

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 170**

51 Int. Cl.:

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2005 PCT/US2005/006092**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2005 WO05085166**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2005 E 05723799 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 1720821**

54 Título: **Eliminación de compuestos reductores de permanganato de corriente del procedimiento de carbonilación de metanol**

30 Prioridad:

02.03.2004 US 708420

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

27.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCATES, MARK, O.;
TRUEBA, DAVID, A. y
ZINOBILO, RAYMOND, J.**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 714 170 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

Eliminación de compuestos reductores de permanganato de corriente del procedimiento de carbonilación de metanol

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a 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 un metal del Grupo VIII. De manera más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para reducir y/o eliminar precursores de compuestos reductores de permanganato y yoduros de alquilo de corrientes intermedias durante la formación de ácido acético mediante dichos procedimientos de carbonilación.

15

2. Antecedentes técnicos

Entre los procedimientos utilizados actualmente para sintetizar ácido acético, uno de los más útiles comercialmente es la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono, tal como se enseña en la Patente de Estados Unidos. n.º 3.769.329, concedida a Paulik y otros el 30 de octubre de 1973. El catalizador de carbonilación contiene rodio, ya sea disuelto o de otro modo disperso 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 por el yoduro de metilo. El rodio puede introducirse en el sistema de reacción en cualquiera de muchas formas y la naturaleza exacta del resto de rodio dentro del complejo de catalizador activo es incierta. Asimismo, la naturaleza del promotor de haluro no es crítica. Los propietarios de la patente dan a conocer un gran número de promotores adecuados, la mayoría de los cuales son yoduros orgánicos. De la manera más habitual y útil, la reacción se lleva a cabo mediante el burbujeo continuo de gas monóxido de carbono a través de un medio de reacción líquido en el que se disuelve 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 la Patente de Estados Unidos n.º 5.001.259, concedida el 19 de marzo de 1991; la Patente de Estados Unidos n.º 5.026.908, concedida el 25 de junio de 1991 y la Patente de Estados Unidos n.º 5.144.068, concedida el 1 de septiembre 1992; y la Patente europea n.º EP 0 161 874 B2, publicada el 1 de julio de 1992, todas del mismo solicitante. Tal como se da a conocer en las mismas, se produce ácido acético 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 pueden mantenerse a niveles sorprendentemente elevados, incluso a concentraciones de agua muy bajas, es decir, 4 por ciento en peso o menos, en el medio de reacción (a pesar de la práctica industrial general de mantener aproximadamente el 14-15% en peso de agua) manteniendo en el medio de reacción, junto con una cantidad catalíticamente eficaz de rodio y, como mínimo, una concentración finita de agua, una concentración específica de iones yoduro además del contenido de yoduro que está presente como yoduro de metilo u otro yoduro orgánico. El ion yoduro está presente como una sal simple, siendo preferente el yoduro de litio. Las patentes enseñan que la concentración de acetato de metilo y 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 del acetato de metilo y la 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 en concentraciones mínimas de aproximadamente el 0,1% en peso, tan baja que, en general, puede definirse simplemente como "una concentración finita" 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 un bajo contenido de agua para producir ácido acético, reduce los subproductos, tales como dióxido de carbono, hidrógeno y ácido propiónico, también aumenta la cantidad de otras impurezas presentes, en general, en cantidades traza, y la calidad del ácido acético a veces se resiente cuando se intenta aumentar la velocidad de producción mediante la mejora de los catalizadores o la modificación de 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. Entre las impurezas que disminuyen el tiempo de permanganato del ácido acético se incluyen compuestos de carbonilo y compuestos de carbonilo insaturados. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "carbonilo" pretende significar compuestos que contienen grupos funcionales aldehído o cetona, cuyos compuestos pueden o no poseer insaturaciones. Véase Catalysis of Organic Reaction, 75, 369 380 (1998), para una descripción adicional de las impurezas en un procedimiento de carbonilación.

65

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

Las impurezas de carbonilo descritas anteriormente, tales como acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores del 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, yoduro de hexilo y similares. Es deseable eliminar los yoduros de alquilo 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, el producto producido más habitualmente a partir del ácido acético. De este modo, la presente invención también se refiere a la eliminación de yoduros de alquilo, 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 el acetaldehído del procedimiento a efectos de reducir el contenido de yoduro de alquilo.

Entre las técnicas convencionales para eliminar impurezas se incluyen el tratamiento del producto de ácido acético con oxidantes, ozono, agua, metanol, carbón activado, aminas y similares, cuyo tratamiento puede 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, por ejemplo a partir de la Patente de Estados Unidos n.º 5.783.731, la eliminación de impurezas de carbonilo de corrientes orgánicas mediante el tratamiento de las corrientes orgánicas con un compuesto de amina, tal como hidroxilamina, que reacciona con los compuestos de carbonilo para formar oximas, seguido de destilación para separar el producto orgánico purificado de los productos de reacción de oxima. Sin embargo, el tratamiento adicional del 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.

Aunque es posible obtener ácido acético de pureza relativamente elevada, el producto de ácido acético formado mediante el procedimiento de carbonilación con 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. Dado que un tiempo de permanganato suficiente es una importante prueba comercial, que el producto de ácido debe satisfacer para ser adecuado para muchas utilidades, la presencia de impurezas que disminuyen el tiempo de permanganato es objetable. Además, no es factible económica o comercialmente eliminar cantidades mínimas de estas impurezas del ácido acético mediante destilación, ya que algunas de las impurezas tienen puntos de ebullición próximos a los del producto de ácido acético.

De este modo, resulta importante identificar procedimientos económicamente viables de eliminación de impurezas en otras partes en el procedimiento de carbonilación sin contaminar el producto final o añadir costes innecesarios. La Patente de Estados Unidos n.º 5.756.836 da a conocer un procedimiento para la fabricación de ácido acético de alta pureza mediante el ajuste de la concentración de acetaldehído de la solución de reacción por debajo de 1.500 ppm. Se indica que manteniendo la concentración de acetaldehído por debajo de este umbral, es posible suprimir la formación de impurezas, de manera que sólo se necesita destilar el producto de ácido acético en crudo para obtener ácido acético de alta pureza.

La Patente europea n.º EP 0 487 284 B1, publicada el 12 de abril de 1995, da a conocer que las impurezas de carbonilo presentes en el producto de ácido acético, en general, se concentran en el producto de cabeza de la columna con fracciones ligeras. Por consiguiente, el producto de cabeza de la columna con fracciones ligeras se trata con un compuesto de amina (tal como hidroxilamina), que reacciona con los compuestos de carbonilo para formar derivados de oxima que pueden separarse del resto del producto de cabeza mediante destilación, dando lugar a un producto de ácido acético con un tiempo de permanganato mejorado.

La solicitud de Patente europea n.º EP 0 687 662 A2 y la Patente de Estados Unidos n.º 5.625.095 dan a conocer un procedimiento para producir ácido acético de elevada pureza en las que se indica que se mantiene una concentración de acetaldehído de 400 ppm o menos en el reactor mediante la utilización de un procedimiento de destilación simple o con múltiples etapas 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 producto de cabeza que contiene principalmente yoduro de metilo y acetato de metilo; o una corriente de recirculación formada por la combinación de la fase ligera y la fase pesada. Estas referencias no identifican cuál de estas corrientes posee la mayor concentración de acetaldehído.

El documento EP 0 687 662 A2 y la Patente de Estados Unidos n.º 5.625.095 también dan a conocer la manipulación de las condiciones de reacción para controlar la formación de acetaldehído en el reactor. Aunque se indica que la formación de subproductos, tales como crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído y yoduros de alquilo se reduce mediante el control de la formación de acetaldehído, también se señala que la manipulación de las condiciones de reacción, tal como se proponen, aumenta la formación de ácido propiónico, un subproducto no deseado.

Más recientemente, se ha dado conocer en las Patentes de Estados Unidos Nos. 6.143.930 y 6.339.171, ambas del mismo propietario, que es posible reducir, de manera significativa, las impurezas no deseadas en el producto de ácido acético mediante la realización de una purificación con múltiples etapas en el producto de cabeza de la columna con fracciones ligeras. Estas patentes dan a conocer un procedimiento de purificación en el que el producto de cabeza con fracciones ligeras se destila dos veces, en cada caso tomando el acetaldehído del producto de cabeza y devolviendo un residuo rico en yoduro de metilo al reactor. El destilado rico en acetaldehído se extrae, de manera opcional, con agua para eliminar la mayoría del acetaldehído para desecho, dejando una concentración de acetaldehído significativamente menor en el refinado que se recicla al reactor.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1988, Volumen B3, Unit Operations 11, páginas 6-10 a 6-21; Alan S. Faust y otros, Principles of Unit Operations, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, Londres, 1960, páginas 11, 14 a 19 y de 40 a 47 y Robert E. Treybal, Mass-Transfer operations, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, Toronto, Londres, 1955, páginas 362/263, 368/369, 394/395, 398 a 401 y 404/405, dan a conocer todas varias formas y funcionamiento del equipo de extracción en procedimientos comerciales.

Aunque los procedimientos descritos anteriormente han tenido éxito en la eliminación de impurezas de carbonilo del sistema de carbonilación y, para la mayor parte, controlando los niveles de acetaldehído y los problemas de tiempo de permanganato en el producto de ácido acético final, aún pueden realizarse mejoras adicionales. Por consiguiente, sigue existiendo una necesidad de procedimientos alternativos para mejorar la eficacia de la eliminación del acetaldehído. La presente invención da a conocer una de dichas soluciones alternativas.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

De manera preferente, como mínimo, una parte del segundo refinado se recicla, directa o indirectamente, al reactor, como lo hacen las partes inferiores de las etapas de destilación. De la manera más preferente, el segundo producto de cabeza contiene suficiente dimetil éter para reducir la solubilidad del yoduro de metilo en los extractos acuosos, tal como se explicará en detalle más adelante.

La presente invención da a conocer un procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC), ácidos carboxílicos C₃₋₈ y compuestos de yoduro de alquilo C₂₋₁₂ formados en la carbonilación de un material que puede carbonilarse, tal como metanol, acetato de metilo, formiato de metilo o dimetil éter y mezclas de los mismos, a un producto de ácido acético. En el procedimiento mejorado, el metanol se carbonila en un medio de reacción que contiene un catalizador y un yoduro orgánico; los productos de la reacción de carbonilación se separan en fase en (1) una fase volátil que contiene producto de ácido acético, yoduro orgánico, agua y, como mínimo, un PRC, y (2) una fase menos volátil; y la fase volátil se destila para producir un producto purificado y un primer producto de cabeza que contiene yoduro de metilo, agua y, como mínimo, un PRC. La mejora se define en la reivindicación 1 e incluye las etapas de (a) destilar, como mínimo, una parte del primer producto de cabeza -28- en una segunda columna de destilación -22- para proporcionar una segunda corriente de producto de cabeza -52- que comprende yoduro de metilo, dimetil éter y dicho, como mínimo, un PRC, dicha etapa de destilación (a) comprende, además, la etapa de formar dimetil éter durante la destilación; (b) extraer la segunda corriente del producto de cabeza -52- con agua para formar un primer refinado -66- y una primera corriente de extracto acuoso -64- que contiene dicho, como mínimo, un PRC; (c) extraer el primer refinado -66- con agua para formar un segundo refinado -72- y una segunda corriente de extracto acuoso -70- que contiene dicho, como mínimo, un PRC; y (d) introducir una parte del segundo refinado -72-, directa o indirectamente, en el medio de reacción a través de la corriente -72- e introducir otra parte del segundo refinado -72- en la segunda columna de destilación -22- a través de la corriente -68- y la corriente -40-; en el que dicho segundo producto de cabeza -52- comprende una cantidad de dimetil éter eficaz para reducir la solubilidad del yoduro de metilo, como mínimo, en una de dichas corrientes de extractos acuosos -64-; -70-.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

La figura 1 ilustra el procedimiento de la técnica anterior, tal como se ha dado a conocer en la Patente de Estados Unidos n.º 6.339.171, para la eliminación de impurezas de carbonilo de una corriente intermedia del procedimiento de carbonilación para la producción de ácido acético mediante una reacción de carbonilación.

La figura 2 ilustra una realización preferente de la presente invención.

A modo de ejemplo, se muestran realizaciones específicas de la presente invención en los dibujos y se describirán en detalle.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

A continuación, se describen realizaciones ilustrativas de la presente invención.

El procedimiento de la presente invención es útil en cualquier procedimiento utilizado para carbonilar metanol (u otro material que puede carbonilarse, tal como 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 yoduro. Un procedimiento particularmente útil es la carbonilación catalizada por rodio con un bajo contenido de agua de metanol a ácido acético, tal como se ejemplifica en la Patente de Estados Unidos n.º 5.001.259. En general, se cree que el componente de rodio del sistema catalizador 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 coordina con el rodio. El componente de rodio del sistema catalizador puede proporcionarse mediante la introducción en la zona de reacción de rodio en forma de rodio metálico, sales de rodio, tales como los óxidos, acetatos, yoduros, etc., u otros compuestos de coordinación de rodio.

El componente promotor de halógeno del sistema catalizador consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. De este modo, pueden utilizarse haluros de alquilo, arilo y alquilo o arilo sustituidos. De manera preferente, el promotor de haluro está presente en forma de un haluro de alquilo en el que el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol de alimentación, que se carbonila. 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 alimentación de alcohol y/o el ácido carboxílico deseado y/o ésteres de estos dos compuestos. El disolvente y el medio de reacción líquido preferentes para el procedimiento de carbonilación con un bajo contenido de agua es el producto de ácido carboxílico. De este modo, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el disolvente preferente es ácido acético.

El agua está contenida en el medio de reacción, pero a concentraciones muy por debajo de la que hasta ahora se había pensado como práctica para alcanzar velocidades de reacción suficientes. Previamente, se ha enseñado que en reacciones de carbonilación catalizadas por rodio del tipo expuesto en la presente invención, la adición de agua ejerce un efecto beneficioso sobre la velocidad de reacción (Patente de Estados Unidos n.º 3.769.329). De este modo, la mayoría de las operaciones comerciales funcionan a concentraciones de agua, como mínimo, de aproximadamente el 14% en peso. Por consiguiente, es bastante inesperado que pueden conseguirse velocidades de reacción sustancialmente iguales y por encima de las velocidades de reacción obtenidas con dichos niveles elevados de concentración de agua con concentraciones de agua por debajo del 14% en peso y, como mínimo, de 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 la inclusión en el medio de reacción de acetato de metilo y un ion yoduro adicional que está además del yoduro que está presente como promotor del catalizador, tal como yoduro de metilo u otro yoduro orgánico. El promotor de yoduro adicional es una sal de yoduro, siendo preferente el yoduro de litio. Se ha encontrado que con 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 la promoción es mayor cuando ambos componentes están presentes de forma simultánea (Patente de Estados Unidos n.º 5.001.259). La concentración de yoduro de litio utilizada en el medio de reacción del sistema de reacción de carbonilación preferente se cree que es bastante elevada en comparación con lo poco que se indica en la técnica anterior 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 puede llevarse a cabo poniendo en contacto la alimentación de metanol, que está en la fase líquida, con monóxido de carbono gaseoso burbujeado a través de un medio de reacción de disolvente de ácido acético líquido que contiene el catalizador de rodio, el promotor de yoduro de metilo, acetato de metilo y la sal de yoduro soluble adicional, en condiciones de temperatura y presión adecuadas para formar el producto de carbonilación. Se reconocerá, en general, que es la concentración de ion yoduro en el sistema catalizador lo que es importante y no el catión asociado con el yoduro, y que a una concentración molar determinada de yoduro, la naturaleza del catión no es tan significativa como el efecto de la concentración del yoduro. Puede utilizarse cualquier sal de yoduro de metal, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, o catión cuaternario, tal como una amina cuaternaria o fosfina o catión inorgánico, siempre que la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado del yoduro. Cuando se añade el yoduro como una sal de metal, de manera preferente, es una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y del Grupo IIA de la tabla periódica, tal como se establece en el "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 preferente el yoduro de litio. En el procedimiento de carbonilación con bajo contenido de agua más útil en la presente invención, el yoduro adicional además del promotor de yoduro orgánico está presente en la solución de catalizador en cantidades de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 20% en peso, el acetato de metilo está presente en cantidades de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 30% en peso y el yoduro de litio está presente en cantidades de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% en peso. El catalizador de rodio está presente en cantidades de aproximadamente 200 partes por millón 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 el intervalo preferente el intervalo de temperatura de aproximadamente 180°C a aproximadamente 220°C. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente, pero habitualmente es de aproximadamente 2 atmósferas a aproximadamente 30 atmósferas y, de manera preferente, 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 15 atmósferas a aproximadamente 40 atmósferas.

Un sistema de reacción habitual y de recuperación de ácido acético que se utiliza para la carbonilación catalizada por rodio promovida por yoduro de metanol a ácido acético se muestra en la figura 1 e incluye un reactor de carbonilación de fase líquida, una caldera de vaporización rápida y una columna -14- de fracciones ligeras con yoduro de metilo y ácido acético que tiene una corriente lateral de ácido acético -17- que prosigue a una purificación adicional. 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 recipiente agitado o columna de burbujas, dentro de los cuales se mantiene el contenido de líquido o emulsión de reacción de manera automática a un nivel constante. En este reactor, se introducen continuamente metanol fresco, monóxido de carbono, agua suficiente, según sea necesaria para mantener, como mínimo, una concentración finita de agua en el medio de reacción, solución de catalizador reciclado de la base de la caldera de vaporización rápida, una fase de yoduro de metilo y acetato de metilo reciclados y una fase de ácido acético acuoso reciclado de un decantador receptor del producto de cabeza de la columna de fracciones ligeras o divisora de yoduro de metilo y ácido acético -14-. Se utilizan sistemas de destilación que proporcionan medios para recuperar el ácido acético en bruto y reciclar la solución de catalizador, el yoduro de metilo y el acetato de metilo al reactor. En un procedimiento preferente, el monóxido de carbono se introduce de forma continua en el reactor de carbonilación justo por debajo del agitador, que se utiliza para agitar el contenido. La alimentación gaseosa se dispersa completamente en el líquido de reacción mediante este medio de agitación. Se purga una corriente de purga gaseosa del reactor para evitar la acumulación de subproductos gaseosos y para mantener una presión parcial de monóxido de carbono fija a una presión total del reactor determinada. Se controla la temperatura del reactor y se introduce la alimentación de monóxido de carbono 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, la solución de catalizador se extrae como una corriente de 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 del producto de cabeza de la caldera de vaporización rápida contiene en gran parte el producto de ácido acético junto con yoduro de metilo, acetato de metilo y agua. Los gases disueltos que salen del reactor y entran en la caldera de vaporización rápida consisten en una parte del monóxido de carbono, junto con subproductos gaseosos, tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono, y salen de la caldera de vaporización rápida como parte de la corriente del producto de cabeza. La corriente del producto de cabeza se dirige a la columna de fracciones ligeras o divisora -14- como la corriente -26-.

En las Patentes de Estados Unidos n.ºs 6.143.930 y 6.339.171 se ha dado a conocer que hay una concentración más elevada, aproximadamente 3 veces, de los PRC y, en particular, del contenido de acetaldehído en la fase ligera que en la corriente de fase pesada que sale de la columna -14-. De este modo, según la presente invención, la corriente -28-, que contiene PRC, se dirige a un decantador receptor del producto de cabeza -16-, donde la fase de fracciones ligeras, la corriente -30-, se dirige a la columna de destilación -18-.

La presente invención puede considerarse, en general, como un procedimiento mejorado para destilar los PRC, principalmente aldehídos y yoduros de alquilo, a partir de una corriente de ácido acético en fase vapor, tal como el producto de cabeza de una columna de destilación de fracciones ligeras o una columna combinada de fracciones ligeras/secado. La corriente en fase vapor se destila y, a continuación, se extrae dos veces para eliminar los PRC. Un procedimiento especialmente preferente de reducción y/o eliminación, por ejemplo, de aldehídos y yoduros de alquilo de una primera corriente de ácido acético en fase vapor, y de reducción de los niveles de ácido propiónico en el producto, incluye las siguientes etapas: a) condensar la primera corriente de ácido acético en fase de vapor en un primer condensador y separarla de forma bifásica para formar un primer producto de fracciones pesadas en fase líquida y un primer producto de fracciones ligeras en fase líquida; b) destilar el primer producto de fracciones ligeras en fase líquida en una primera columna de destilación para formar una segunda corriente de producto de ácido acético en fase vapor que está enriquecida con aldehídos y yoduros de alquilo con respecto a dicha primera corriente de ácido acético en fase de vapor; c) condensar la segunda corriente en fase vapor en un segundo condensador para formar un segundo producto en fase líquida; d) destilar el segundo producto en fase líquida en una segunda columna de destilación para formar una tercera corriente en fase vapor; e) condensar la tercera corriente en fase vapor y extraer la corriente condensada con agua para eliminar el acetaldehído residual de la misma; y f) extraer la corriente condensada extraída con agua para eliminar el acetaldehído residual adicional de la misma.

Una realización de la técnica anterior, tal como se da a conocer en la Patente de Estados Unidos n.º 6.339.171, se muestra en la figura 1. Haciendo referencia a la figura 1, la primera corriente de ácido acético en fase vapor -28- contiene yoduro de metilo, acetato de metilo, acetaldehído y otros componentes de carbonilo. Esta corriente, a continuación, se condensa y se separa (en el recipiente -16-) para separar el producto de fase pesada que contiene la mayor parte de componentes catalíticos, que se recircula al reactor (no se muestra en la figura 1) y una fase ligera -30- que contiene acetaldehído, agua y ácido acético.

Cualquier fase del producto de cabeza con fracciones ligeras puede destilarse posteriormente para eliminar los PRC de y, principalmente, el componente de acetaldehído de la corriente, aunque es preferente eliminar los PRC de la fase ligera -30-, ya que se ha descubierto que la concentración de acetaldehído es algo mayor en esa fase. En la realización representada y descrita en el presente documento, la destilación se lleva a cabo en dos etapas; pero se entenderá que la destilación puede realizarse también en una sola columna. La fase ligera -30- se dirige a la columna -18-, que sirve para formar una segunda fase vapor -36- enriquecida en aldehídos y yoduros de alquilo con respecto a la corriente -28-. La corriente -36- se condensa (recipiente -20-) para formar un segundo producto en fase líquida. La segunda fase líquida -40- que contiene acetaldehído, yoduro de metilo, metanol y acetato de metilo se dirige a una segunda columna de destilación -22-, en la que el acetaldehído se separa de los otros componentes. Se ha descubierto que este procedimiento de la presente invención reduce y/o elimina, como mínimo, el 50% de las impurezas de yoduro de alquilo que se encuentran en una corriente de ácido acético. También se ha mostrado que se reducen y/o eliminan el acetaldehído y sus derivados, como mínimo, en un 50%, lo más a menudo en más de un 60%. Como resultado, es posible mantener la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético por debajo de aproximadamente 400 partes por millón en peso, de manera preferente, por debajo de aproximadamente 250 partes por millón.

Desde la parte superior de la columna -14- de fracciones ligeras o divisora, los vapores se eliminan mediante la corriente -28-, se condensan y se dirigen al recipiente -16-. Los vapores se enfrían 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- incluye gases no condensables, tales como dióxido de carbono, hidrógeno, y similares, y pueden purgarse, tal como se muestra en la corriente -29- en la figura 1. Del decantador receptor del producto de cabeza -16-, aunque no se ilustra en la figura 1, también sale la fase pesada de la corriente -28-. Normalmente, esta fase pesada se recircula al reactor, pero una corriente secundaria, en general, una pequeña cantidad, por ejemplo, el 25% en volumen, de manera preferente, menos de aproximadamente el 20% en volumen, de la fase pesada también puede dirigirse a un procedimiento de tratamiento de carbonilo y el resto se recicla al reactor o sistema de reacción. Esta corriente secundaria de la fase pesada puede tratarse de forma individual o combinada con la fase ligera (corriente -30-) para una destilación posterior y extracción de las impurezas de carbonilo.

La fase ligera (corriente -30-) se dirige a la columna de destilación -18-. Una parte de la corriente -30- se dirige de nuevo a la columna de fracciones ligeras -14- como una corriente de reflujo -34-. El resto de la corriente -30- entra en la columna -18- como la corriente -32- en aproximadamente la mitad de la columna. La columna -18- sirve para concentrar los componentes de aldehído de la corriente -32- en la corriente del producto de cabeza -36- mediante la separación del agua y el ácido acético de los componentes más ligeros. La primera columna de destilación -18- contiene, de manera preferente, aproximadamente 40 platos y la temperatura varía en los mismos desde aproximadamente 283°F (139,4°C) en la parte inferior hasta aproximadamente 191°F (88,3°C) en la parte superior de la columna. De la parte inferior de -18- sale la corriente -38- que contiene aproximadamente el 70% de agua y el 30% de ácido acético. La corriente -38- se procesa, en general, se enfría utilizando un intercambiador de calor, se recicla al decantador del producto de cabeza de la columna de fracciones ligeras -16- a través de las corrientes -46-, -48- y en última instancia al reactor o sistema de reacción. Se ha descubierto que reciclar de nuevo una parte de la corriente -38- identificada como la corriente -46- a través del decantador -16- aumenta la eficacia del procedimiento de la invención y permite que esté presente más acetaldehído en la corriente -32- de fase ligera. Se ha descubierto que la corriente -36- tiene aproximadamente siete veces más contenido de aldehído cuando la corriente -38- se recicla a través del decantador -16- de esta manera. De la parte superior de la columna -18- sale la corriente -36- que contiene los PRC y, en particular, acetaldehído, yoduro de metilo, acetato de metilo y metanol, y yoduros de alquilo. La corriente -36- se dirige, a continuación, a un receptor del producto de cabeza -20- después de que se ha enfriado para condensar cualquier gas condensable presente.

Del receptor del producto de cabeza -20- sale la corriente -40- que contiene acetaldehído, yoduro de metilo, acetato de metilo y metanol. Una parte de la corriente -40- se devuelve a la columna -18- como la corriente de reflujo -42-. El resto de la corriente -40- entra en la segunda columna de destilación -22- cerca de la parte inferior de la columna. La columna -22- sirve para separar la mayoría del acetaldehído del yoduro de metilo, acetato de metilo y metanol en la corriente -40-. En una realización, la columna -22- contiene aproximadamente 100 platos y se hace funcionar a una temperatura que varía desde aproximadamente 224°F (106,6°C) en la parte inferior hasta aproximadamente 175°F (79,4°C) en la parte superior. En una realización preferente alternativa, la columna -22- contiene un empaquetamiento estructurado en lugar de platos. El empaquetamiento preferente es un empaquetamiento estructurado con un área interfacial de aproximadamente 65 pies²/pies³, de manera preferente, fabricado por una aleación metálica como 2205 u otro material de empaquetamiento, siempre que sea compatible con las composiciones para purificar en la columna. Se observó durante la experimentación que una carga uniforme de la

columna, que se requiere para una buena separación, era mejor con un empaquetamiento estructurado que con platos. De manera alternativa, puede utilizarse un empaquetamiento cerámico. El residuo de la columna -22-, la corriente -44-, sale en la parte inferior de la columna y se recicla al procedimiento de carbonilación.

5 El acetaldehído polimeriza en presencia de yoduro de metilo para formar metaldehído y paraldehído. Estos polímeros, en general, son de bajo peso molecular, menos de aproximadamente 200. Se ha descubierto que el paraldehído es relativamente soluble en el líquido de reacción y, principalmente, en ácido acético. El metaldehído, tras su precipitación, es un polímero granular similar a la arena que no es soluble en el líquido de reacción más allá de una concentración de aproximadamente el 3% en peso.

10 Tal como se da a conocer en la Patente de Estados Unidos n.º 6.339.171, sin embargo, se ha descubierto que durante la reacción, y con el calentamiento de la columna -22-, se forman polímeros de peso molecular más elevado de acetaldehído. Se cree que estos polímeros de peso molecular más elevado (peso molecular mayor que aproximadamente 1.000) se forman durante el procesamiento de la fase ligera y son viscosos y tixotrópicos. Al aplicar calor al sistema, tienden a endurecerse y adherirse a las paredes de la torre, donde su eliminación es engorrosa. Una vez polimerizados, sólo son ligeramente solubles en disolventes orgánicos o acuosos y pueden eliminarse del sistema solamente mediante medios mecánicos. De este modo, se necesita un inhibidor, de manera preferente, en la columna -22-, para reducir la formación de estas impurezas, es decir, metaldehído y paraldehído y polímeros de peso molecular más elevado de acetaldehído (ACH). Los inhibidores consisten, en general, en alcanoles C₁₋₁₀, de manera preferente metanol; agua; ácido acético y similares, utilizados de forma individual o en combinación entre sí o con uno o más de otros inhibidores. La corriente -46-, que es una parte del residuo de la columna -18- y una corriente secundaria de la corriente -38-, contiene agua y ácido acético y, por lo tanto, puede servir como inhibidor. Tal como se muestra en la figura 1, la corriente -46- se divide para formar las corrientes -48- y -50-. La corriente -50- se añade a la columna -22- para inhibir la formación de las impurezas de metaldehído y paraldehído y polímeros de peso molecular más elevado. Dado que el residuo de la segunda columna -22- se recicla al reactor, cualquier inhibidor añadido debe ser compatible con la química de la reacción. Se ha descubierto que pequeñas cantidades de agua, metanol, ácido acético o una combinación de los mismos, no interfieren con la química de la reacción y prácticamente eliminan la formación de polímeros de acetaldehído. La corriente -50- se utiliza también, de manera preferente, como inhibidor, ya que este material no cambia el equilibrio de agua del reactor. Aunque el agua no es particularmente preferente como inhibidor, se obtienen otras importantes ventajas mediante la adición de agua a la columna -22-, tal como se explicará a continuación.

35 De la parte superior de la columna -22- sale la corriente -52- que contiene los PRC. La corriente -52- se dirige a un condensador y, a continuación, al receptor de los productos de cabeza -24-. Después de la condensación, cualquier material no condensable se purga desde el receptor -24-; los materiales condensados salen del receptor -24- como la corriente -54-. La corriente -56-, una corriente secundaria de la corriente -54-, se utiliza como reflujo para la columna -22-. De la parte inferior de la columna -22- sale la corriente -44- que contiene yoduro de metilo, metanol, acetato de metilo, metanol y agua. Esta corriente se combina con la corriente -72-, que se describirá a continuación, y se dirige al reactor.

40 Es importante para el mecanismo de extracción que la corriente de productos de cabeza de la columna -22- permanezca fría, en general, a una temperatura de aproximadamente 13°C. Esta corriente puede obtenerse o mantenerse a aproximadamente 13°C mediante técnicas convencionales conocidas por los expertos en la materia o mediante cualquier mecanismo aceptado, en general, por la industria.

45 Después de salir del receptor -24-, la corriente -58- se envía, de manera preferente, a través de un condensador/refrigerador (ahora corriente -62-) y, a continuación, a un primer extractor -27-. En el extractor -27-, se extraen los PRC y yoduros de alquilo con agua, de manera preferente, agua de una corriente interna de manera que se mantiene el equilibrio del agua dentro del sistema de reacción. Como resultado de esta extracción, el yoduro de metilo se separa de la fase acuosa de PRC y yoduro de alquilo. En una realización preferente, se utiliza un mezclador-sedimentador con una proporción de agua con respecto a la alimentación de aproximadamente 2.

50 La corriente acuosa del extracto -64- sale del extractor -27- desde la parte superior del mismo. Esta fase acuosa rica en PRC y, en particular, rica en acetaldehído se dirige al tratamiento de residuos. Del extractor también sale la corriente de refinado -66- que contiene yoduro de metilo.

55 La corriente de refinado -66- se extrae con agua adicional en un segundo extractor -25-. En el extractor -25-, como en el extractor -27-, se extraen los PRC y yoduros de alquilo con agua, de manera preferente, agua de una corriente interna de manera que se mantiene el equilibrio de agua dentro del sistema de reacción. Como resultado de esta extracción, el yoduro de metilo se separa de la fase acuosa con PRC y yoduro de alquilo. En una realización preferente, se utiliza un mezclador-sedimentador con una proporción de agua con respecto a la alimentación de aproximadamente 1. La corriente acuosa del extracto -70- sale del extractor desde la parte superior del mismo. Esta fase acuosa rica en PRC y, en particular, rica en acetaldehído se dirige al tratamiento de residuos. Del extractor también sale la corriente de refinado -72- que contiene yoduro de metilo. Esta corriente se recicla normalmente al sistema de reacción y finalmente al reactor.

65

5 Será inmediatamente evidente para un experto en la materia que pueden añadirse etapas de extracción adicionales, según se desee, para aumentar adicionalmente la fracción de yoduro de metilo recuperado del producto de cabeza rico en acetaldehído de la columna -22-. También será evidente que son posibles variaciones adicionales en las que una única corriente de agua pasa a través de las etapas de extracción en serie en lugar de utilizar agua fresca en cada etapa. Finalmente, será evidente que también puede realizarse la extracción con múltiples etapas, tal como se describe en el presente documento, utilizando un extractor de lecho empacutado (contacto continuo) que tiene un número adecuado de etapas teóricas en lugar del equipo que tiene etapas discretas.

10 Un problema potencial con la extracción con múltiples etapas descrita anteriormente en el presente documento es que cada extracción con agua elimina, no sólo acetaldehído, sino también una cantidad medible de yoduro de metilo. Tal como se ha explicado anteriormente en el presente documento, dado que el yoduro de metilo es un componente especialmente costoso del sistema de reacción, es muy deseable minimizar la cantidad de yoduro de metilo que se elimina del procedimiento como residuo a efectos de reducir la cantidad de yoduro de metilo fresco que debe alimentarse al reactor. Los presentes solicitantes han descubierto, sin embargo, que la adición de dimetil éter (DME) a la alimentación al extractor -27- limita la pérdida de yoduro de metilo en las etapas de extracción. La presencia de DME reduce la solubilidad del yoduro de metilo en agua, reduciendo así la cantidad de yoduro de metilo extraído en corrientes de extracto acuoso -64- y -70- y perdido en el tratamiento de aguas residuales. A modo de ejemplo, los solicitantes observaron que la concentración de yoduro de metilo en la corriente -64- se redujo desde aproximadamente el 1,8% cuando no había DME presente hasta aproximadamente el 0,5% cuando el DME estaba presente. Por consiguiente, un aspecto adicional de la presente invención incluye la etapa de inyectar DME en el procedimiento aguas arriba del extractor -27-, por ejemplo en la corriente -62-, para reducir la pérdida de yoduro de metilo en las corrientes de extracto acuoso -64- y -70-. La cantidad requerida de DME en la corriente -62- puede obtenerse mediante la adición de agua a la columna -22-, por ejemplo a la alimentación -40- o al reflujo -50-. Aunque no es necesario comprender el mecanismo exacto de la formación de DME en la columna -22- para realizar la presente invención, se cree que esta agua reacciona con acetato de metilo y/o yoduro de metilo en la columna -22- para formar metanol, que, a continuación, se deshidrata en presencia de un catalizador ácido (tal como HI) para formar DME. El DME que no se extrae en las corrientes de extracto acuoso -64- y -70- se recicla directa o indirectamente al sistema de reacción, donde reacciona con monóxido de carbono y agua para formar ácido acético.

20 Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a las realizaciones preferentes, son posibles modificaciones y alteraciones obvias por los expertos en la técnica relacionada. En particular, aunque la presente invención se ha descrito anteriormente de forma general utilizando la fase de fracciones ligeras de la columna -14-, cualquier corriente en el procedimiento de carbonilación con una concentración elevada de PRC y yoduros de alquilo puede tratarse según la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento mejorado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC), ácidos carboxílicos C_{3-8} y compuestos de yoduro de alquilo C_{2-12} formados en la carbonilación de un reactivo que puede carbonilarse seleccionado del grupo que consiste en metanol, acetato de metilo, formiato de metilo y dimetil éter y mezclas de los mismos, a un producto de ácido acético, incluyendo los productos de dicha carbonilación una fase volátil que se destila en una primera columna de destilación (14) para producir un producto de ácido acético purificado (17) y un primer producto de cabeza (28) que comprende yoduro de metilo, agua y, como mínimo, un PRC, en el que la mejora comprende las etapas de:
- 10 (a) destilar, como mínimo, una parte del primer producto de cabeza (28) en una segunda columna de destilación (22) para producir una segunda corriente de producto de cabeza (52) que comprende yoduro de metilo, dimetil éter y dicho, como mínimo, un PRC; dicha etapa de destilación (a) comprende, además, la etapa de formar dimetil éter durante la destilación;
- 15 (b) extraer la segunda corriente del producto de cabeza (52) con agua para formar un primer refinado (66) y una primera corriente de extracto acuoso (64) que contiene dicho, como mínimo, un PRC;
- (c) extraer el primer refinado (66) con agua para formar un segundo refinado (72) y una segunda corriente de extracto acuoso (70) que contiene dicho, como mínimo, un PRC;
- 20 (d) introducir una parte del segundo refinado (72), directa o indirectamente, en el medio de reacción a través de la corriente (72) e introducir otra parte del segundo refinado (72) en la segunda columna de destilación (22) a través de la corriente (68) y la corriente (40); y
- en el que dicho segundo producto de cabeza (52) comprende una cantidad de dimetil éter eficaz para reducir la solubilidad del yoduro de metilo, como mínimo, en una de dichas corrientes de extracto acuoso (64; 70).
- 25 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicho, como mínimo, un PRC comprende acetaldehído.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que se elimina suficiente acetaldehído de dicha fase volátil para mantener en dicho producto purificado una concentración de ácido propiónico de menos de 400 partes por millón en peso.
- 30 4. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que se elimina suficiente acetaldehído de dicha fase volátil para mantener en dicho producto purificado una concentración de ácido propiónico de menos de 250 partes por millón en peso.
- 35 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que las etapas de extracción (b) y (c) se llevan a cabo en recipientes separados.
6. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que las etapas de extracción (b) y (c) se llevan a cabo, como mínimo, en un extractor de lecho empaquetado.
- 40 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el agua para una de las etapas de extracción (b) y (c) comprende, como mínimo, una parte de una de las corrientes de extracto acuoso (64; 70).
- 45 8. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende, además, como mínimo, una etapa adicional de extraer el segundo refinado (72) con agua para proporcionar un tercer extracto acuoso y un tercer refinado.
9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que el agua para dicha, como mínimo, una etapa de extracción adicional comprende, como mínimo, una parte de uno o más de dichas primera, segunda y tercera corrientes de extracto acuoso.
- 50 10. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicho primer producto de cabeza (28) comprende dimetil éter.
11. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende, además, la etapa de añadir dimetil éter, como mínimo, a una corriente asociada con dicha etapa de destilación (a).
- 55 12. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de destilación (a) comprende, como mínimo, dos etapas de destilación secuenciales.

FIG. 2

