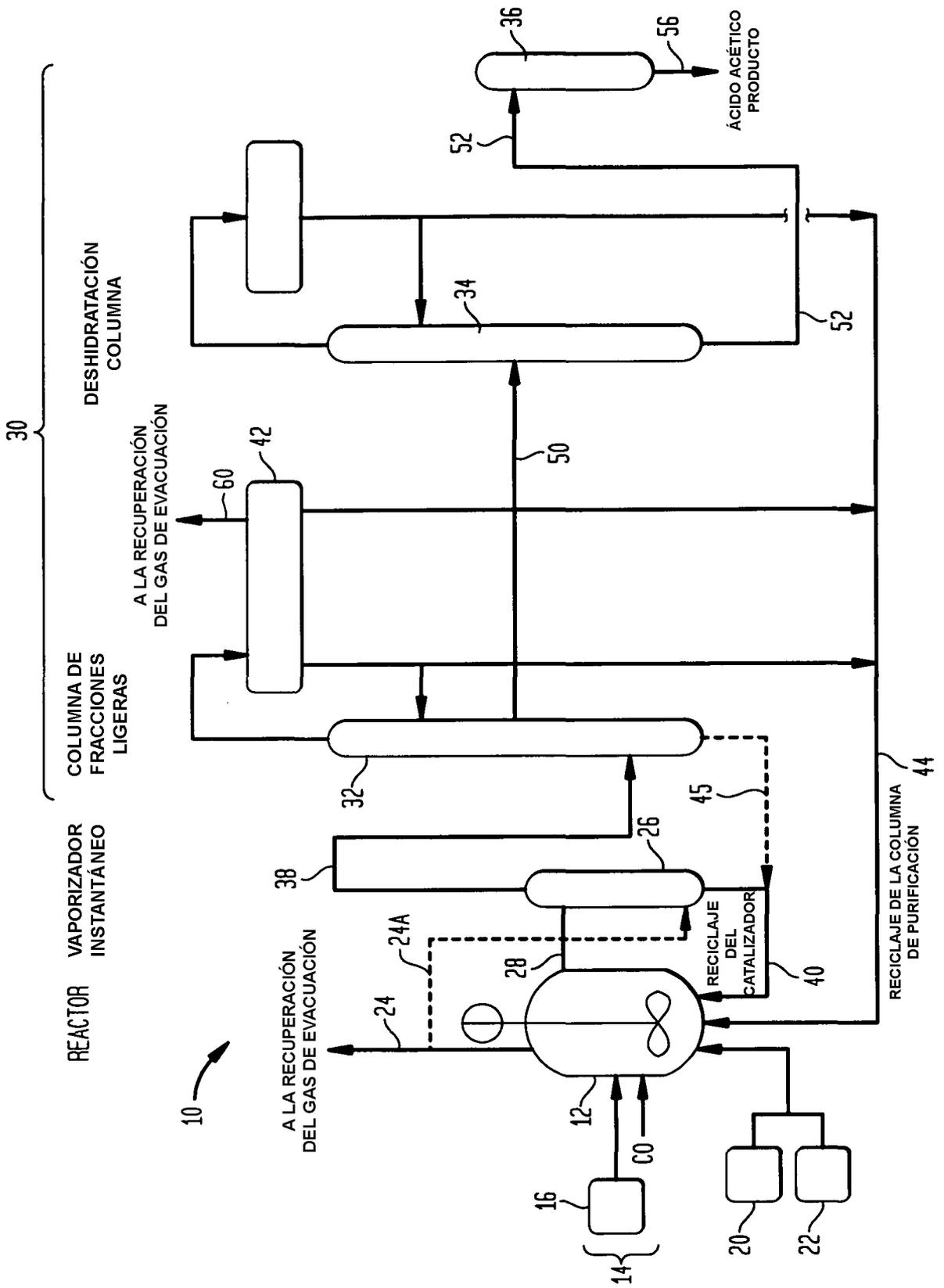


FIG. 2

