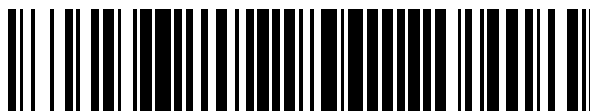


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 827**

51 Int. Cl.:

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2006 E 15000741 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2902380**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ácido acético**

30 Prioridad:

28.04.2005 US 116771

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

12.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZINOBILO, RAYMOND, J.;
SCATES, MARK, O.;
MAKELKI, JONATHAN, A. y
SALADO, MANUEL**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 623 827 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

Procedimiento para la producción de ácido acético

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Sector de la invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido acético y, en particular, a un procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato formados por la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de carbonilación de un metal del grupo VIII para producir ácido acético. De manera más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato o sus precursores de las corrientes intermedias durante la formación de ácido acético mediante dichos procedimientos de carbonilación.

15 Antecedentes técnicos

Entre los procedimientos utilizados actualmente para sintetizar ácido acético, uno de los más útiles en el mercado es la carbonilación de metanol catalizada con monóxido de carbono, tal como se divulga en la patente de Estados Unidos No. 3.769.329, concedida a Paulik y otros, el 30 de octubre de 1973. El catalizador de carbonilación contiene rodio, ya sea disuelto o disperso de otro modo en un medio de reacción líquido o soportado sobre un sólido inerte, junto con un promotor de catalizador que contiene halógeno, tal como se ejemplifica mediante el yoduro de metilo. El rodio se puede introducir en el sistema de reacción en una cualquiera de muchas formas. Del mismo modo, la naturaleza del promotor de haluro no es, en general, crítica. Los propietarios de la patente dan a conocer un gran número de promotores adecuados, la mayoría de los cuales son yoduros orgánicos. Más habitualmente y de forma más útil, la reacción se lleva a cabo mediante el burbujeo continuo de monóxido de carbono gaseoso a través de un medio de reacción líquido en el que está disuelto el catalizador.

30 Una mejora en el procedimiento de la técnica anterior para la carbonilación de un alcohol para producir el ácido carboxílico que tiene un átomo de carbono más que el alcohol, en presencia de un catalizador de rodio, se da a conocer en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.001.259, concedida el 19 de marzo de 1991; 5.026.908, concedida el 25 de junio de 1991 y 5.144.068, concedida el 1 de septiembre 1992; y la patente europea No. EP 0 161 874 B2, publicada el 1 de julio de 1992, todas del mismo propietario. Tal como se da a conocer en las mismas, el ácido acético se produce a partir de metanol en un medio de reacción que contiene acetato de metilo, haluro de metilo, en especial yoduro de metilo y rodio presente en una concentración catalíticamente eficaz. Estas patentes dan a conocer que la estabilidad del catalizador y la productividad del reactor de carbonilación se pueden mantener a niveles sorprendentemente elevados, incluso a concentraciones de agua muy bajas, es decir, 4 por ciento en peso (% en peso) o menos, en el medio de reacción (a pesar de la práctica general en la industria de mantener, aproximadamente, el 14-15% en peso de agua) mediante el mantenimiento en el medio de reacción, junto con una cantidad catalíticamente eficaz de rodio y, como mínimo, una concentración limitada de agua, de una concentración específica de iones yoduro, además del ion yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Este ion yoduro es una sal simple, siendo preferente el yoduro de litio. Las patentes divulgan que la concentración de acetato de metilo y la concentración de sales de yoduro son parámetros significativos al afectar la velocidad de carbonilación del metanol para producir ácido acético, en especial a bajas concentraciones de agua en el reactor. Mediante la utilización de concentraciones relativamente elevadas de acetato de metilo y sal de yoduro, se obtiene un grado sorprendente de estabilidad del catalizador y de productividad del reactor, incluso cuando el medio de reacción líquido contiene agua a la concentración más baja posible, tal como, aproximadamente, el 0,1% en peso, tan baja que, de manera general, se puede definir simplemente como "una concentración limitada" de agua. Además, el medio de reacción utilizado mejora la estabilidad del catalizador de rodio, es decir, la resistencia a la precipitación del catalizador, en especial durante las etapas de recuperación del producto del procedimiento. En estas etapas, la destilación con el propósito de recuperar el producto de ácido acético tiende a eliminar del catalizador el monóxido de carbono, que en el medio mantenido en el recipiente de reacción, es un ligando con efecto estabilizante sobre el rodio.

55 Se ha descubierto que, aunque un procedimiento de carbonilación con bajo contenido de agua para producir ácido acético reduce los subproductos, tales como dióxido de carbono, hidrógeno y ácido propiónico, la cantidad de otras impurezas, presentes, en general, en cantidades traza, puede aumentar mediante un procedimiento de carbonilación con bajo contenido de agua, y la calidad del ácido acético a veces se resiente cuando se hacen intentos por aumentar la velocidad de producción mejorando los catalizadores o modificando las condiciones de reacción.

60 Estas impurezas traza afectan a la calidad del ácido acético, en especial cuando se recirculan a través del procedimiento de reacción, lo que, entre otras cosas, puede dar lugar a la acumulación con el tiempo de estas impurezas. Entre las impurezas que disminuyen el tiempo de permanganato del ácido acético, una prueba de calidad de utilización habitual en la industria del ácido acético, se incluyen compuestos de carbonilo y compuestos insaturados de carbonilo. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "carbonilo" pretende significar compuestos que contienen grupos funcionales aldehído o cetona, compuestos que pueden poseer o no

insaturaciones. Véase *Catalysis of Organic Reaction*, 75, 369-380 (1998), para una explicación adicional sobre las impurezas en un procedimiento de carbonilación.

5 La presente invención se refiere a la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC), tales como acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído y 2-etil butiraldehído, y los productos de condensación aldólica de los mismos. La presente invención también puede conducir a la reducción del ácido propiónico.

10 Las impurezas de carbonilo descritas anteriormente, tales como el acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores de catalizador de yoduro para formar yoduros de alquilo con múltiples carbonos, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo y yoduro de hexilo. Es deseable eliminar los yoduros de alquilo con múltiples carbonos del producto de reacción, ya que incluso pequeñas cantidades de estas impurezas en el producto de ácido acético tienden a envenenar el catalizador utilizado en la producción de acetato de vinilo, un producto producido habitualmente a partir de ácido acético. De este modo, la presente invención también puede
15 conducir a la reducción o eliminación de yoduros de alquilo con múltiples carbonos, en particular compuestos de yoduro de alquilo C₂₋₁₂. Por consiguiente, debido a que muchas impurezas se originan con el acetaldehído, un objetivo principal es eliminar las impurezas de carbonilo, principalmente el acetaldehído, del procedimiento a fin de reducir el contenido de yoduro de alquilo con múltiples carbonos.

20 Entre las técnicas convencionales para eliminar dichas impurezas se incluyen tratar las corrientes de producto de ácido acético con oxidantes, ozono, agua, metanol, carbón activado y aminas. Dichos tratamientos pueden combinarse o no con la destilación del ácido acético. El tratamiento de purificación más habitual implica una serie de destilaciones del producto final. También se conoce la eliminación de impurezas de carbonilo de corrientes orgánicas mediante el tratamiento de las corrientes orgánicas con un compuesto de amina, tal como hidroxilamina,
25 que reacciona con los compuestos de carbonilo para formar oximas, seguido de destilación para separar el producto orgánico purificado de los productos de reacción de oxima. Sin embargo, el tratamiento adicional del producto final añade un coste al procedimiento y la destilación del producto de ácido acético tratado puede dar lugar a la formación de impurezas adicionales.

30 Aunque es posible obtener ácido acético de pureza relativamente elevada, el producto de ácido acético formado mediante el procedimiento de carbonilación con un bajo contenido en agua y el tratamiento de purificación descrito anteriormente, con frecuencia sigue siendo algo deficiente con respecto al tiempo de permanganato debido a la presencia de pequeñas proporciones de impurezas residuales. Debido a que un tiempo de permanganato suficiente es una importante prueba comercial, que puede requerirse que cumpla el producto de ácido para que sea adecuado
35 para muchas utilidades, la presencia de impurezas que disminuyen el tiempo de permanganato es inaceptable. Además, no ha sido económica o comercialmente viable eliminar cantidades mínimas de estas impurezas del ácido acético mediante destilación, porque algunas de las impurezas tienen puntos de ebullición próximos a los del producto de ácido acético o los promotores de catalizador que contienen halógeno, tal como yoduro de metilo.

40 De este modo, resulta importante identificar procedimientos económicamente viables de eliminación de impurezas en otras partes del procedimiento de carbonilación sin contaminar el producto final o añadir costes innecesarios. Por ejemplo, se ha dado a conocer un procedimiento para la fabricación de ácido acético de pureza elevada mediante el ajuste de la concentración de acetaldehído de la solución de reacción por debajo de una cierta cantidad, tal como 1.500 ppm. Se afirma que manteniendo la concentración de acetaldehído por debajo de este umbral, es posible
45 suprimir la formación de impurezas, de manera que sólo se necesita destilar el producto de ácido acético crudo para obtener ácido acético de pureza elevada.

La técnica también ha dado a conocer que las impurezas de carbonilo presentes en las corrientes de producto de ácido acético se concentran, en general, en las cabezas de la columna de fracciones ligeras. Por consiguiente, las
50 cabezas de la columna de fracciones ligeras se han tratado con un compuesto de amina (tal como hidroxilamina), que reacciona con los compuestos de carbonilo para formar derivados de oxima que se pueden separar de la fracción de las cabezas restante mediante destilación, dando lugar a un producto de ácido acético con un tiempo de permanganato mejorado.

55 Se han dado a conocer otros procedimientos para la producción de ácido acético de pureza elevada, en los que se afirma que se mantiene en el reactor una concentración de acetaldehído de 400 ppm o menos mediante la utilización de destilación para eliminar el acetaldehído. Entre las corrientes sugeridas para el procesamiento para eliminar el acetaldehído se incluyen una fase ligera que contiene principalmente agua, ácido acético y acetato de metilo; una fase pesada que contiene principalmente yoduro de metilo, acetato de metilo y ácido acético; una corriente de
60 cabeza que contiene principalmente yoduro de metilo y acetato de metilo; o una corriente de recirculación formada mediante la combinación de la fase ligera y la fase pesada.

En las patentes de Estados Unidos Nos. 6.143.930 y 6.339.171, del mismo propietario, se ha dado a conocer que es posible reducir significativamente las impurezas no deseadas en el producto de ácido acético mediante la realización
65 de una purificación con múltiples etapas en las cabezas de la columna de fracciones ligeras. Estas patentes dan a conocer un procedimiento de purificación, en el que las cabezas de fracciones ligeras se destilan dos veces, en cada

caso tomando el acetaldehído de las cabezas y devolviendo un residuo rico en yoduro de metilo al reactor. El destilado rico en acetaldehído obtenido después de las dos etapas de destilación se extrae de manera opcional con agua para eliminar la mayor parte del acetaldehído para su desecho, dejando una concentración de acetaldehído significativamente menor en el refinado que se recicla al reactor.

Aunque los procedimientos descritos anteriormente han resultado satisfactorios en la eliminación de impurezas de carbonilo del sistema de carbonilación y en su mayor parte en el control de los niveles de acetaldehído y los problemas de tiempo de permanganato en el producto de ácido acético final, todavía se pueden realizar más mejoras. Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de procedimientos alternativos para mejorar la eficacia de la eliminación del acetaldehído. La presente invención da a conocer una de estas soluciones alternativas.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido acético y, en particular, un procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato y yoduros de alquilo formados mediante la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de carbonilación de metal del grupo VIII para producir ácido acético. De manera más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato o sus precursores de corrientes intermedias durante la formación de ácido acético mediante dichos procedimientos de carbonilación.

En un aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC) formados en la carbonilación de un reactivo carbonilable para producir un producto de carbonilación que comprende ácido acético. El procedimiento comprende las etapas de: (a) separar el producto de carbonilación para proporcionar una corriente de vapor de cabeza que comprende ácido acético y una fase de catalizador menos volátil; (b) destilar la corriente de vapor de cabeza para producir un producto de ácido acético purificado y una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición que comprende yoduro de metilo, agua, ácido acético, acetato de metilo y, como mínimo, un PRC; (c) condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separarla de manera bifásica para formar una fase líquida pesada condensada y una fase líquida ligera condensada; (d) destilar la fase líquida ligera condensada en una única columna de destilación para formar una segunda corriente de cabeza en fase vapor y un residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado, en el que la segunda corriente en fase vapor está enriquecida en PRC con respecto a la fase líquida ligera condensada; y (e) condensar la segunda corriente en fase vapor y extraer la corriente condensada con agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído que comprende PRC y un refinado que comprende yoduro de metilo. En ciertas variaciones, el procedimiento puede realizarse con o sin una corriente lateral que comprende acetato de metilo tomada de la columna de destilación de la etapa (d).

En otro aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC) formados en la carbonilación de un reactivo carbonilable para producir un producto de carbonilación que comprende ácido acético, que comprende las etapas de: (a) separar el producto de carbonilación para proporcionar una corriente de vapor de cabeza que comprende ácido acético y una fase de catalizador menos volátil; (b) destilar la corriente de vapor de cabeza para producir un producto de ácido acético purificado y una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición que comprende yoduro de metilo, agua, ácido acético, acetato de metilo y, como mínimo, un PRC; (c) condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separarla de manera bifásica para formar una fase líquida pesada condensada y una fase líquida ligera condensada; (d) destilar la fase líquida ligera condensada en una única columna de destilación para formar una segunda corriente en fase vapor de cabeza y un residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado, en el que la segunda corriente en fase vapor está enriquecida en PRC con respecto a la fase líquida ligera condensada y en el que el residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado está enriquecido en acetato de metilo con respecto a dicha segunda corriente en fase vapor de cabeza; y (e) condensar la segunda corriente en fase vapor y extraer la corriente condensada con agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído que comprende PRC y un refinado que comprende yoduro de metilo. En ciertas variaciones, el procedimiento puede realizarse con o sin una corriente lateral que comprende acetato de metilo tomada de la columna de destilación de la etapa (d).

En un tercer aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC) formados en la carbonilación de un reactivo carbonilable para producir un producto de carbonilación que comprende ácido acético, que comprende las etapas de: (a) separar el producto de carbonilación para proporcionar una corriente de vapor de cabeza que comprende ácido acético y una fase de catalizador menos volátil; (b) destilar la corriente de vapor de cabeza para producir un producto de ácido acético purificado y una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición que comprende yoduro de metilo, agua, ácido acético, acetato de metilo y, como mínimo, un PRC; (c) condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separarla de manera bifásica para formar una fase líquida pesada condensada y una fase líquida ligera condensada; (d) destilar la fase líquida ligera condensada en una única columna de destilación para formar una segunda corriente en fase vapor de cabeza y un residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado, en el que la segunda corriente en fase vapor está enriquecida en PRC con respecto a la fase líquida ligera

condensada; (e) extraer una corriente lateral que comprende acetato de metilo de la columna de destilación de la etapa (d), en el que el residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado y la corriente lateral están enriquecidos de manera acumulativa con acetato de metilo con respecto a dicha segunda corriente en fase vapor; y (f) condensar la segunda corriente en fase vapor y extraer la corriente condensada con agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído que comprende PRC y un refinado que comprende yoduro de metilo.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

La figura 1 ilustra varias realizaciones de la presente invención.

Aunque la presente invención es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, se han mostrado realizaciones específicas a modo de ejemplo en los dibujos y se describirán en detalle en el presente documento. Debe entenderse, sin embargo, que la presente invención no pretende limitarse a las formas particulares dadas a conocer. En cambio, la presente invención pretende cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que queden dentro del alcance de la presente invención, tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido acético y, en particular, un procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato formados mediante la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de carbonilación de metal del grupo VIII para producir ácido acético. De manera más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato o sus precursores de corrientes intermedias durante la formación de ácido acético mediante dichos procedimientos de carbonilación.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que una fase ligera condensada de cabezas de columna de fracciones ligeras se somete a una destilación única para obtener una fracción de cabeza que se somete a una extracción para reducir y/o eliminar selectivamente los PRC del procedimiento. Entre otras ventajas, la presente invención es capaz de reducir y/o eliminar los PRC del procedimiento utilizando la combinación de una única columna de destilación y extracción, en comparación con el procedimiento anterior que utilizaba más de una columna de destilación con (o sin) extracción para reducir y/o eliminar los PRC de una fase ligera condensada de cabezas de columna de fracciones ligeras. Entre las ventajas adicionales se incluyen, una menor utilización de energía y un equipo y costes asociados reducidos.

Las realizaciones ilustrativas de la presente invención se describen a continuación. A efectos de claridad, no todas las características de la implementación real se describen en el presente documento. Naturalmente, se entenderá que en el desarrollo de cualquiera de dichas realizaciones reales, deben tomarse numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos de los desarrolladores, tales como el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y la empresa, que variarán de una implementación a otra. Además, se entenderá que dicho esfuerzo de desarrollo podría ser complejo y consumir mucho tiempo, pero, no obstante, sería una tarea de rutina para los técnicos en la materia que puedan beneficiarse de la presente divulgación.

El procedimiento de purificación de la presente invención es útil en cualquier procedimiento utilizado para carbonilar metanol (u otro reactivo carbonilable, entre los que se incluyen acetato de metilo, formiato de metilo o dimetil éter, o mezclas de los mismos) a ácido acético en presencia de un catalizador de metal del grupo VIII, tal como rodio, y un promotor de catalizador que contiene halógeno. Un procedimiento particularmente útil es la carbonilación de metanol a ácido acético catalizada por rodio con un contenido bajo de agua, tal como se ejemplifica en la patente de Estados Unidos No. 5.001.259.

En general, el componente de rodio del sistema catalizador se cree que está presente en forma de un compuesto de coordinación de rodio con un componente halógeno que proporciona, como mínimo, uno de los ligandos de dicho compuesto de coordinación. Además de la coordinación de rodio y halógeno, también se cree que el monóxido de carbono se coordinará con rodio. El componente de rodio del sistema catalizador se puede proporcionar mediante la introducción en la zona de reacción de rodio en forma de rodio metálico, sales de rodio, tales como óxidos, acetatos, yoduros, carbonatos, hidróxidos, cloruros, etc., u otros compuestos que dan lugar a la formación de un compuesto de coordinación de rodio en el medio de reacción.

El promotor de catalizador que contiene halógeno del sistema catalizador comprende un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. De este modo, se pueden utilizar haluros de alquilo, arilo y de alquilo o arilo sustituidos. De manera preferente, el promotor de catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo. De manera aún más preferente, el promotor de catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo, en el que el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol de la alimentación, que está siendo carbonilado. De este modo, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro incluirá haluro de metilo y, de manera más preferente, yoduro de metilo.

El medio de reacción líquido utilizado puede incluir cualquier disolvente compatible con el sistema catalizador y

puede incluir alcoholes puros, o mezclas de la solución de alimentación de alcohol y/o el ácido carboxílico deseado y/o ésteres de estos dos compuestos. Un disolvente y medio de reacción líquido preferente para el procedimiento de carbonilación con un bajo contenido de agua contiene el producto de ácido carboxílico deseado. De este modo, en la carbonilación de metanol a ácido acético, un sistema de disolventes preferente contiene ácido acético.

El agua está contenida en el medio de reacción, pero, de manera deseable, a concentraciones muy por debajo de lo que hasta ahora se ha pensado como práctico para conseguir velocidades de reacción suficientes. Previamente, se ha dado a conocer, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos No. 3.769.329, que en reacciones de carbonilación catalizadas por rodio del tipo descrito en la presente invención, la adición de agua ejerce un efecto beneficioso sobre la velocidad de reacción. De este modo, las operaciones comerciales se realizan habitualmente a concentraciones de agua, como mínimo, de, aproximadamente, el 14% en peso. Por consiguiente, ha sido bastante inesperado que se puedan conseguir velocidades de reacción sustancialmente iguales y por encima de las velocidades de reacción obtenidas con dichos niveles comparativamente elevados de concentración de agua, con concentraciones de agua por debajo del 14% en peso y de hasta, aproximadamente, el 0,1% en peso.

Según el procedimiento de carbonilación más útil para fabricar ácido acético, según la presente invención, las velocidades de reacción deseadas se obtienen incluso a bajas concentraciones de agua mediante el mantenimiento en el medio de reacción de un éster del ácido carboxílico deseado y un alcohol, de manera deseable, el alcohol utilizado en la carbonilación, y un ion yoduro adicional, además del ion yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Un éster deseado es acetato de metilo. El ion yoduro adicional es, de manera deseable, una sal de yoduro, siendo preferente el yoduro de litio. Se ha descubierto, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 5.001.259, que a concentraciones bajas de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de la velocidad sólo cuando están presentes concentraciones relativamente elevadas de cada uno de estos componentes y que el efecto de los promotores es mayor cuando ambos componentes están presentes de manera simultánea. Se cree que la concentración de ion yoduro mantenida en el medio de reacción del sistema de reacción de carbonilación preferente es bastante elevada en comparación con lo poco que la técnica anterior describe con la utilización de sales de haluro en sistemas de reacción de este tipo. La concentración absoluta del contenido de ion yoduro no es una limitación en la utilidad de la presente invención.

La reacción de carbonilación de metanol a producto de ácido acético se puede llevar a cabo mediante el contacto de la alimentación de metanol con monóxido de carbono gaseoso burbujeado a través de un medio de reacción disolvente de ácido acético que contiene el catalizador de rodio, el promotor de yoduro de metilo, acetato de metilo y una sal de yoduro soluble adicional, en condiciones de temperatura y presión adecuadas para formar el producto de carbonilación. En general, se entenderá que es la concentración de ion yoduro en el sistema catalizador la que es importante y no el catión asociado con el yoduro, y que a una concentración molar determinada de yoduro, la naturaleza del catión no es tan significativa como el efecto de la concentración de yoduro. Cualquier sal de yoduro metálico, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, o catión cuaternario, tal como una amina cuaternaria o fosfina o catión inorgánico, se puede mantener en el medio de reacción, siempre que la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado de yoduro. Cuando el yoduro es una sal metálica, de manera preferente, es una sal de yoduro de un elemento del grupo que comprende los metales del grupo IA y el grupo IIA de la tabla periódica, tal como se establece en el "Manual de química y física" ("Handbook of Chemistry and Physics"), publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83ª edición). En particular, son útiles los yoduros de metales alcalinos, siendo particularmente adecuado el yoduro de litio. En el procedimiento de carbonilación con un bajo contenido de agua más útil en la presente invención, el ion yoduro adicional, además del ion yoduro presente como yoduro de hidrógeno, está presente, en general, en la solución de catalizador en cantidades tales que la concentración total de ion yoduro es del 2% al 20% en peso y el acetato de metilo está presente, en general, en cantidades, del 0,5% al 30% en peso, y el yoduro de metilo está presente, en general, en cantidades del 5% al 20% en peso. El catalizador de rodio está presente, en general, en cantidades de, aproximadamente, 200 a, aproximadamente, 2.000 partes por millón (ppm).

Las temperaturas de reacción habituales para la carbonilación serán de, aproximadamente, 150°C a, aproximadamente, 250°C, siendo un intervalo preferente el intervalo de temperaturas de, aproximadamente, 180°C a, aproximadamente, 220°C. La presión parcial del monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente, pero es habitualmente de, aproximadamente, 202,65 kPa a, aproximadamente, 3.039,75 kPa (de, aproximadamente, 2 atmósferas a, aproximadamente, 30 atmósferas) y, de manera preferente, de, aproximadamente, 303,97 kPa a, aproximadamente, 1.013,25 kPa (de, aproximadamente, 3 atmósferas a, aproximadamente, 10 atmósferas). Debido a la presión parcial de los subproductos y la presión de vapor de los líquidos contenidos, la presión total del reactor variará de, aproximadamente, 1.519,88 kPa a, aproximadamente, 4.053 kPa (de, aproximadamente, 15 atmósferas a, aproximadamente, 40 atmósferas).

Un sistema de reacción y recuperación de ácido acético habitual que se utiliza para la carbonilación de metanol a ácido acético catalizada por rodio promovido por yoduro, según la presente invención, se muestra en la figura 1 e incluye un reactor de carbonilación en fase líquida, caldera de vaporización rápida ("flasher") y una columna de fracciones ligeras ("columna de fracciones ligeras") -14- de yoduro de metilo y ácido acético. En el procedimiento, el producto de carbonilación obtenido en el reactor se suministra a la caldera de vaporización rápida, en la que se obtienen una corriente volátil ("vapor") de cabeza que comprende ácido acético y una fase de catalizador menos

volátil (solución que contiene el catalizador). La corriente volátil de cabeza que comprende ácido acético se suministra mediante la corriente -26- a la columna de fracciones ligeras -14-, en la que la destilación produce un producto de ácido acético purificado que se extrae a través de la corriente lateral -17- y una corriente de destilado de cabeza -28- (en lo sucesivo "corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición"). El ácido acético extraído a través de la corriente lateral -17- se puede someter a una purificación adicional, tal como una columna de secado para la separación selectiva de ácido acético del agua.

El reactor y la caldera de vaporización rápida no se muestran en la figura 1. Se consideran equipos estándar bien conocidos en la técnica del procedimiento de carbonilación. El reactor de carbonilación es habitualmente del tipo de tanque agitado o de columna de burbujas, en el que el contenido líquido o en suspensión reaccionante se mantiene automáticamente a un nivel constante. En este reactor, se introducen de manera continua metanol fresco, monóxido de carbono, agua suficiente según sea necesaria para mantener, como mínimo, una concentración limitada de agua en el medio de reacción. También se introduce en el reactor una solución de catalizador reciclada, tal como desde la base de la caldera de vaporización rápida, una fase reciclada de yoduro de metilo, una fase reciclada de acetato de metilo y una fase reciclada de ácido acético acuoso. Una fase reciclada puede contener uno o más de los componentes anteriores.

Se utilizan sistemas de destilación que proporcionan medios para recuperar el ácido acético crudo y reciclar la solución de catalizador, el yoduro de metilo, el acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del procedimiento. En un procedimiento de carbonilación habitual, se introduce de manera continua monóxido de carbono en el reactor de carbonilación, de manera deseable, por debajo del agitador, que se utiliza para agitar el contenido. La alimentación gaseosa se dispersa completamente a través del líquido de reacción mediante este medio de agitación. De manera deseable, se ventila una corriente de purga gaseosa desde el reactor para evitar la acumulación de subproductos gaseosos y para mantener una presión parcial fija de monóxido de carbono a una presión total del reactor determinada. La temperatura del reactor se controla y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión total del reactor deseada.

El producto líquido se extrae del reactor de carbonilación a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y se introduce en la caldera de vaporización rápida. En la caldera de vaporización rápida, se extrae una solución que contiene catalizador (fase de catalizador) como una corriente base (predominantemente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo y agua), mientras que la corriente de vapor de cabeza que comprende ácido acético se extrae por las cabezas. La corriente de vapor de cabeza que comprende ácido acético también contiene yoduro de metilo, acetato de metilo y agua. Los gases disueltos que salen del reactor y entran en la caldera de vaporización rápida comprenden una parte del monóxido de carbono y también pueden contener subproductos gaseosos, tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Dichos gases disueltos salen de la caldera de vaporización rápida como parte de la corriente de cabeza. La corriente de cabeza se dirige a la columna de fracciones ligeras -14- como la corriente -26-.

En las patentes de Estados Unidos Nos. 6.143.930 y 6.339.171 se ha dado a conocer que, en general, hay una mayor concentración de los PRC y, en particular, de contenido de acetaldehído en la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- que sale de la columna -14-, que en la corriente de residuo de alto punto de ebullición que sale de la columna -14-. De este modo, según la presente invención, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28-, que contiene los PRC, se somete a un procesamiento adicional para reducir y/o eliminar la cantidad de PRC presentes. Por lo tanto, la corriente de vapor de cabeza de punto de ebullición bajo -28- se condensa y se dirige a un decantador receptor de cabeza -16-. Además de los PRC, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- contendrá habitualmente yoduro de metilo, acetato de metilo, ácido acético y agua. Las condiciones se mantienen de manera deseable en el procedimiento, de manera que la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28-, una vez en el decantador -16-, se separará en una fase ligera y una fase pesada. En general, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- se enfría hasta una temperatura suficiente para condensar y separar el yoduro de metilo, acetato de metilo, acetaldehído y otros componentes de carbonilo condensables, y agua en dos fases. Una parte de la corriente -28- puede incluir gases no condensables, tales como dióxido de carbono e hidrógeno, que se pueden ventilar, tal como se muestra en la corriente -29- en la figura. 1.

La fase ligera condensada en el decantador -16- comprenderá, en general, agua, ácido acético y PRC, así como cantidades de yoduro de metilo y acetato de metilo. La fase pesada condensada en el decantador -16- comprenderá, en general, yoduro de metilo, acetato de metilo y PRC.

La presente invención se puede considerar, de manera amplia, como un procedimiento mejorado para destilar PRC, principalmente aldehídos, tales como acetaldehído, de una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición, en particular la fase ligera condensada de una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- de una columna de destilación de fracciones ligeras -14-. Según la presente invención, una fase ligera condensada de una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- de una columna de destilación de fracciones ligeras -14- se destila una vez y, a continuación, se somete a una extracción de una etapa o de múltiples etapas para reducir y/o eliminar los PRC.

Este procedimiento, tal como el de las realizaciones descritas en la figura 1, es distinto de los procedimientos anteriores, tal como el dado a conocer en la patente de Estados Unidos No. 6.339.171, entre los que se incluyen el ilustrado en la figura 1 de la patente de Estados Unidos No. 6.339.171.

Según la presente invención, descrita en la figura 1, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- contiene yoduro de metilo, acetato de metilo, PRC, tal como acetaldehído, y, de manera opcional, otros componentes de carbonilo. La corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- también contiene agua y cierta cantidad de ácido acético.

A continuación, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- se condensa y se separa (en el recipiente -16-) para formar una fase líquida pesada condensada que contiene la mayor proporción de yoduro de metilo, pero que también contiene los PRC, y una fase líquida ligera condensada (tomada como corriente -30-), que contiene, en particular, PRC, agua, y ácido acético, pero que contiene también, en general, una cierta cantidad de yoduro de metilo y acetato de metilo.

Aunque cualquier fase de las cabezas de fracciones ligeras, es decir, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28-, se puede procesar posteriormente para eliminar los PRC y, principalmente, el componente acetaldehído de la corriente, en la presente invención, los PRC se eliminan de la fase líquida ligera condensada -30-.

De este modo, la fase líquida pesada condensada en el decantador -16- se puede recircular convenientemente, ya sea directa o indirectamente, al reactor (no mostrado en la figura 1). Por ejemplo, una parte de esta fase líquida pesada condensada se puede recircular al reactor, con una corriente de desviación, dirigiéndose, en general, una pequeña cantidad, por ejemplo, el 25% en volumen, de manera preferente, menos de, aproximadamente, el 20% en volumen, de la fase líquida pesada a un procedimiento de tratamiento de carbonilo. Esta corriente de desviación de la fase líquida pesada se puede tratar de manera individual o se puede combinar con la fase líquida ligera condensada -30- para la posterior destilación y extracción de las impurezas de carbonilo según la presente invención.

Según la presente invención, la fase líquida ligera condensada -30- se dirige a la columna de destilación -18-, que sirve para formar una segunda fase vapor -36- enriquecida en PRC, en particular acetaldehído, pero conteniendo también yoduro de metilo debido a los puntos de ebullición similares del yoduro de metilo y el acetaldehído. La segunda fase vapor -36- se condensa y, a continuación, se extrae con agua para reducir y/o eliminar los PRC, en particular acetaldehído. En una realización preferente, se suministra una parte de la corriente condensada -36- como reflujo a la columna de destilación -18-. Esto se puede lograr, tal como se muestra en la figura 1, mediante el suministro de la corriente condensada -36- a un receptor de cabeza -20-, del que una parte de la corriente condensada -36- se puede suministrar a la etapa de extracción (indicada, en general, como -70-) mediante la corriente -40- y otra parte de la corriente condensada -36- se puede suministrar como reflujo a la columna de destilación -18- mediante la corriente -42-.

El acetaldehído se extrae con agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído -72-, que, en general, se tratará como un residuo. El refinado de la extracción, que contiene, en particular, yoduro de metilo, se devuelve, de manera deseable, al procedimiento de carbonilación mediante la corriente -74-. En varias realizaciones, a la corriente acuosa de acetaldehído -72- se le puede extraer el aldehído para el tratamiento como residuo recirculando agua para su utilización en el procedimiento, tal como para el agua utilizada en la extracción -70-.

En la presente invención, una preocupación principal se encuentra en la etapa de extracción que separa el acetaldehído del yoduro de metilo. La eficacia de esta separación se ve afectada principalmente por la solubilidad relativa del acetaldehído y el yoduro de metilo en agua. Mientras que el acetaldehído es miscible en agua, el yoduro de metilo no lo es. Sin embargo, la solubilidad del yoduro de metilo en agua aumenta, con una pérdida simultánea de yoduro de metilo en el sistema del procedimiento, con niveles crecientes de acetato de metilo y/o metanol. A niveles suficientemente elevados de acetato de metilo y/o metanol, puede no tener lugar la separación de fases del yoduro de metilo en la extracción con agua. De manera similar, la separación de fases del yoduro de metilo en la extracción con agua puede no tener lugar si las concentraciones de ácido acético son suficientemente elevadas. De este modo, es deseable que el destilado que se condensa y se suministra para la extracción contenga metanol y acetato de metilo a una concentración combinada de menos del 10% en peso, de manera más deseable, menos del 5% en peso, de manera aún más deseable, menos del 2% en peso y de manera aún más deseable, menos del 1,5% en peso. Es deseable que el destilado que se condensa y se suministra para la extracción contenga menos del 3% en peso de ácido acético, de manera más deseable, menos del 1% en peso y, de manera aún más deseable, menos del 0,5% en peso. De manera particular, son deseables concentraciones de ácido acético que se aproximen al cero % en peso.

De este modo, en el procedimiento de la presente invención, se realiza una única destilación en la columna de destilación -18- en condiciones diseñadas para controlar, en particular minimizar, las cantidades de acetato de metilo y ácido acético en la segunda corriente en fase vapor -36-. De manera deseable, la minimización de las cantidades de acetato de metilo y ácido acético en la segunda corriente en fase vapor -36- se consigue mientras se mantienen

de manera simultánea niveles más elevados de acetaldehído en la segunda corriente en fase vapor -36- que en el residuo de la columna de destilación -18-. Es deseable que el residuo de la columna de destilación -18- contenga menos del 0,3% en peso de acetaldehído, de manera más deseable, menos del 0,2% en peso y, de manera aún más deseable, menos del 0,1% en peso. De manera particular, son deseables concentraciones de acetaldehído que se aproximen al cero % en peso.

En los procedimientos de la técnica anterior, tal como el ilustrado en la figura 1 de la patente de Estados Unidos No. 6.339.171, se llevan a cabo dos etapas de destilación a efectos de obtener un destilado de vapor final que contiene cantidades suficientemente bajas de acetato de metilo, metanol y ácido acético, de manera que el destilado se puede someter a extracción con agua para separar selectivamente el acetaldehído del yoduro de metilo. En dichos procedimientos de la técnica anterior, el agua y el ácido acético se separan, de manera preferente, como un residuo en la primera columna con acetato de metilo en el destilado. Posteriormente, el acetato de metilo se separa, de manera preferente, como un residuo en la segunda columna. La técnica anterior no divulgó que el acetato de metilo, el ácido acético y el agua se podían extraer de manera eficaz como residuo utilizando una única columna de destilación sin tener una concentración indeseable de acetaldehído en el residuo. De manera similar, la técnica anterior no divulgó que el acetaldehído se podía concentrar de manera eficaz en el destilado de una única columna sin obtener una concentración indeseable de acetato de metilo en el destilado. Como resultado de sus esfuerzos, los inventores de la presente invención han descubierto que dichas separaciones se pueden lograr utilizando una única etapa de destilación, dando lugar a una eficacia mejorada del procedimiento.

De este modo, según una realización de la presente invención, ilustrada en la figura 1, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- se condensa en el decantador receptor de cabeza -16-, en el que se separa de manera bifásica para formar una fase líquida pesada condensada y una fase líquida ligera condensada -30-. La fase líquida ligera condensada -30- se suministra a la columna de destilación -18- a través de la corriente -30-/32-. En esta y otras realizaciones de la presente invención, una parte de la corriente -30- se puede dirigir de nuevo a la columna de fracciones ligeras -14- como corriente de reflujo -34-.

En la columna de destilación -18-, se forman una segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza y una corriente de residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado -38-. La segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza está enriquecida en PRC, en particular acetaldehído, con respecto a la fase líquida ligera condensada -30-. La segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza es deficiente en acetato de metilo, metanol y/o ácido acético (de manera deseable, en los tres) con respecto a dicha fase líquida ligera condensada -30-. La corriente de residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado -38- está enriquecida en acetato de metilo, metanol y/o ácido acético (de manera deseable, los tres) con respecto a dicha segunda corriente en fase vapor -36-. De manera deseable, la segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza está enriquecida en PRC, en particular acetaldehído, con respecto a la corriente de residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado -38-. La corriente de residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado -38- se puede retener en el procedimiento y, de manera preferente, se retiene en el procedimiento.

Un experto en la materia que pueda beneficiarse de esta descripción puede diseñar y hacer funcionar una columna de destilación para lograr los resultados deseados de la presente invención. Dichos esfuerzos, aunque posiblemente lleven mucho tiempo y sean complejos, sin embargo, serían rutinarios para un experto en la materia que pueda beneficiarse de esta descripción. Por consiguiente, la práctica de la presente invención no se limita necesariamente a una característica específica de una columna de destilación particular o a las características de funcionamiento de la misma, tales como el número total de etapas, el punto de alimentación, la proporción de reflujo, la temperatura de alimentación, la temperatura de reflujo y el perfil de temperaturas de la columna.

Además, según esta primera realización de la presente invención, la segunda corriente en fase vapor -36- se extrae con agua (se indica, en general, mediante -70-) para eliminar y/o reducir los PRC, en particular acetaldehído. El acetaldehído es extraído por el agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído -72-, que es rica en PRC y, en particular, es rica en acetaldehído. La corriente acuosa de acetaldehído -72- se tratará, en general, como un residuo, aunque, en algunas realizaciones, el acetaldehído se puede separar recirculando agua al procedimiento. El refinado, que, en particular, contiene yoduro de metilo, de manera deseable, vuelve al procedimiento de carbonilación mediante la corriente -74-. La eficacia de la extracción dependerá de aspectos, tales como el número de etapas de extracción y la proporción de agua con respecto a la alimentación.

La extracción con agua -70-, según esta primera realización u otras realizaciones de la presente invención, puede ser una extracción de una única etapa o de múltiples etapas y, en la práctica de la presente invención, se puede utilizar cualquier equipo utilizado para llevar a cabo dichas extracciones. Es preferente la extracción con múltiples etapas. Por ejemplo, la extracción -70- se puede realizar mediante la combinación de la corriente -40- con agua y el suministro de la combinación, de manera sucesiva, a un mezclador y, a continuación, a un separador. Para obtener una extracción con múltiples etapas se puede trabajar en serie con una multiplicidad de dichas combinaciones de mezclador y separador. De manera opcional, y de forma deseable, la extracción con múltiples etapas se lleva a cabo en un único recipiente que tiene una serie de bandejas. El recipiente puede estar equipado con una paleta o paletas u otros mecanismos para la agitación para aumentar la eficacia de la extracción. En dicho recipiente para la extracción con múltiples etapas, la corriente -40- se suministra, de manera deseable, cerca de un extremo del

recipiente, suministrando agua cerca del otro extremo del recipiente o en otro punto para obtener un flujo a contracorriente.

La solubilidad mutua entre las dos fases en la extracción puede aumentar con la temperatura. Por consiguiente, es deseable que la extracción se lleve a cabo a una combinación de temperatura y presión, de manera que el contenido del extractor se pueda mantener en estado líquido. Además, es deseable minimizar las temperaturas a las que se expone la corriente -40- para minimizar la probabilidad de reacciones de polimerización y condensación que implican acetaldehído. El agua utilizada en la extracción -70- es, de manera deseable, de una corriente interna para mantener el equilibrio de agua dentro del sistema de reacción. Se puede introducir dimetil éter (DME) en la extracción para mejorar la separación del yoduro de metilo en la extracción, es decir, para reducir la pérdida de yoduro de metilo en la corriente acuosa de acetaldehído -72-. El DME se puede introducir en el procedimiento o formarse in situ.

Según una segunda realización de la presente invención, también ilustrada en la figura 1, la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición -28- se condensa en un decantador -16-, en el que se separa de manera bifásica para formar una fase líquida pesada condensada y una fase líquida ligera condensada -30-. La fase líquida ligera condensada -30- se suministra a la columna de destilación -18- a través de la corriente -30-/-32-. De nuevo, en esta y otras realizaciones de la presente invención, una parte de la corriente -30- se puede dirigir de nuevo a la columna de fracciones ligeras -14- como corriente de reflujo -34-. En la columna de destilación -18-, se forman una segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza y una corriente de residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado -38-. También se toma una corriente lateral -80- que comprende acetato de metilo.

La corriente lateral -80- permite que la columna de destilación -18- funcione en condiciones deseables para la obtención de una mayor concentración de acetaldehído en la segunda corriente en fase vapor -36-, a la vez que se proporciona un mecanismo para eliminar el acetato de metilo que, de otro modo, podría acumularse en el centro de la columna de destilación -18- o podría ser arrastrado en la segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza. La corriente lateral -80-, que comprende acetato de metilo, de manera preferente, se mantiene en el procedimiento.

En esta segunda realización, la segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza está enriquecida en PRC, en particular acetaldehído, con respecto a la fase líquida ligera condensada -30-. La segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza es deficiente en acetato de metilo, metanol y/o ácido acético (de manera deseable, en los tres) con respecto a la fase líquida ligera condensada -30-. La segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza es deficiente en acetato de metilo, metanol y/o ácido acético (de manera deseable, en los tres) con respecto a dicha corriente lateral -80- y, de manera deseable, también con respecto a la corriente de residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado -38-. De manera deseable, la segunda corriente en fase vapor -36- de cabeza está enriquecida en PRC, en particular acetaldehído, con respecto a la corriente lateral -80- y a la corriente de residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado -38-.

Además, según esta segunda realización de la presente invención, la segunda corriente en fase vapor -36- se extrae con agua (se indica, en general, mediante -70-) para eliminar los PRC residuales, en particular, acetaldehído. La extracción, según esta segunda realización, se lleva a cabo según los procedimientos de extracción descritos para la primera realización. Funcionando según la primera realización, sin una corriente lateral, se ha descubierto que el procedimiento consigue los siguientes resultados con respecto a la capacidad de separación de la columna de destilación -18-:

Componente	% en peso en la corriente -30-/-32-	% en peso en la corriente -36-	% en peso en la corriente -38-
Yoduro de metilo	1,5	74,5	< 0,1
Acetato de metilo	6,0	1,4	6,1
Metanol	4,0	0,2	4,1
Ácido acético	15	< 0,1	15,3
Agua	73	1,6	74,5
Acetaldehído	0,5	22,2	0,1

Funcionando según la segunda realización con una corriente lateral, se espera que se puedan conseguir los siguientes resultados con respecto a la capacidad de separación de la columna de destilación -18-:

Componente	% en peso en la corriente -30-/-32-	% en peso en la corriente -36-	% en peso en la corriente -38-	% en peso en la corriente -80-
Yoduro de metilo	1,5	46,8	< 0,1	28,7
Acetato de metilo	4,0	0,4	1,7	60,4
Metanol	1,0	< 0,1	1,0	0,5
Ácido acético	15	< 0,1	15,7	0,5
Agua	78	0,8	81,6	7,4
Acetaldehído	0,5	52	< 0,1	2,5

5 Se ha descubierto que este procedimiento de la presente invención reduce y/o elimina los PRC y sus precursores, las impurezas de yoduro de alquilo con múltiples carbonos y el ácido propiónico y ácidos carboxílicos superiores, del procedimiento de carbonilación. También se ha mostrado que el acetaldehído y sus derivados se reducen y/o eliminan en cantidades suficientes, de manera que es posible mantener la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético por debajo de, aproximadamente, 500 partes por millón en peso, de manera preferente, por debajo de, aproximadamente, 300 partes por millón y, de la manera más preferente, por debajo de 250 partes por millón.

10 En variaciones de las realizaciones de la presente invención, es importante inhibir la formación de diversos polímeros relacionados con aldehído y productos de condensación en la columna de destilación -18-. El acetaldehído se polimeriza para formar metaldehído y paraldehído. Estos polímeros son, en general, de bajo peso molecular, menos de, aproximadamente, 200. También se pueden formar polímeros de acetaldehído de peso molecular más elevado. Se cree que estos polímeros de peso molecular más elevado (peso molecular superior a, aproximadamente, 1.000) se forman durante el procesamiento de la fase ligera y son viscosos y tixotrópicos. El acetaldehído también puede experimentar reacciones de condensación aldólica indeseables.

15 La formación de estas impurezas, es decir, metaldehído y paraldehído, y polímeros de acetaldehído de peso molecular más elevado, se puede suprimir mediante la introducción en la columna de destilación -18- de una corriente de arrastre que contiene, como mínimo, agua y/o ácido acético.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC) formados en la carbonilación de un reactivo carbonilable para producir un producto de carbonilación que comprende ácido acético, que comprende las etapas de:
- 5 (a) separar el producto de carbonilación para proporcionar una corriente de vapor de cabeza que comprende ácido acético y una fase de catalizador menos volátil;
- (b) destilar la corriente de vapor de cabeza para producir un producto de ácido acético purificado y una corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición que comprende yoduro de metilo, agua, ácido acético, acetato de metilo y, como mínimo, un PRC;
- 10 (c) condensar la corriente de vapor de cabeza de bajo punto de ebullición y separarla de manera bifásica para formar una fase líquida pesada condensada y una fase líquida ligera condensada;
- (d) destilar la fase líquida ligera condensada en una única columna de destilación para formar una segunda corriente en fase vapor de cabeza y un residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado, en el que la segunda
- 15 corriente en fase vapor está enriquecida en PRC con respecto a la fase líquida ligera condensada; y
- (e) condensar la segunda corriente en fase vapor y extraer la corriente condensada con agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído que comprende PRC y un refinado que comprende yoduro de metilo.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la concentración total de acetato de metilo y metanol en la segunda corriente de vapor es inferior al 5% en peso.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la concentración de acetaldehído en el residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado es inferior al 0,3% en peso.
- 25 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la segunda corriente en fase vapor se extrae en presencia de dimetil éter.
5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la etapa (d) se lleva a cabo sin extraer una corriente lateral que comprende acetato de metilo de la columna de destilación y en el que el residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado está enriquecido en acetato de metilo con respecto a dicha segunda corriente en fase vapor.
- 30 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la concentración total de acetato de metilo y metanol en la segunda corriente de vapor es inferior al 5% en peso.
- 35 7. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la concentración de acetaldehído en el residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado es inferior al 0,3% en peso.
8. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende, además, extraer una corriente lateral que comprende acetato de metilo de la columna de destilación de la etapa (d), en el que el residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado y la corriente lateral están enriquecidos de manera acumulativa con acetato de metilo con respecto a dicha segunda corriente en fase vapor.
- 40 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la concentración total de acetato de metilo y metanol en la segunda corriente de vapor es inferior al 5% en peso.
- 45 10. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la concentración de acetaldehído en el residuo en fase líquida de punto de ebullición más elevado es inferior al 0,3% en peso.
11. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende, además, introducir una corriente de arrastre que comprende agua, ácido acético o ambos en la única columna de destilación de la etapa (d).
- 50 12. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que el dimetil éter se introduce en el procedimiento, de manera que la segunda corriente en fase vapor se extrae en presencia de dimetil éter.
- 55 13. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que el dimetil éter se forma in-situ en el procedimiento, de manera que la segunda corriente en fase vapor se extrae en presencia de dimetil éter.
14. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende, además, devolver una parte del refinado al procedimiento de carbonilación.
- 60 15. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende, además, destilar una parte de la fase líquida pesada en la única columna de destilación de la etapa (d).
- 65 16. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la extracción de la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura y una presión, de manera que el contenido del extractor se mantiene en estado líquido.

