

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 276**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2015 PCT/US2015/053886**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16054608**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15781531 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3201165**

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

30 Prioridad:

02.10.2014 US 201462058936 P

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

31.03.2020

73 Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)**

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

72 Inventor/es:

SHAVER, RONALD DAVID

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 276 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir ácido acético

5 Solicitud relacionada

La presente solicitud reivindica la prioridad a la Solicitud Provisional de los EE.UU. N.º de Serie 62/058.936 presentada el 2 de octubre de 2014.

10 Antecedentes

Entre los procesos empleados actualmente para sintetizar ácido acético, uno de los más útiles comercialmente es la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono como se enseña en la Patente de los EE.UU. N.º 3.769.329. El catalizador de carbonilación contiene un catalizador de metal, tal como rodio, que se disuelve o se dispersa de otro modo en un medio de reacción líquido o se soporta en un sólido inerte, junto con un promotor de catalizador que contiene halógeno, como se ejemplifica mediante yoduro de metilo. Más normalmente y de forma útil, la reacción se realiza burbujeando de forma continua monóxido de carbono gaseoso a través de un medio de reacción líquido en el que se disuelve el catalizador.

20 El metanol y el monóxido de carbono se alimentan a un reactor como materia prima. Una porción del medio de reacción se extrae de forma continua y se proporciona a un vaporizador instantáneo donde el producto se vaporiza instantáneamente y se envía en forma de vapor a un tren de purificación. El tren de purificación incluye una columna de productos finales ligeros que retira los componentes "ligeros" o de punto de ebullición bajo como un producto de cabeza y proporciona una corriente lateral para una purificación adicional. El tren de purificación puede incluir
25 adicionalmente columnas para deshidratar la corriente lateral o para retirar componentes "pesados" o de punto de ebullición alto, tales como el ácido propiónico, de la corriente lateral. Es deseable en un proceso de carbonilación para fabricar ácido acético minimizar el número de operaciones de destilación para minimizar el uso de energía en el proceso, la Patente de los EE.UU. N.º 5.416.237 desvela un proceso para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de rodio, yoduro de metilo y un estabilizador de sal de yoduro.
30 La mejora de acuerdo con la Patente '237 reside en mantener una concentración finita de agua de hasta aproximadamente el 10 % en peso y una concentración de acetato de metilo de al menos el 2 % en peso en la composición de reacción líquida y recuperar el producto de ácido acético haciendo pasar la composición de reacción líquida a través de una zona de vaporización instantánea para producir una fracción de vapor que se hace pasar a una única columna de destilación de la que se retira el producto de ácido acético. El inconveniente de eliminar las etapas
35 de destilación es que el nivel de pureza del producto sufre. En particular, las columnas de destilación tienden a retirar yoduros de punto de ebullición alto, así como productos de contaminación de aldehído. Ambas impurezas afectan a la conveniencia comercial del producto final.

40 La Patente de los EE.UU. N.º 6.657.078 desvela un proceso de baja energía para producir ácido acético mediante la carbonilación de metanol. El proceso implica un sistema catalizado con rodio que funciona con menos de aproximadamente el 14 % en peso de agua usando hasta 2 columnas de destilación.

45 La publicación de los EE.UU. N.º 2013/0116470 desvela un proceso de producción de ácido acético que comprende una etapa de reacción para permitir de forma continua que al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo reaccione con monóxido de carbono en un sistema de catalizador que comprende un catalizador de rodio, una sal de yoduro y yoduro de metilo en presencia de ácido acético y agua en una planta que compromete un reactor, un vaporizador instantáneo y una columna de destilación, y en el que parte de la corriente vaporizada se introduce en un intercambiador de calor. La porción líquida que se condensa a partir de la corriente vaporizada se devuelve al reactor con fines de enfriamiento. Como resultado de la necesidad de enfriar el reactor, el proceso desvelado en la Pub. de los EE.UU. N.º 2013/0116470 aumenta el reciclaje de ácido acético, lo que reduce la eficiencia del monóxido de carbono.
50

Una limitación de producción frecuente en la sección de purificación de una unidad de ácido acético es la columna de productos finales ligeros. En un proceso típico de carbonilación de metanol y ácido acético, el líquido caliente a presión alta del reactor se reduce en presión a través de una válvula y se somete a vaporización instantánea en un recipiente de vaporización instantánea de presión más baja. Los vapores liberados en esta etapa se alimentan cerca de la parte inferior de una columna de productos finales ligeros. Los líquidos condensados ricos en ácido acético se retiran de una extracción lateral líquida por encima de la alimentación y se alimentan hacia adelante para una purificación adicional, mientras que los vapores que salen del producto de cabeza de la torre se condensan y se alimentan a un decantador líquido-líquido. La fase ligera del decantador vuelve a fluir a la torre y la fase pesada se recicla a la alimentación del reactor. Por tanto, la columna de productos finales ligeros recibe una corriente de producto de vapor caliente desde el vaporizador instantáneo y funciona retirando la mayor parte del acetato de metilo y el yoduro de metilo de la corriente antes de que la corriente de producto se alimente hacia delante para la retirada del agua. La Patente de los EE.UU. N.º 8.173.076 describe un aparato mejorado y un método para producir ácido acético que incluye condensar vapor de producto de cabeza para proporcionar reflujo a la columna de productos finales ligeros, así como condensar vapor de una porción central de la columna de productos finales ligeros para aumentar la
55
60
65

capacidad. El documento WO 2013/137236 A1 desvela un método de producción de ácido acético.

Por tanto, lo que se necesita es una mejora de un proceso de producción de ácido acético que no dé como resultado un reciclaje aumentado del ácido acético y mejore el funcionamiento de la columna de productos finales ligeros.

5

Sumario

La presente invención se refiere a un proceso para producir ácido acético que comprende:

- 10 carbonilar al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter, acetato de metilo y mezclas de los mismos, en presencia de agua del 0,1 al 14 % en peso, un catalizador de metal, yoduro de metilo y sal de yoduro para formar un medio de reacción en un reactor;
- 15 separar el medio de reacción en un líquido reciclado y una corriente de producto de vapor que incluye ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua;
- condensar una primera porción de la corriente de producto de vapor para formar una corriente de líquido;
- 20 alimentar una segunda porción de la corriente de producto de vapor a una primera columna;
- alimentar al menos una porción de la corriente de líquido a la primera columna; y
- extraer una corriente lateral procedente de la primera columna que comprende un producto de ácido acético;
- 25 en el que la corriente de líquido se alimenta a la primera columna por encima de la alimentación de la segunda porción de la corriente de producto de vapor y en el que la corriente de líquido se alimenta a la primera columna por debajo del punto en el que la corriente lateral que comprende el producto de ácido acético se extrae de la primera columna.

25 En una primera realización, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de ácido acético que comprende carbonilar al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter, acetato de metilo y mezclas de los mismos, en presencia de agua del 0,1 al 14 % en peso, un catalizador de metal, yoduro de metilo y sal de yoduro para formar un medio de reacción en un reactor y separar el medio de reacción en un líquido reciclado y una corriente de producto de vapor que incluye ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua.

30 El proceso comprende adicionalmente condensar una primera porción de la corriente de producto de vapor, es decir, del 1 al 50 %, para formar una corriente de líquido y una corriente de vapor; alimentar una segunda porción de la corriente de producto de vapor, es decir, del 50 al 99 %, a una primera columna, alimentar parte o la totalidad de la corriente de líquido, preferentemente al menos el 10 %, a la primera columna y extraer una corriente lateral que comprende un producto de ácido acético de la primera columna, en el que la corriente de líquido se alimenta a la primera columna por encima de la alimentación de la segunda porción de la corriente de producto de vapor y en el que

35 la corriente de líquido se alimenta a la primera columna por debajo del punto en el que la corriente lateral que comprende el producto de ácido acético se extrae de la primera columna. En una realización, el proceso comprende alimentar la corriente lateral a una segunda columna para obtener un producto purificado de ácido acético. Parte de la corriente de líquido puede introducirse en la segunda columna. La corriente de líquido puede enriquecerse en ácido acético en comparación con la segunda porción de la corriente de vapor y comprende ácido acético del 65 al 95 % en

40 peso. En una realización, la corriente de líquido no se devuelve al reactor y el reactor tiene una unidad de enfriamiento, tal como un circuito de bombeo. El proceso de la presente invención mantiene ventajosamente la eficiencia del monóxido de carbono en el reactor por encima del 90 %.

45 También se describe un proceso para la producción de ácido acético que comprende carbonilar al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter, acetato de metilo y mezclas de los mismos en presencia de agua del 0,1 al 14 % en peso, un catalizador de metal, yoduro de metilo y sal de yoduro para formar un medio de reacción en un reactor y separar el medio de reacción en un líquido reciclado y una corriente de producto de vapor que incluye ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua en un recipiente de vaporización instantánea que tiene una sección de lavado superior opcional. El proceso comprende adicionalmente condensar una

50 primera porción de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, del 1 al 50 %, para formar una corriente de producto líquido y una corriente de vapor, alimentar una segunda porción de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, del 50 al 99 %, a una primera columna, extraer una corriente lateral que comprende un producto de ácido acético procedente de la primera columna a una segunda columna, alimentar parte o la totalidad de la corriente de producto líquido, preferentemente al menos el 10 %, a la segunda columna y obtener un producto purificado de ácido acético

55 procedente de la segunda columna. En una realización, parte de la corriente de líquido puede introducirse en la primera columna. La corriente de líquido puede enriquecerse en ácido acético y comprender ácido acético del 65 al 95 % en peso. En una realización, la corriente de líquido comprende una cantidad igual o superior a la del ácido acético en la corriente lateral, por ejemplo, superior al 90 %. En una realización, la corriente de líquido no se devuelve al reactor y el reactor tiene una unidad de enfriamiento, tal como un circuito de bombeo. El proceso de la presente invención

60 mantiene ventajosamente la eficiencia del monóxido de carbono en el reactor por encima del 90 %.

Breve descripción de los dibujos

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

65

la FIG. 1 es un dibujo esquemático de la corriente de producto de vapor de condensación para producir una

corriente de líquido que se introduce en una primera columna de acuerdo con realizaciones del proceso que se divulga en el presente documento; y

la FIG. 2 es un dibujo esquemático de condensación de corriente de producto de vapor para producir una corriente de líquido que se introduce en una segunda columna de acuerdo con realizaciones alternativas que se desvelan en el presente documento.

Descripción detallada

Introducción

En el sumario y en la presente descripción detallada, cada valor numérico debe leerse una vez como modificado por el término "aproximadamente" (a menos que ya se haya modificado de este modo expresamente) y después debe leerse nuevamente como no modificado de este modo a menos que se indique lo contrario en su contexto. Además, en el sumario y en la presente descripción detallada, debe entenderse que en un intervalo de concentraciones enumerado o descrito como útil o adecuado, ha de considerarse como que se han indicado todas y cada una de las concentraciones dentro del intervalo, incluyendo los puntos finales. Por ejemplo, un intervalo "de 1 a 10" ha de leerse como que indica todos y cada uno de los números posibles a lo largo del continuo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10. Por tanto, incluso si se identifican explícitamente puntos de datos específicos dentro del intervalo, o incluso si no se identifica explícitamente ningún punto de datos dentro del intervalo, o si se hace referencia solo a unos pocos puntos de datos específicos, ha de entenderse que los inventores aprecian y entienden que todos y cada uno de los puntos de datos dentro del intervalo han de considerarse especificados y que los inventores tenían conocimiento del intervalo completo y de todos los puntos dentro del intervalo.

A lo largo de toda la memoria descriptiva, incluidas las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a menos que se especifique lo contrario.

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

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

Para los fines del presente documento:

ácido acético puede abreviarse como "AcOH";
 acetaldehído puede abreviarse como "AcH";
 acetato de metilo puede abreviarse "MeAc";
 metanol puede abreviarse "MeOH";
 yoduro de metilo puede abreviarse como "MeI";
 yoduro de hidrógeno puede abreviarse como "HI";
 monóxido de carbono puede abreviarse "CO"; y

HI se refiere a yoduro de hidrógeno molecular o a ácido yodhídrico disociado cuando se ioniza al menos parcialmente en un medio polar, normalmente un medio que comprende al menos parte de agua. A menos que se especifique lo contrario, se hace referencia a los dos indistintamente. A menos que se especifique lo contrario, la concentración de HI se determina a través de valoración ácido-base usando un punto final potenciométrico. En particular, la concentración de HI se determina a través de valoración con una solución patrón de acetato de litio hasta un punto final potenciométrico. Ha de entenderse que para los fines del presente documento, la concentración de HI no se determina restando una concentración de yoduro que se supone que se asocia a una medición de metales de corrosión u otros cationes no H⁺ del yoduro iónico total presente en una muestra.

Ha de entenderse que la concentración de HI no se refiere a la concentración de iones yoduro. La concentración de HI se refiere específicamente a la concentración de HI determinada a través de valoración potenciométrica.

Este método de resta es un método poco confiable e impreciso para determinar concentraciones de HI relativamente más bajas (es decir, menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso) debido al hecho de que se asume que todos los cationes no H⁺ (tales como los cationes de Fe, Ni, Cr, Mo) están asociados al anión yoduro exclusivamente. En realidad, una porción significativa de los cationes metálicos en este proceso puede estar asociada al anión acetato. Adicionalmente, muchos de estos cationes metálicos tienen múltiples estados de valencia, lo que añade aún más falta de fiabilidad a la suposición sobre la cantidad de anión yoduro que podría estar asociada a estos metales. En última instancia, este método da lugar a una determinación poco fiable de la concentración real de HI, especialmente en vista de la capacidad de realizar una valoración simple directamente representativa de la concentración de HI.

Para los fines del presente documento, un "producto de cabeza" o "destilado" de una columna de destilación se refiere

al menos a una de las fracciones condensables de ebullición inferiores que sale por o cerca de la parte superior, (por ejemplo, próximo a la parte superior), de la columna de destilación, y/o la forma condensada de esa corriente o composición. Obviamente, todas las fracciones son condensables en última instancia, sin embargo, para los fines del presente documento, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el proceso, como
5 entiende fácilmente un experto en la materia. Los ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir nitrógeno, hidrógeno y similares. Análogamente, puede tomarse una corriente de producto de cabeza justo debajo de la salida más alta de una columna de destilación, por ejemplo, en la que la fracción de ebullición más baja es una corriente no condensable o representa una corriente de minimis, como entendería fácilmente una persona de habilidad razonable en la materia.

10 Las "partes inferiores" o "residuos" de una columna de destilación se refieren a una o más de las fracciones de ebullición más altas que salen por o cerca de la parte inferior de la columna de destilación, también denominadas en el presente documento como que fluyen desde el sumidero de la parte inferior de la columna. Ha de entenderse que puede tomarse un residuo justo por encima de la salida de la parte más inferior de una columna de destilación, por
15 ejemplo, en el que la fracción de la parte más inferior producida por la columna es una sal, un alquitrán inutilizable, un producto de desecho sólido o una corriente de minimis como entendería fácilmente una persona de habilidad razonable en la materia.

20 Para los fines del presente documento, las columnas de destilación comprenden una zona de destilación y una zona del sumidero de la parte inferior. La zona de destilación incluye todo lo que está por encima de la zona del sumidero de la parte inferior, es decir, entre la zona del sumidero de la parte inferior y la parte superior de la columna. Para los fines del presente documento, la zona del sumidero de la parte inferior se refiere a la porción inferior de la columna de destilación en la que hay presente un depósito de líquido de los componentes de mayor punto de ebullición (por
25 ejemplo, la parte inferior de una columna de destilación) desde el que fluye la corriente de la parte inferior o de residuo tras salir de la columna. La zona del sumidero de la parte inferior puede incluir evaporadores, equipo de control y similares.

30 Ha de entenderse que los términos "pasajes", "vías de flujo", "conductos de flujo", en relación con los componentes internos de una columna de destilación, se usan indistintamente para referirse a orificios, tubos, canales, rendijas, desagües, que están dispuestos a través y/o que proporcionan una vía para que el líquido y/o el vapor se muevan de un lado del componente interno al otro lado del componente interno. Los ejemplos de pasajes dispuestos a través de una estructura tal como un distribuidor de líquido de una columna de destilación incluyen orificios de drenaje, tubos de drenaje, rendijas de drenaje y similares, que permiten que un líquido fluya a través de la estructura de un lado a otro.

35 El tiempo de residencia promedio se define como la suma total de todo el volumen de líquido retenido para una fase dada dentro de una zona de destilación dividida por el caudal promedio de esa fase a través de la zona de destilación. El volumen de retención para una fase dada puede incluir el volumen de líquido contenido en los diversos componentes internos de la columna, incluyendo los colectores, distribuidores, así como el líquido contenido en bandejas, dentro de bajantes y/o dentro de secciones de lecho compactado de forma estructurada o al azar.

40 La presente divulgación se refiere a procesos para producir ácido acético y reducir el reciclaje de ácido acético al reactor. El proceso proporciona un método para retirar ácido acético de una porción condensada, es decir, corriente de líquido, de una corriente de producto de vapor antes de que se devuelva al reactor. La corriente de líquido se enriquece en ácido acético en comparación con la corriente de producto de vapor y, por tanto, es más ventajoso
45 recuperar ácido acético mediante la alimentación de parte o la totalidad de la corriente de líquido a una primera columna y/o segunda columna. En algunas realizaciones, parte de la corriente de líquido puede devolverse al reactor. Ventajosamente, mediante la introducción de una corriente de líquido de ácido acético enriquecido en la primera columna y/o la segunda columna, el funcionamiento de esas columnas puede mejorarse. En particular, la primera columna puede no tener cuello de botella sin cambiar significativamente la composición de la corriente lateral.

50 En realizaciones, la corriente de líquido de la corriente de producto de vapor condensado se alimenta a una primera columna. El proceso para producir ácido acético de acuerdo con una primera realización de la presente invención comprende carbonilar al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter, acetato de metilo y mezclas de los mismos, en presencia de agua del 0,1 al 14 % en peso, un catalizador de metal, yoduro de metilo y sal de yoduro para formar un medio de reacción en un reactor; separar el medio de reacción en un líquido
55 reciclado y una corriente de producto de vapor que incluye ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua; condensar una primera porción de la corriente de producto de vapor para formar una corriente de líquido y una corriente de vapor; alimentar una segunda porción de la corriente de producto de vapor a una primera columna; alimentar parte o la totalidad de la corriente de líquido a la primera columna; y extraer una corriente lateral que comprende un producto de ácido acético procedente de la primera columna, en el que la corriente de líquido se alimenta a la primera columna por encima de la alimentación de la segunda porción de la corriente de producto de vapor y en el que la corriente de líquido se alimenta a la primera columna por debajo del punto en el que la corriente lateral que comprende el producto de ácido acético se extrae de la primera columna. Sin quedar limitada por la teoría, la carga hidráulica puede reducirse en la primera columna por encima de donde se retira la corriente lateral. Ventajosamente, esto aumenta las tasas de
60 producción del proceso.

El proceso para producir ácido acético de acuerdo con algunos aspectos de la presente divulgación comprende carbonilar al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter, acetato de metilo y mezclas de los mismos en presencia de agua del 0,1 al 14 % en peso, un catalizador de metal, yoduro de metilo y sal de yoduro para formar un medio de reacción en un reactor, separar el medio de reacción en un líquido reciclado y una corriente de producto de vapor que incluye ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua en un recipiente de vaporización instantánea que tiene una sección de lavado superior opcional, condensar una primera porción de la corriente de producto de vapor para formar una corriente de producto líquido y una corriente de vapor, alimentar una segunda porción de la corriente de producto de vapor a una primera columna, extraer una corriente lateral que comprende un producto de ácido acético procedente de la primera columna a una segunda columna, alimentar parte de la corriente de producto líquido a la segunda columna y obtener un producto purificado de ácido acético procedente de la segunda columna. Opcionalmente, debido al arrastre de catalizador y otros metales de corrosión, el vaporizador instantáneo puede tener una sección de torre de lavado. Ventajosamente, esto aumenta las tasas de producción del proceso.

En ese aspecto, la corriente de líquido se divide y se alimenta a la primera y la segunda columna. Preferentemente, la cantidad de corriente de líquido que se divide es superior a la cantidad de corriente de líquido, si la hubiera, que se recicla al reactor.

La corriente de producto de vapor procedente del vaporizador instantáneo comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua y otras impurezas tales como acetaldehído, crotonaldehído, acetatos superiores y yoduros orgánicos. La concentración de ácido acético en la corriente de producto de vapor puede variar del 30 al 70 % en peso, por ejemplo, del 40 al 60 % en peso o del 45 al 55 % en peso. La corriente de producto de vapor normalmente transfiere el calor latente de la reacción a la primera columna para recuperar ácido acético en la corriente lateral. El calor latente de la reacción puede superar los requerimientos de energía de la primera columna y, por tanto, las realizaciones de acuerdo con la presente divulgación condensan ventajosamente una primera porción de la corriente de producto de vapor para recuperar una corriente de líquido enriquecida con ácido acético. La porción restante del producto de vapor, es decir, la segunda porción, se introduce en la primera columna para retirar adicionalmente impurezas y componentes del medio de reacción. La cantidad de la corriente de producto de vapor que se condensa puede ser una cantidad suficiente que no afecte a los requisitos de energía de la primera columna. En la condensación de la corriente de producto de vapor, la corriente de líquido puede enriquecerse en ácido acético en comparación con la corriente de producto de vapor. En una realización, la composición de ácido acético en la corriente de líquido con respecto a la composición de ácido acético en la corriente de producto de vapor está enriquecida al menos en un 5 %, por ejemplo, al menos un 10 % o al menos un 15 %. La concentración de ácido acético en la corriente de líquido puede ser de ácido acético del 65 al 95 % en peso, por ejemplo, de ácido acético del 70 al 90 % en peso o de ácido acético del 80 al 90 % en peso.

La condensación de la corriente de líquido puede retirar componentes reactivos e impurezas en una corriente de vapor. La corriente de vapor puede enviarse a una torre de lavado o una columna de retirada de impurezas para recuperar los componentes reactivos y, en particular, yoduro de metilo y acetato de metilo. En otras realizaciones, la corriente de vapor o una porción de la misma puede purgarse según sea necesario.

Una vez enfriada, al menos el 10 % de la corriente de líquido puede alimentarse a la primera columna y/o la segunda columna. En una realización preferida, al menos el 25 %, por ejemplo, al menos el 50 %, al menos el 75 % o al menos el 90 %, de la corriente de líquido puede alimentarse a la primera columna y/o la segunda columna. Cuando se introduce en la primera columna, la corriente de líquido se introduce por encima de la alimentación de la segunda porción de la corriente de producto de vapor y por debajo de la corriente lateral. Cuando se introduce en la segunda columna, la corriente de líquido puede introducirse con la alimentación de la corriente lateral o en la porción superior de la segunda columna. Aunque la ubicación no se limita en particular, es preferible que la corriente de líquido se introduzca en la primera y/o la segunda columna en una ubicación que no interrumpa la dinámica de la columna. A medida que se alimenta más corriente de líquido hacia la primera y/o la segunda columna, se recicla menos ácido acético al reactor. Como se describe en la Publicación de los EE.UU. N.º 2013/0116470, la corriente de líquido se alimenta al reactor con fines de enfriamiento. Una desventaja de esto es que el ácido acético se recicla y la eficiencia del monóxido de carbono disminuye porque el reciclaje de la corriente de líquido conduce a un flujo aumentado de la corriente desde el reactor hacia el vaporizador instantáneo que contiene gases disueltos y arrastrados, que contienen principalmente monóxido de carbono. Los gases disueltos y arrastrados se pierden posteriormente en los respiraderos del tren de purificación. Además, al devolver una corriente de líquido grande que contenga ácido acético, la corriente de líquido necesitaría aumentar en presión para poder alimentarla al reactor. El reciclaje del ácido acético aumenta los reciclajes al reactor y se requeriría un bombeo adicional, que afecta tanto a los costes de equipo como de funcionamiento. Esto impone limitaciones adicionales al uso de la corriente de líquido como refrigerante para el reactor. En una realización, toda la corriente de líquido se alimenta a la primera y/o la segunda columna y nada de la corriente de líquido se devuelve al reactor. En una realización de este tipo, el reactor puede tener un sistema de enfriamiento separado y no requiere la entrada de las etapas de reciclaje para enfriar el reactor. Al evitar la necesidad de reciclar la corriente de líquido al reactor, en realizaciones, el proceso puede mantener eficiencias de monóxido de carbono superiores al 90 %, definidas como la cantidad de alimentación de monóxido de carbono que se convierte en ácido acético.

Se describirán ahora en detalle realizaciones por referencia a los dibujos. Las realizaciones que se muestran en las FIG. 1 y 2 muestran un proceso para producir un producto de ácido acético purificado a partir de un medio líquido generado mediante una reacción de carbonilación continua de un reactivo de metanol en presencia del catalizador de metal, yoduro de metilo, agua y una sal de yoduro.

Etapa de reacción

La reacción de ejemplo y el sistema de recuperación de ácido acético 100 se muestran en las FIG. 1 y 2. Como se muestra, la corriente de alimentación que contiene metanol 101 y la corriente de alimentación que contiene monóxido de carbono 102 se dirigen al reactor de carbonilación en fase líquida 105, en el que se produce la reacción de carbonilación para formar ácido acético.

La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede comprender al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo. La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede derivar en parte de una alimentación nueva o puede reciclarse procedente del sistema. Al menos parte del metanol y/o derivado reactivo del mismo se convertirán y, por tanto, se presentarán como acetato de metilo en el medio líquido mediante reacción de esterificación con ácido acético.

Las temperaturas de reacción normales para la carbonilación serán de 150 a 250 °C, siendo el intervalo de temperatura de 180 a 225 °C un intervalo preferido. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente, pero normalmente es de 0,20 a 3,04 MPa (de 2 a 30 atm), por ejemplo, de 0,30 a 1,01 MPa (de 3 a 10 atm). La presión parcial de hidrógeno en el reactor es normalmente de 0,0051 a 0,20 MPa (de 0,05 a 2 atm), por ejemplo, de 0,10 a 0,19 MPa (de 1 a 1,9 atm). Debido a la presión parcial de los subproductos y la presión de vapor de los líquidos contenidos, la presión total del reactor variará entre 1,52 y 4,05 MPa (15 y 40 atm). La velocidad de producción de ácido acético puede ser de 5 a 50 mol/lh, por ejemplo, de 10 a 40 mol/lh y preferentemente de aproximadamente 15 a 35 mol/lh.

El reactor de carbonilación 105 es preferentemente un recipiente agitado o un recipiente de tipo columna de burbuja, con o sin un agitador, dentro del cual los contenidos de líquido o suspensión reaccionantes se mantienen, preferentemente automáticamente, a un nivel predeterminado, que preferentemente permanece sustancialmente constante durante el funcionamiento normal. En el reactor de carbonilación 105, se introducen de forma continua metanol fresco, monóxido de carbono y suficiente agua según sea necesario para mantener concentraciones adecuadas en el medio de reacción.

El catalizador de metal puede comprender un metal del Grupo VIII. Los catalizadores adecuados del Grupo VIII incluyen catalizadores de rodio y/o iridio. Cuando se usa un catalizador de rodio, el catalizador de rodio puede añadirse en cualquier forma adecuada de manera que el rodio esté en la solución de catalizador como una mezcla de equilibrio que incluya el anión $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, como es bien sabido en la técnica. Las sales de yoduro opcionalmente mantenidas en las mezclas de reacción de los procesos que se describen en el presente documento pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o alcalinotérreo, amonio cuaternario, sal de fosfonio o mezclas de los mismos. En determinadas realizaciones, el co-promotor de catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de los mismos. El co-promotor de sal puede añadirse como una sal sin yoduro que generará una sal de yoduro. El estabilizador de catalizador de yoduro puede introducirse directamente en el sistema de reacción. Como alternativa, la sal de yoduro puede generarse in situ puesto que con las condiciones de funcionamiento del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sal sin yoduro reaccionará con yoduro de metilo o ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar el estabilizador de sal de yoduro co-promotor correspondiente. Para detalles adicionales con respecto a la catálisis con rodio y la generación de sal de yoduro, véanse las Patentes de los EE.UU. N.º 5.001.259; 5.026.908; 5.144.068 y 7.005.541. La carbonilación de metanol que utiliza catalizador de iridio es bien conocida y se describe en general en las Patentes de los EE.UU. N.º 5.942.460, 5.932.764, 5.883.295, 5.877.348, 5.877.347 y 5.696.284.

El promotor de catalizador que contiene halógeno del sistema de catalizador consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. Por tanto, pueden usarse alquilo, arilo y haluros de alquilo o arilo sustituidos. Preferentemente, el promotor de catalizador que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo. Incluso más preferentemente, 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 alimentación, que está siendo carbonilado. Por tanto, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro incluirá haluro de metilo y más preferentemente yoduro de metilo.

Los componentes del medio de reacción se mantienen dentro de límites definidos para garantizar una producción suficiente de ácido acético. El medio de reacción contiene una concentración del catalizador de metal, por ejemplo, catalizador de rodio, en una cantidad de 200 a 3000 ppmp, por ejemplo, de 800 a 3000 ppmp, o de 900 a 1500 ppmp. La concentración de agua en el medio de reacción se mantiene hasta un 14 % en peso, por ejemplo, de un 0,1 % en peso a un 14 % en peso, de un 0,2 % en peso a un 10 % en peso o de un 0,25 % en peso a un 5 % en peso. Preferentemente, la reacción se realiza en condiciones de poca agua y el medio de reacción contiene agua del 0,1 al 4,1 % en peso, por ejemplo, del 0,1 al 3,1 % en peso o del 0,5 al 2,8 % en peso. La concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene del 1 al 25 % en peso, por ejemplo, del 5 al 20 % en peso, del 4 al 13,9 % en

peso. La concentración de sal de yoduro, por ejemplo, yoduro de litio, en el medio de reacción se mantiene del 1 al 25 % en peso, por ejemplo, del 2 al 20 % en peso, del 3 al 20 % en peso. La concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene del 0,5 al 30 % en peso, por ejemplo, del 0,3 al 20 % en peso, del 0,6 al 4,1 % en peso. Las siguientes cantidades se basan en el peso total del medio de reacción. Los intervalos que se desvelan en la presente solicitud incluyen los puntos finales, los subintervalos y los valores individuales.

La concentración de ácido acético en el medio de reacción es generalmente de más del 30 % en peso, por ejemplo, de más del 40 % en peso o más del 50 % en peso.

En algunas realizaciones, las velocidades de reacción deseadas se obtienen incluso a concentraciones bajas de agua manteniendo en el medio de reacción un éster del ácido carboxílico deseado y un alcohol, deseablemente el alcohol utilizado en la carbonilación y un ion yoduro adicional que está por encima y por encima del ion yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Un éster deseado es el acetato de metilo. El ion yoduro adicional es deseablemente una sal de yoduro, prefiriéndose el yoduro de litio (LiI). Se ha encontrado que, como se describe en la Patente de los EE.UU. 5.001.259, con bajas concentraciones de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de la velocidad solo cuando hay presentes concentraciones relativamente altas de cada uno de estos componentes y que la promoción es mayor cuando ambos componentes están presentes simultáneamente.

La reacción de carbonilación del producto de metanol a ácido acético puede realizarse poniendo en contacto 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, promotor de yoduro de metilo, acetato de metilo y sal de yoduro soluble adicional, en condiciones de temperatura y presión adecuadas para formar el producto de carbonilación. Se reconocerá en general que lo importante es la concentración de ion yoduro en el sistema de catalizador y no el catión asociado al yoduro, y que a una concentración molar dada de yoduro, la naturaleza del catión no es tan significativa como el efecto de la concentración de yoduro. Cualquier sal de yoduro de metal, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, u otros cationes tales como los basados en compuestos de amina o fosfina (opcionalmente, cationes ternarios o cuaternarios), puede mantenerse en el medio de reacción a condición de que la sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado de yoduro. Cuando el yoduro es una sal de metal, preferentemente es una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del Grupo IA y el Grupo IIA de la tabla periódica como se establece en el "*Handbook of Chemistry and Physics*" publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83a edición). En particular, los yoduros de metales alcalinos son útiles, siendo particularmente adecuado el yoduro de litio. En el proceso de carbonilación con contenido de agua bajo, el ion yoduro adicional por encima y por debajo del ion yoduro presente como yoduro de hidrógeno generalmente está presente en la solución de catalizador en cantidades de manera que la concentración total de iones yoduro sea del 1 al 25 % en peso y el acetato de metilo está presente generalmente en cantidades del 0,5 al 30 % en peso y el yoduro de metilo está presente generalmente en cantidades del 1 al 25 % en peso. El catalizador de rodio generalmente está presente en cantidades de 200 a 3000 ppm.

Para controlar la reacción de carbonilación exotérmica, el reactor puede tener un sistema de enfriamiento suficiente. Esto reduce la necesidad de reciclar la corriente de líquido para proporcionar el enfriamiento necesario para el reactor. En una realización, puede haber un circuito de bombeo 103 para enfriar el reactor. El circuito de bombeo 103 funciona para enfriar el medio de reacción por contacto indirecto con un refrigerante. Se describen circuitos de bombeo adecuados en la Patente de los EE.UU. N.º 8.530.696. En una realización, el generador de vapor puede recuperar el calor de la reacción en el reactor de bombeo 103.

En un proceso de carbonilación típico, se introduce monóxido de carbono de forma continua en el reactor de carbonilación, deseablemente por debajo del agitador, que puede usarse para agitar el contenido. La alimentación gaseosa se dispersa preferentemente a través del líquido de reacción por este medio de agitación. Deseablemente, la corriente de purga gaseosa 106 se ventila del reactor 105 para evitar la acumulación de subproductos gaseosos y para mantener una presión parcial de monóxido de carbono a una presión total dada. La temperatura del reactor puede controlarse y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión del reactor total deseada. La corriente 113 que comprende el medio de reacción líquido sale del reactor 105.

El sistema de producción de ácido acético incluye preferentemente el sistema de separación 108 empleado para recuperar el ácido acético y reciclar catalizador de metal, yoduro de metilo, acetato de metilo y otros componentes del sistema dentro del proceso. Pueden combinarse una o más de las corrientes de reciclaje antes de ser introducidas en el reactor. El sistema de separación también controla preferentemente el contenido de agua y ácido acético en el reactor de carbonilación, así como en todo el sistema, y facilita la retirada del compuesto reductor de permanganato ("PRC", por sus siglas en inglés). Los PRC pueden incluir acetaldehído, acetona, metiletilcetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y los productos de condensación aldólicos de los mismos.

El medio de reacción se extrae del reactor de carbonilación 105 a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y se proporciona al vaporizador instantáneo 110 a través de la corriente 113. La separación instantánea puede realizarse a una temperatura de 80 °C a 200 °C, con una presión absoluta de 0,10 a 1,01 MPa (de 1 a 10 atm). El medio de reacción se separa en una etapa de separación instantánea para obtener una corriente de

producto de vapor 112 que comprende ácido acético y reciclaje de líquido 111 que comprende una solución que contiene catalizador. La solución que contiene catalizador puede ser predominantemente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades inferiores de acetato de metilo, yoduro de metilo y agua y se recicla al reactor, como se ha analizado anteriormente. Antes de devolver el reciclaje líquido al reactor, una corriente lateral puede pasar a través de un lecho de retirada de metales de corrosión, tal como un lecho de intercambio iónico, para retirar cualquier metal de corrosión arrastrado como se describe en la Patente de los EE.UU. N.º 5.731.252. Además, el lecho de retirada de metales de corrosión puede usarse para retirar compuestos de nitrógeno, tales como aminas, como se escribe en la Patente de los EE.UU. N.º 8.697.908.

Además del ácido acético, la corriente de producto de vapor 112 también comprende yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, PRC y otros compuestos de yoduro. Los gases disueltos que salen del reactor 105 y entran en el vaporizador instantáneo 110 comprenden una porción del monóxido de carbono y también pueden contener subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono. Dichos gases disueltos salen del vaporizador instantáneo 110 como parte de la corriente de producto de vapor 112. En una realización, puede alimentarse monóxido de carbono en corriente de purga gaseosa 106 a la base del vaporizador instantáneo 110 para potenciar la estabilidad del rodio.

Condensación de la corriente de producto de vapor

Como se muestra en las FIG. 1 y 2, la corriente de producto de vapor 112 se divide en una primera porción 140 y una segunda porción 141. Estas porciones son alícuotas de la corriente de producto de vapor. La primera porción 140 se condensa mediante el intercambiador de calor 142 para formar una corriente de líquido 143 y una corriente de vapor 144.

En una realización, la corriente de producto de vapor 112 que se condensa como la primera porción 140 puede ser del 1 al 50 % de la corriente de producto de vapor 112, por ejemplo, preferentemente del 5 al 40 % o más preferentemente del 10 al 35 %. La primera porción 140 se enfría con un intercambiador de calor 142 a una temperatura de 20 °C a 100 °C, por ejemplo, de 20 °C a 70 °C o más preferentemente de 20 °C a 50 °C.

La corriente de producto de vapor 112 que no se condensa y se alimenta a la primera columna 120 como segunda porción 141 puede ser del 50 al 99 % de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, preferentemente del 60 al 95 % o más preferentemente del 65 al 90 %.

Como se muestra en la FIG. 1, una vez enfriada, al menos el 10 % de la corriente de líquido 143 puede alimentarse a la primera columna 120. En una realización preferida, al menos el 25 %, por ejemplo, al menos el 50 %, al menos el 75 % o al menos el 90 % puede alimentarse a la primera columna 120. La porción restante de la corriente de líquido 143 no alimentada a la primera columna 120 puede alimentarse preferentemente a la segunda columna 125 o menos preferentemente puede alimentarse al reactor 105 a través de la tubería opcional 145. Para evitar reciclar ácido acético al reactor 105, puede alimentarse más ácido acético de la corriente de líquido 143 a la primera columna 120 y/o la segunda columna 125 que el que se devuelve al reactor 105. Para reducir la carga hidráulica en la primera columna 120, la porción completa de la corriente de líquido 143 se introduce por encima de la alimentación de la segunda porción 141 a la primera columna 120. Como se indica en la FIG. 1, la corriente de líquido 143 se alimenta a la primera columna 120 en un punto por encima de 141 y debajo de la corriente lateral 124 para evitar el arrastre de componentes presentes en la corriente de líquido 143 en la corriente lateral 124. En particular, se evita que el catalizador de rodio arrastrado en la corriente de producto de vapor 112 se arrastre en la corriente lateral 124 ubicando la corriente de líquido 143 por debajo del nivel al cual la corriente lateral 124 se retira de la primera columna 120.

En otra realización, como se muestra en la FIG. 2, una vez enfriada, al menos el 10 % de la corriente de líquido 143 puede alimentarse a la segunda columna 125. En una realización preferida, al menos el 25 %, por ejemplo, al menos el 50 %, al menos el 75 % o al menos el 90 % puede alimentarse a la segunda columna 125. Debido a que puede haber niveles bajos de catalizadores arrastrados en la corriente de producto de vapor 112 y debido a que la primera columna 120 puede saltarse, es deseable eliminar el catalizador arrastrado antes de que la corriente de producto de vapor 112 salga del vaporizador instantáneo 110. En la FIG. 2, para evitar enviar catalizador de metal arrastrado a la segunda columna 125, se proporciona una sección de torre de lavado 150 en la porción superior del vaporizador instantáneo 110. Se puede añadir un lavado 151 a la sección de torre de lavado 150 para retirar los metales arrastrados. En realizaciones, el lavado 151 puede comprender una o más de las corrientes 133, 136 y la corriente de residuo 121 de punto de ebullición alto. En consecuencia, en realizaciones, el proceso comprende adicionalmente dirigir una corriente de la parte inferior procedente de la primera columna, una corriente de la parte inferior procedente de la segunda columna, una corriente de producto de cabeza procedente de la segunda columna, o una combinación de las mismas, en la sección de torre de lavado superior en una cantidad suficiente para retirar al menos una porción del catalizador arrastrado en la corriente de producto de vapor. En realizaciones, el flujo de lavado 151 suficiente para retirar al menos una porción del catalizador arrastrado en la corriente de producto de vapor es del 1 % en peso al 50 % en peso de la corriente de producto de vapor 112.

La porción restante de la corriente de líquido 143 no alimentada a la segunda la columna 125 se alimenta a la primera columna 120. Es importante destacar que, en realizaciones, la porción restante de la corriente de líquido 143 no se

5 alimenta a un decantador de producto de cabeza u otro recipiente asociado a la corriente 133. La corriente 143 incluye una cantidad sustancial de ácido acético. Como se describe en el presente documento, la corriente 133 puede separarse de forma bifásica en una fase acuosa ligera y una fase de yoduro de metilo pesada antes de la purificación y la retirada adicional de los PRC. El ácido acético presente en la corriente 143 puede afectar a la separación de fases de la corriente 133 y, por tanto, tener un efecto perjudicial sobre el proceso.

Recuperación de ácido acético

10 La destilación y recuperación de ácido acético no se limita en particular para los fines de la presente divulgación. A diferencia de los métodos anteriores que recuperan ácido acético de la corriente de producto de vapor, los procesos que se desvelan en el presente documento recuperan ácido acético tanto de la corriente de producto de vapor como de una corriente de líquido condensada de la corriente de producto de vapor que se enriquece en ácido acético.

15 Como se muestra en la FIG. 1, la segunda porción 141 de la corriente de producto de vapor 112 se refiere a una primera columna 120, también denominada columna de productos finales ligeros, junto con parte o la totalidad de la corriente de líquido 143. La destilación produce una corriente de vapor de producto de cabeza 122 de punto de ebullición bajo, un producto de ácido acético purificado que preferentemente se retira a través de una corriente lateral 124 y una corriente de residuo 121 de punto de ebullición alto. En una realización, la corriente de vapor de producto de cabeza 122 de punto de ebullición bajo puede comprender agua del 40 al 80 % en peso, acetato de metilo, yoduro de metilo e impurezas de carbonilo. La corriente lateral 124 puede comprender ácido acético del 90 al 98 % en peso, agua del 1 al 2,5 % en peso, yoduro de metilo del 0,1 al 5 % en peso y acetato de metilo del 0,1 al 5 % en peso. El ácido acético retirado a través de la corriente lateral 124 se somete preferentemente a una purificación adicional, tal como en una segunda columna 125, también denominada columna de secado y separa la corriente lateral 124 en la corriente de producto de cabeza 126 compuesta principalmente por agua y corriente de parte inferior 127 compuesta principalmente por ácido acético. La corriente de producto de cabeza 126 puede comprender agua del 50 al 75 % en peso. El acetato de metilo y el yoduro de metilo también se retiran de la corriente lateral y se concentran en la corriente de producto de cabeza. La corriente de parte inferior 127 de columna de secado preferentemente comprende o consiste esencialmente en ácido acético. En realizaciones preferidas, la corriente de parte inferior 127 de columna de secado comprende ácido acético en una cantidad superior al 90 % en peso, por ejemplo, superior al 95 % en peso o superior al 98 % en peso. La corriente de parte inferior 127 de columna de secado puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, haciéndola pasar a través de una resina de intercambio iónico, antes de almacenarla o transportarla para su uso comercial.

35 Como se muestra en la FIG. 2, la segunda porción 141 de corriente de producto de vapor 112 se dirige a la primera columna 120. La destilación produce una corriente de vapor de producto de cabeza 122 de punto de ebullición bajo, una corriente lateral 124 que comprende ácido acético y una corriente de residuo 121 de punto de ebullición alto. La corriente lateral 124 se somete a purificación adicional, junto con parte o la totalidad de la corriente de líquido 143, en la segunda columna 125. La segunda columna 125 funciona para separar la corriente lateral 124 y la corriente de líquido 143 en la corriente de producto de cabeza 126 compuesta principalmente por agua y la corriente de parte inferior 127 compuesta principalmente por ácido acético. En una realización, debido a la concentración enriquecida de ácido acético de la corriente de líquido 143, en comparación con la corriente de producto de vapor 112, la corriente de líquido 143 puede separarse en la segunda columna sin interrumpir la dinámica de la columna. Ventajosamente, un producto de ácido acético que tiene la misma pureza puede recuperarse cuando la corriente de líquido 143 se alimenta a la segunda columna 125.

45 En realizaciones, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, acetaldehído y yoduro de hidrógeno. En realizaciones, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad del 45 al 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 20 al 50 % en peso, acetato de metilo en una cantidad inferior o igual al 9 % en peso y agua en una cantidad inferior o igual al 15 % en peso, basada en el peso total de la corriente de producto de vapor. En otras realizaciones, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad del 45 al 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 24 a menos del 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad inferior o igual al 9 % en peso y agua en una cantidad inferior o igual al 15 % en peso, basada en el peso total de la corriente de producto de vapor. En realizaciones, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad del 55 al 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 24 al 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad del 0,5 al 8 % en peso y agua en una cantidad del 0,5 al 14 % en peso. En otras realizaciones más, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad del 60 al 70 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad del 25 al 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad del 0,5 al 6,5 % en peso y agua en una cantidad del 1 al 8 % en peso. La concentración de acetaldehído en la corriente de producto de vapor puede estar en una cantidad del 0,005 al 1 % en peso, basada en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, del 0,01 al 0,8 % en peso o del 0,01 al 0,7 % en peso. En algunas realizaciones, el acetaldehído puede estar presente en cantidades inferiores o iguales al 0,01 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior o igual al 1 % en peso, basada en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, inferior o igual al 0,5 % en peso o inferior o igual al 0,1 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 está preferentemente sustancialmente libre, es decir, contiene una cantidad inferior o igual al 0,0001 % en peso, de ácido propiónico, basada en el peso total de la corriente de producto de vapor.

Sin embargo, como se ha analizado anteriormente, la corriente de vapor 112 también puede incluir una cantidad sustancial de catalizador de rodio a través del arrastre durante la vaporización instantánea en el vaporizador instantáneo 110. El arrastre del catalizador representa un coste significativo debido al gasto asociado al catalizador de rodio. Además, el arrastre de rodio puede provocar obstrucciones y otros problemas corriente abajo, así como dar como resultado concentraciones medibles de rodio en el producto de ácido acético final. En consecuencia, la torre de lavado 150 y/o la ubicación adecuada de la corriente de líquido 143 con respecto a la corriente de vapor 141 y la corriente de extracción lateral 124 dan como resultado una mejora inesperada en la técnica.

La corriente de reciclaje de líquido 111 comprende ácido acético, el catalizador de metal, metales de corrosión, así como otros compuestos diversos. En una realización, la corriente de reciclaje líquido comprende ácido acético en una cantidad del 60 al 90 % en peso, catalizador de metal en una cantidad del 0,01 al 0,5 % en peso; metales de corrosión (por ejemplo, níquel, hierro y cromo) en una cantidad total de 10 a 2500 ppm; yoduro de litio en una cantidad del 5 al 20 % en peso; yoduro de metilo en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso; acetato de metilo en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso; agua en una cantidad del 0,1 al 8 % en peso; acetaldehído en una cantidad inferior o igual al 1 % en peso (por ejemplo, acetaldehído del 0,0001 al 1 % en peso); y yoduro de hidrógeno en una cantidad inferior o igual al 0,5 % en peso (por ejemplo, yoduro de hidrógeno del 0,0001 al 0,5 % en peso).

La corriente de vapor de producto de cabeza 122 de punto de ebullición bajo separada de la primera columna 120 contiene un componente de reacción, tal como yoduro de metilo, acetato de metilo y agua, y es preferible retener estos componentes de reacción dentro del proceso. La corriente de vapor de producto de cabeza 122 de punto de ebullición bajo se condensa mediante un intercambiador de calor en la corriente 133, que puede reciclarse al reactor 105 y/o refluir a la primera columna 120. Un componente de gas de escape puede ventilarse a través de la tubería 132 procedente de la corriente de vapor de producto de cabeza 124 de punto de ebullición bajo condensado. Además, puede haber un procedimiento para retirar impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, que deterioran la calidad del producto de ácido acético y pueden retirarse en columnas, extractores y absorbentes de retirada de impurezas adecuados como se describe en las Patentes de los EE.UU. N.º 6.143.930; 6.339.171; 7.223.883; 7.223.886; 7.884.237; 7.855,306; y las Publicaciones de los EE.UU. N.º 2006/0011462 y 2011/0288333. Las impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, pueden reaccionar con promotores de catalizador de yoduro para formar yoduros de alquilo, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, etc. Además, debido a que se originan muchas impurezas con acetaldehído, es deseable retirar el acetaldehído de la corriente de vapor de producto de cabeza condensada de punto de ebullición bajo en la corriente 133 antes de devolver la corriente al reactor. Estas impurezas también pueden denominarse en el presente documento PRC, que se describen en el presente documento.

Aunque no se muestra, una porción de la corriente 133 puede condensarse y separarse bifásicamente en una fase líquida acuosa ligera y/o una fase líquida pesada compuesta principalmente por yoduro de metilo, y después dirigirse a un sistema de retirada de acetaldehído o PRC para recuperar yoduro de metilo y acetato de metilo, retirando al mismo tiempo acetaldehído. Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada separadas de la corriente 133 pueden contener cada una PRC y el proceso puede incluir la retirada de impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, que deterioran la calidad del producto de ácido acético y pueden retirarse en columnas y absorbentes de retirada de impurezas adecuados como se describe en las Patentes de los EE.UU. N.º 6.143.930; 6.339.171; 7.223.883; 7.223.886; 7.855.306; 7.884.237; 8.889.904; y la Publicación de los EE.UU. N.º 2006/0011462. Las impurezas de carbonilo, tales como acetaldehído, pueden reaccionar con promotores de catalizador de yoduro para formar yoduros de alquilo, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, etc. Además, debido a que se originan muchas impurezas con acetaldehído, es deseable retirar las impurezas de carbonilo de la fase ligera líquida.

La porción de la corriente 133, es decir, la fase acuosa ligera y/o la fase líquida pesada alimentadas al sistema de retirada de acetaldehído o PRC pueden variar del 1 % al 99 % del flujo de masa de la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada, por ejemplo, del 1 al 50 %, del 2 al 45 %, del 5 al 40 %, del 5 al 30 % o del 5 al 20 %. También en algunas realizaciones, una porción tanto de la fase líquida ligera como de la fase líquida pesada puede alimentarse al sistema de retirada de acetaldehído o PRC. La porción de la fase líquida ligera no alimentada al sistema de retirada de acetaldehído o PRC puede refluir a la primera columna 120 o reciclarse al reactor 105, como se describe en el presente documento. La porción de la fase líquida pesada que no se alimenta al sistema de retirada de acetaldehído o PRC puede reciclarse al reactor 105. Aunque una porción de la fase líquida pesada puede refluir a la primera columna, es más deseable devolver la fase líquida enriquecida en yoduro de metilo al reactor.

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

TABLA 1		
Fase líquida ligera de ejemplo de producto de cabeza de productos finales ligeros		
Componente	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
		conc. (% en peso)

Agua	40-80	50-75	70-75
Acetato de metilo	1-50	1-25	1-15
Ácido acético	1-40	1-25	5-15
PRC	< 5	< 3	< 1
Yoduro de metilo	< 10	< 5	< 3

En realizaciones, un decantador de producto de cabeza de la primera columna 120 se dispone y se construye para mantener un nivel de interfaz bajo para evitar una retención excesiva de yoduro de metilo. Aunque las composiciones específicas de la fase líquida pesada pueden variar ampliamente, se proporcionan algunas composiciones de ejemplo a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2
Fase líquida pesada de ejemplo de producto de cabeza de productos finales ligeros

Componente	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)	conc. (% en peso)
Agua	0,01-2	0,05-1	0,1-0,9
Acetato de metilo	0,1-25	0,5-20	0,7-15
Ácido acético	0,1-10	0,2-8	0,5-6
PRC	< 5	< 3	< 1
Yoduro de metilo	40-98	50-95	60-85

Las columnas de destilación y otros recipientes adecuados para su uso incluyen columnas de destilación convencionales, por ejemplo, una columna de placa, una columna compacta y otras. Las columnas de placa pueden incluir una columna de placa perforada, una columna de campana de borboteo, una columna de bandeja de Kittel, una bandeja de uniflujo o una columna de bandeja ondulada. El material de la columna de destilación no se limita y puede incluir un vidrio, un metal, una cerámica o puede usarse otro material adecuado. Para una columna de placa, el número teórico de placas no se limita en particular y, dependiendo de la especie del componente que se ha de separar, puede depender del componente que se ha de separar y puede incluir hasta 50 80 placas, por ejemplo, de 2 a 80, de 5 a 60, de 5 a 50 o, más preferentemente, de 7 a 35. La columna de destilación puede incluir una combinación de diferentes aparatos de destilación. Por ejemplo, puede usarse una combinación de columna de campana de borboteo y columna de placa perforada, así como una combinación de columna de placa perforada y una columna compactada.

La temperatura y la presión de destilación en el sistema de destilación pueden seleccionarse adecuadamente dependiendo de condiciones tales como la especie del ácido carboxílico objetivo y la especie de la columna de destilación, o el objetivo de retirada seleccionado entre la impureza de punto de ebullición más bajo y la impureza de punto de ebullición más alto de acuerdo con la composición de la corriente de alimentación. Por ejemplo, en un caso en el que la columna de destilación realiza la purificación del ácido acético, la presión interna de la columna de destilación (por lo general, la presión de la parte superior de la columna) puede ser de 0,01 a 1 MPa, por ejemplo, de 0,02 a 0,7 MPa y, más preferentemente, de 0,05 a 0,5 MPa en términos de presión manométrica. Además, la temperatura de destilación para la columna de destilación, es decir, la temperatura interna de la columna a la temperatura de la parte superior de la columna, puede controlarse ajustando la presión interna de la columna y, por ejemplo, puede ser de 20 a 200 °C, por ejemplo, de 50 a 180 °C y, más preferentemente, de aproximadamente 100 a 160 °C.

El material de cada miembro o unidad asociado al sistema de destilación, incluyendo las columnas, válvulas, condensadores, receptores, bombas, calderas e internos, y diversas tuberías, comunicándose cada uno con el sistema de destilación puede ser un material adecuado, tal como vidrio, metal, cerámica o combinaciones de los mismos, y no se limita en particular a uno específico. En realizaciones, el material del sistema de destilación anterior y diversas tuberías es un metal de transición o una aleación a base de metal de transición, tal como aleación de hierro, por ejemplo, acero inoxidable, níquel o aleación de níquel, circonio o aleación de circonio del mismo, titanio o aleación de titanio del mismo o aleación de aluminio. Una aleación a base de hierro adecuada incluye cualquier aleación que contenga hierro como componente principal, por ejemplo, un acero inoxidable que también comprenda cromo, níquel, molibdeno y otros. Una aleación a base de níquel adecuada incluye contener níquel como componente principal y uno o más de entre cromo, hierro, cobalto, molibdeno, wolframio, manganeso y otros, por ejemplo, HASTELLOY™ e INCONEL™. Los metales resistentes a la corrosión pueden ser particularmente adecuados como materiales para el sistema de destilación y diversas tuberías.

En una realización, una porción de fase líquida ligera y/o fase líquida pesada se alimenta a una columna de destilación que enriquece el producto de cabeza de la misma para que tenga acetaldehído y yoduro de metilo. Dependiendo de la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas y el producto de cabeza de la segunda columna puede enriquecerse en acetaldehído y yoduro de metilo. También puede haber presente dimetil éter, que puede formarse in situ, en el producto de cabeza. El producto de cabeza puede someterse a una o más etapas de extracción para retirar un refinado enriquecido en yoduro de metilo y un extractor. Una porción del refinado puede devolverse a

la columna de destilación, la primera columna, el decantador de producto de cabeza y/o el reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada se trata en el sistema de retirada de PRC, puede ser deseable devolver una porción del refinado a la columna de destilación o al reactor. Además, por ejemplo, cuando se trata la fase líquida ligera en el sistema de retirada de PRC, puede ser deseable devolver una porción del refinado a la primera columna, el decantador de producto de cabeza o el reactor. En algunas realizaciones, el extractor puede destilarse adicionalmente para retirar agua, que se devuelve a la una o más etapas de extracción en las que contiene más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida ligera, también puede reciclarse al reactor 105 y/o refluir a la primera columna 120.

En consecuencia, la corriente de vapor de producto de cabeza de punto de ebullición bajo condensada en la corriente 133 puede separarse en una fase acuosa y una fase orgánica, y estas fases pueden reciclarse o hacerse refluir según sea necesario para mantener las concentraciones en el medio de reacción. Además, pueden retirarse impurezas de carbonilo de estas fases.

De forma similar, la corriente de producto de cabeza 126 de la segunda columna 125 contiene un componente de reacción, tal como yoduro de metilo, acetato de metilo y agua, y es preferible retener estos componentes de reacción dentro del proceso. La corriente de producto de cabeza 126 se condensa mediante un intercambiador de calor en la corriente 136, que se recicla al reactor 105 y/o refluje a la segunda columna 125. Un componente de gas de escape puede ventilarse a través de la tubería 135 procedente de la corriente de vapor de producto de cabeza condensada 126 de punto de ebullición bajo. Similar a la corriente de vapor de producto de cabeza de punto de ebullición bajo condensada en la corriente 133, la corriente de producto de cabeza condensada en la corriente 136 también puede separarse en una fase acuosa y una fase orgánica, y estas fases pueden reciclarse o refluir según sea necesario para mantener las concentraciones en el medio de reacción.

Para recuperar componentes, especialmente componentes de reacción, procedentes de la corriente de ventilación, en particular las tuberías 106, 132, 135 y 144, estas tuberías pueden alimentarse a una torre de lavado que funciona con metanol y/o ácido acético enfriado para recuperar acetato de metilo y yoduro de metilo que pueden reciclarse directa o indirectamente al reactor. Una torre de lavado adecuada se describe en la Patente de los EE.UU. N.º 8.318.977.

Las columnas de destilación de acuerdo con la presente divulgación pueden ser una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de placa, una columna compacta y otras. El material de la columna de destilación no se limita y puede incluir un vidrio, un metal, una cerámica o puede usarse otro material adecuado. Para una columna de placa, el número teórico de placas puede depender del componente que se ha de separar y puede incluir hasta 50 placas, por ejemplo, de 5 a 50 o de 7 a 35. Lecho protector

Corrientes de ácido carboxílico, por ejemplo, corrientes de ácido acético que están contaminadas con haluros y/o metales de corrosión pueden ponerse en contacto con la composición de resina de intercambio iónico de la invención en una amplia gama de condiciones de funcionamiento. Preferentemente, la composición de resina de intercambio iónico se proporciona en un lecho protector. El uso de lechos protectores para purificar corrientes de ácido carboxílico contaminadas está bien documentado en la técnica, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. N.º 4.615.806; 5.653.853; 5.731.252; y 6.225.498. Generalmente, una corriente de ácido carboxílico líquido contaminada se pone en contacto con la composición de resina de intercambio iónico, que preferentemente se dispone en el lecho protector. Los contaminantes de haluro, por ejemplo, contaminantes de yoduro, reaccionan con el metal para formar yoduros de metal. En algunas realizaciones, restos de hidrocarburos, por ejemplo, grupos metilo, que pueden estar asociados al yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso del ácido acético contaminado con yoduro de metilo, se produciría acetato de metilo como subproducto de la retirada del yoduro. La formación de este producto de esterificación normalmente no tiene un efecto perjudicial sobre la corriente de ácido carboxílico tratada.

La presión durante la etapa de contacto se limita solo por la resistencia física de la resina. En una realización, el contacto se realiza a presiones que varían de 0,1 MPa a 1 MPa, por ejemplo, de 0,1 MPa a 0,8 MPa o de 0,1 MPa a 0,5 MPa. Por conveniencia, sin embargo, tanto la presión como la temperatura pueden establecerse preferentemente de manera que la corriente de ácido carboxílico contaminada se procese como un líquido. Por tanto, por ejemplo, cuando se hace funcionar a presión atmosférica, que generalmente se prefiere basándose en consideraciones económicas, la temperatura puede variar de 17 °C (el punto de congelación del ácido acético) a 118 °C (el punto de ebullición del ácido acético). Está dentro del alcance de los expertos en la materia determinar intervalos análogos para corrientes de producto que comprendan otros compuestos de ácido carboxílico. La temperatura de la etapa de contacto preferentemente se mantiene relativamente baja para minimizar la degradación de la resina. En una realización, el contacto se realiza a una temperatura que varía de 25 °C a 120 °C, por ejemplo, de 25 °C a 100 °C o de 50 °C a 100 °C. Algunas resinas macrorreticulares catiónicas normalmente comienzan a degradarse (a través del mecanismo de desulfonación aromática catalizada por ácido) a temperaturas de 150 °C. Los ácidos carboxílicos que tienen hasta 5 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 3 átomos de carbono, permanecen líquidos a estas temperaturas. Por tanto, la temperatura durante el contacto debe mantenerse por debajo de la temperatura de degradación de la resina utilizada. En algunas realizaciones, la temperatura de funcionamiento se mantiene por debajo del límite de temperatura de la resina, coherente con el funcionamiento en fase líquida y la cinética deseada para la retirada del haluro.

La configuración del lecho protector dentro de un tren de purificación de ácido acético puede variar ampliamente. Por ejemplo, el lecho protector puede configurarse después de una columna de secado. Adicionalmente, o como

alternativa, la protección puede configurarse después de una columna de retirada de productos finales pesados o una columna de acabado. Preferentemente, el lecho protector se configura en una posición en la que la temperatura de la corriente de producto de ácido acético es baja, por ejemplo, inferior a 120 °C o inferior a 100 °C. Además de las ventajas analizadas anteriormente, el funcionamiento a temperatura más baja proporciona menos corrosión en comparación con la operación a temperatura más alta. La operación a temperatura más baja proporciona una menor formación de contaminantes de metal de corrosión, que, como se ha analizado anteriormente, puede disminuir la vida útil global de la resina. Además, debido a que las temperaturas de operación más bajas dan como resultado menos corrosión, los recipientes ventajosamente no necesitan estar hechos de metales resistentes a la corrosión caros, y pueden usarse metales de menor calidad, por ejemplo, acero inoxidable convencional.

En una realización, el caudal a través del lecho protector varía de 0,1 volúmenes de lecho por hora ("VL/h") a 50 VL/h, por ejemplo, de 1 VL/h a 20 VL/h o de 6 VL/h a 10 VL/h. Un volumen de lecho de medio orgánico es un volumen del medio igual al volumen ocupado por el lecho de resina. Un caudal de 1 VL/h significa que una cantidad de líquido orgánico igual al volumen ocupado por el lecho de resina pasa a través del lecho de resina en un período de tiempo de una hora.

Para evitar agotar la resina con un producto de ácido acético purificado que es alto en la concentración total de yoduro, en una realización, el producto de ácido acético purificado en la corriente de parte inferior 127 se pone en contacto con un lecho protector cuando la concentración de yoduro total del producto de ácido acético purificado es inferior a 1 ppmp. La concentración total de yoduro incluye yoduro procedente de ambas fuentes orgánicas, yoduros de alquilo C₁ a C₁₄, y fuentes inorgánicas, tales como yoduro de hidrógeno. Se obtiene una composición de ácido acético purificado como resultado del tratamiento con lecho protector. La composición de ácido acético purificado, en una realización, comprende menos de 100 ppbp, yoduros, por ejemplo, menos de 90 ppbp, menos de 50 ppbp o menos de 25 ppbp. En una realización, la composición de ácido acético purificado comprende menos de 100 ppbp de metales de corrosión, por ejemplo, menos de 750 ppbp, menos de 500 ppbp o menos de 250 ppbp. En términos de intervalos, la composición de ácido acético purificado puede comprender de 0 a 100 ppbp de yoduros, por ejemplo, de 1 a 50 ppbp; y/o de 0 a 1000 ppbp de metales de corrosión, por ejemplo, de 1 a 500 ppbp. En otras realizaciones, el lecho protector retira al menos el 25 % en peso de los yoduros del producto de ácido acético en bruto, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso. En una realización, el lecho protector retira al menos el 25 % en peso de los metales de corrosión del producto de ácido acético en bruto, por ejemplo, al menos el 50 % en peso o al menos el 75 % en peso.

En realizaciones, el proceso para producir ácido acético incluye adicionalmente la introducción de un compuesto de litio en el reactor para mantener la concentración de acetato de litio en una cantidad del 0,3 al 0,7 % en peso en el medio de reacción. En realizaciones, una cantidad del compuesto de litio se introduce en el reactor para mantener la concentración de yoduro de hidrógeno en una cantidad del 0,1 al 1,3 % en peso en el medio de reacción. En realizaciones, la concentración del catalizador de rodio se mantiene en una cantidad de 300 a 3000 ppmp en el medio de reacción, la concentración de agua se mantiene en una cantidad del 0,1 al 4,1 % en peso en el medio de reacción y la concentración de acetato de metilo se mantiene del 0,6 al 4,1 % en peso en el medio de reacción, basada en el peso total del medio de reacción presente dentro del reactor de carbonilación.

En realizaciones, el compuesto de litio introducido dentro del reactor se selecciona entre el grupo que consiste en acetato de litio, carboxilatos de litio, carbonatos de litio, hidróxido de litio, otras sales de litio orgánicas y mezclas de los mismos. En realizaciones, el compuesto de litio es soluble en el medio de reacción. En una realización, puede usarse dihidrato de acetato de litio como fuente del compuesto de litio.

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



Se cree que el acetato de litio proporciona un control mejorado de la concentración de yoduro de hidrógeno con respecto a otros acetatos, tales como acetato de metilo, presentes en el medio de reacción. Sin quedar ligados a teoría alguna, el acetato de litio es una base conjugada de ácido acético y, por tanto, es reactivo frente al yoduro de hidrógeno a través de una reacción ácido-base. Se cree que esta propiedad da como resultado un equilibrio de la reacción (I) que favorece los productos de reacción por encima de los producidos por el equilibrio correspondiente de acetato de metilo y yoduro de hidrógeno. Este equilibrio mejorado se ve favorecido por concentraciones de agua de menos del 4,1 % en peso en el medio de reacción. Además, la volatilidad relativamente baja del acetato de litio en comparación con el acetato de metilo permite que el acetato de litio permanezca en el medio de reacción, excepto por las pérdidas de volatilidad y cantidades pequeñas de arrastre en el producto en bruto de vapor. Por el contrario, la volatilidad relativamente alta del acetato de metilo permite que el material se destile en el tren de purificación, lo que hace que el acetato de metilo sea más difícil de controlar. El acetato de litio es mucho más fácil de mantener y controlar en el proceso a concentraciones bajas uniformes de yoduro de hidrógeno. En consecuencia, puede emplearse una cantidad relativamente pequeña de acetato de litio con respecto a la cantidad de acetato de metilo necesaria para controlar las concentraciones de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción. Se ha descubierto adicionalmente que el acetato de litio es al menos tres veces más eficaz que el acetato de metilo para promover la adición oxidativa de yoduro de

metilo al complejo de rodio [I].

En realizaciones, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene superior o igual al 0,3 % en peso o superior o igual al 0,35 % en peso, o superior o igual al 0,4 % en peso, o superior o igual al 0,45 % en peso, o superior o igual al 0,5 % en peso, y/o en realizaciones, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene inferior o igual al 0,7 % en peso o inferior o igual al 0,65 % en peso, o inferior o igual al 0,6 % en peso, o inferior o igual al 0,55 % en peso, cuando se determina de acuerdo con la valoración con ácido perclórico a un punto final potenciométrico.

Se ha descubierto que un exceso de acetato de litio en el medio de reacción puede afectar negativamente a los otros compuestos en el medio de reacción, lo que conduce a una disminución de la productividad. Por el contrario, se ha descubierto que una concentración de acetato de litio en el medio de reacción por debajo de aproximadamente el 0,3 % en peso da como resultado una falta de control sobre las concentraciones de yoduro de hidrógeno dentro del medio de reacción.

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

Una serie de experimentos realizados para demostrar el efecto promocional del acetato de litio en el reactor de carbonilación y para determinar el efecto del acetato de litio sobre la adición oxidativa de yoduro de metilo al complejo de rodio, $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ confirmó el efecto promocional del acetato de litio sobre las velocidades de reacción. Se observó un aumento lineal de las velocidades de reacción correlacionado con el aumento de las concentraciones de acetato de litio. Esta correlación era indicativa de los efectos promocionales de primer orden de la reacción entre el yoduro de metilo y el $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$. Estos experimentos demostraron adicionalmente una intersección distinta de cero, lo que confirma que no se requiere acetato de litio para que se produzca la reacción MeI-Rh (I), pero el acetato de litio produce un efecto promocional considerable incluso a concentraciones bajas.

En realizaciones, el proceso puede comprender adicionalmente mantener una concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético a 10 ppmp o menos sin retirar directamente el acetato de butilo del producto de ácido acético. En realizaciones, la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético final puede mantenerse por debajo de 10 ppm retirando acetaldehído del medio de reacción, por ejemplo, retirando acetaldehído de una corriente derivada del medio de reacción, y/o controlando la temperatura de reacción y/o la presión parcial de hidrógeno, y/o la concentración de catalizador de metal en el medio de reacción. En realizaciones, la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético final se mantiene controlando una o más de entre la temperatura de reacción de carbonilación de 150 °C a 250 °C, la presión parcial de hidrógeno en el reactor de carbonilación de 0,03 a 0,20 MPa (de 0,3 a 2 atm), la concentración de catalizador de metal de rodio en el medio de reacción de 100 a 3000 ppmp, basada en el peso total del medio de reacción, y/o la concentración de acetaldehído en el medio de reacción a 1500 ppm o menos.

En realizaciones, el producto de ácido acético formado de acuerdo con realizaciones del proceso que se desvela en el presente documento tiene una concentración de acetato de butilo inferior o igual a 10 ppmp, o inferior o igual a 9 ppmp, o inferior o igual a 8 ppmp, o inferior o igual a 6 ppmp, o inferior o igual a 2 ppmp, basada en el peso total del producto de ácido acético. En realizaciones, el producto de ácido acético está sustancialmente libre de acetato de butilo, es decir, una concentración de acetato de butilo inferior a 0,05 ppmp o no es detectable por medios de detección conocidos en la técnica. En realizaciones, el producto de ácido acético también puede tener una concentración de ácido propiónico de menos de 250 ppmp o menos de 225 ppm, o menos de 200 ppmp.

En realizaciones, la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético puede controlarse mediante el control de la concentración de acetaldehído en el medio de reacción. Aunque sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que el acetato de butilo es un subproducto provocado por la condensación aldólica de acetaldehído. El solicitante ha descubierto que manteniendo la concentración de acetaldehído en el medio de reacción a menos de 1500 ppmp, la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético final puede controlarse por debajo de 10 ppmp. En realizaciones, la concentración de acetaldehído en el medio de reacción se mantiene inferior o igual a 1500 ppmp o inferior o igual a 900 ppmp, o inferior o igual a 500 ppmp, o inferior o igual a 400 ppmp, basada en el peso total del medio de reacción.

En realizaciones, la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético puede controlarse mediante el control de la temperatura de reacción del reactor de carbonilación a una temperatura superior o igual a 150 °C o 180 °C e inferior o igual a 250 °C o 225 °C; y/o la presión parcial de hidrógeno en el reactor de carbonilación puede controlarse a más de o igual a 0,03 MPa (0,3 atm), o 0,035 MPa (0,35 atm), o 0,04 MPa (0,4 atm), o 0,051 MPa (0,5 atm), y menos de o igual a 0,2 MPa (2 atm), o 0,15 MPa (1,5 atm), o 0,10 MPa (1 atm).

Aunque la presión parcial de hidrógeno relativamente alta da como resultado velocidades de reacción mejoradas, selectividad, actividad de catalizador mejorada y temperaturas reducidas, el solicitante ha descubierto que a medida que aumenta la presión parcial de hidrógeno, también aumenta la producción de impurezas, incluyendo acetato de

butilo.

En realizaciones, la presión parcial de hidrógeno puede controlarse modificando la cantidad de hidrógeno presente en la fuente de monóxido de carbono y/o aumentando o disminuyendo los flujos de ventilación del reactor para obtener la presión parcial de hidrógeno deseada dentro del reactor de carbonilación.

Se realizó una serie de experimentos para demostrar el efecto de la presión parcial de hidrógeno y la concentración de acetaldehído en el medio de reacción sobre la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético final. Estos experimentos confirmaron una correlación entre las concentraciones de acetato de butilo reducidas en el producto de ácido acético final y las concentraciones de acetaldehído relativamente bajas en el medio de reacción y/o presiones parciales de hidrógeno relativamente bajas en el reactor de carbonilación. Los experimentos en los que la concentración de acetaldehído en el reactor se mantuvo por debajo de 1500 ppm y la presión parcial de hidrógeno del reactor se mantuvo por debajo de 0,061 MPa (0,6 atm) dieron como resultado niveles de acetato de butilo por debajo de 10 ppmp en el producto de ácido acético final. Otros experimentos demostraron una concentración de acetaldehído en el reactor por debajo de 1500 ppmp y una presión parcial de hidrógeno del reactor de 0,047 MPa (0,46 atm) dieron como resultado una concentración de acetato de butilo de menos de 8 ppmp en el producto de ácido acético final. Condiciones similares en las que la presión parcial de hidrógeno era de 0,03 MPa (0,30 atm) dieron como resultado niveles de acetato de butilo por debajo de 6 ppmp, y presiones parciales de hidrógeno de 0,061 MPa (0,60 atm) dieron como resultado concentraciones de acetato de butilo por debajo de 0,2 ppmp en el producto de ácido acético final. Sin embargo, experimentos comparativos en los que la presión parcial de hidrógeno fue de 0,4 y 0,3 respectivamente, pero en ausencia de un sistema de retirada de aldehído de manera que las concentraciones de acetaldehído en el reactor superasen los 1500 ppmp, dieron como resultado un producto de ácido acético final que tenía niveles de acetato de butilo de 13 ppmp y 16 ppmp respectivamente.

El solicitante ha descubierto adicionalmente que la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético final puede verse afectada por la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético. En consecuencia, mediante el control de la concentración de acetato de butilo en el producto de ácido acético final a 10 ppmp o menos, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético final puede controlarse a menos de 250 ppmp, o menos de 225 ppmp, o menos de 200 ppmp. Análogamente, controlando el contenido de etanol en la alimentación del reactor, que puede estar presente como una impureza en la fuente de metanol, también pueden controlarse las concentraciones de ácido propiónico y acetato de butilo en el producto de ácido acético final. En realizaciones, la concentración de etanol en la alimentación de metanol al reactor de carbonilación se controla a menos de o igual a 150 ppmp. En realizaciones, si está presente, la concentración de etanol en la alimentación de metanol al reactor es inferior o igual a 100 ppmp, o 50 ppmp, o 25 ppmp.

El solicitante ha descubierto adicionalmente que la formación de yoduro de etilo puede verse afectada por numerosas variables, incluyendo la concentración de acetaldehído, acetato de etilo, acetato de metilo y yoduro de metilo en el medio de reacción. Adicionalmente, se ha descubierto que el contenido de etanol en la fuente de metanol, la presión parcial de hidrógeno y el contenido de hidrógeno en la fuente de monóxido de carbono afectan a la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción y, por consiguiente, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético final.

En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla para que sea inferior o igual a 750 ppmp, o inferior o igual a 650 ppmp, o inferior o igual a 550 ppmp, o inferior o igual a 450 ppmp, o inferior o igual a 350 ppmp. En realizaciones alternativas, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla para que sea superior o igual a 1 ppmp, o 5 ppmp, o 10 ppmp, o 20 ppmp, o 25 ppmp, e inferior o igual a 650 ppmp, o 550 ppmp, o 450 ppmp, o 350 ppmp.

En realizaciones, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede mantenerse adicionalmente por debajo de 250 ppmp manteniendo la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción inferior o igual a 750 ppmp sin retirar el ácido propiónico del producto de ácido acético.

En realizaciones, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción y la de ácido propiónico en el producto de ácido acético pueden estar presentes en una relación de peso de 3:1 a 1:2, o de 5:2 a 1:2, o de 2:1 a 1:2. En realizaciones, la concentración de acetaldehído:yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene a una relación de peso de 2:1 a 20:1, o de 15:1 a 2:1, o de 9:1 a 2:1.

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

Una serie de experimentos realizados para determinar el efecto del acetaldehído y otras condiciones de reacción sobre la formación de yoduro de etilo indicó una relación entre la concentración de acetaldehído y la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción, así como relaciones entre la concentración del reactor de yoduro de etilo y la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético final. En general, una concentración de yoduro de etilo de menos de 750 ppmp y una concentración de acetaldehído de menos de 1500 ppmp en el medio de reacción

dio como resultado concentraciones de ácido propiónico de menos de 250 ppmp en el producto de ácido acético.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir ácido acético que comprende:

5 carbonilar al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, dimetil éter, acetato de metilo y mezclas de los mismos, en presencia de agua del 0,1 al 14 % en peso, un catalizador de metal, yoduro de metilo y sal de yoduro para formar un medio de reacción en un reactor;
 10 separar el medio de reacción en un líquido reciclado y una corriente de producto de vapor que incluye ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua;
 15 condensar una primera porción de la corriente de producto de vapor para formar una corriente de líquido;
 alimentar una segunda porción de la corriente de producto de vapor a una primera columna;
 alimentar al menos una porción de la corriente de líquido a la primera columna; y
 extraer una corriente lateral procedente de la primera columna que comprende un producto de ácido acético;
 en el que la corriente de líquido se alimenta a la primera columna por encima de la alimentación de la segunda
 20 porción de la corriente de producto de vapor y en el que la corriente de líquido se alimenta a la primera columna
 por debajo del punto en el que la corriente lateral que comprende el producto de ácido acético se extrae de la
 primera columna.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que del 1 al 50 % en peso de la corriente de producto de vapor se condensa para formar la corriente de líquido, y en el que del 50 al 99 % en peso de la corriente de producto de vapor se alimenta a la primera columna.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos el 10 % en peso de la corriente de líquido se alimenta a la primera columna.

4. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
 alimentar la corriente lateral que comprende el producto de ácido acético a una segunda columna para obtener un producto purificado de ácido acético.

5. El proceso de la reivindicación 4, en el que al menos una porción de la corriente de líquido se introduce en la segunda columna.

6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción se realiza mientras se mantiene el medio de reacción a concentraciones de sal de yoduro del 1 al 25 % en peso, yoduro de metilo del 1 a 25 % en peso, acetato de metilo del 0,5 al 30 % en peso y agua del 0,1 al 14 % en peso.

7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el reactor comprende adicionalmente una unidad de enfriamiento.

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de líquido comprende ácido acético del 65 al 95 % en peso.

9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de líquido se enriquece en ácido acético en comparación con la segunda porción de la corriente de producto de vapor.

10. El proceso de la reivindicación 1, en el que
 45 la etapa de separar el medio de reacción en el líquido reciclado y la corriente de producto de vapor se realiza en un recipiente de vaporización instantánea que tiene una sección de lavado superior, y el proceso comprende adicionalmente
 condensar una primera porción de la corriente de producto de vapor para formar una corriente de producto líquido;
 alimentar una segunda porción de la corriente de producto de vapor a una primera columna;
 50 extraer una corriente lateral que comprende un producto de ácido acético procedente de la primera columna;
 alimentar la corriente lateral a una segunda columna;
 alimentar al menos una porción de la corriente de producto líquido a la segunda columna; y obtener un producto purificado de ácido acético procedente de la segunda columna.

11. El proceso de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente dirigir una corriente de la parte inferior procedente de la primera columna, una corriente de la parte inferior procedente de la segunda columna, una corriente de producto de cabeza procedente de la segunda columna, o una combinación de las mismas, en la sección de torre de lavado superior en una cantidad suficiente para retirar al menos una porción del catalizador arrastrado en la corriente de producto de vapor.

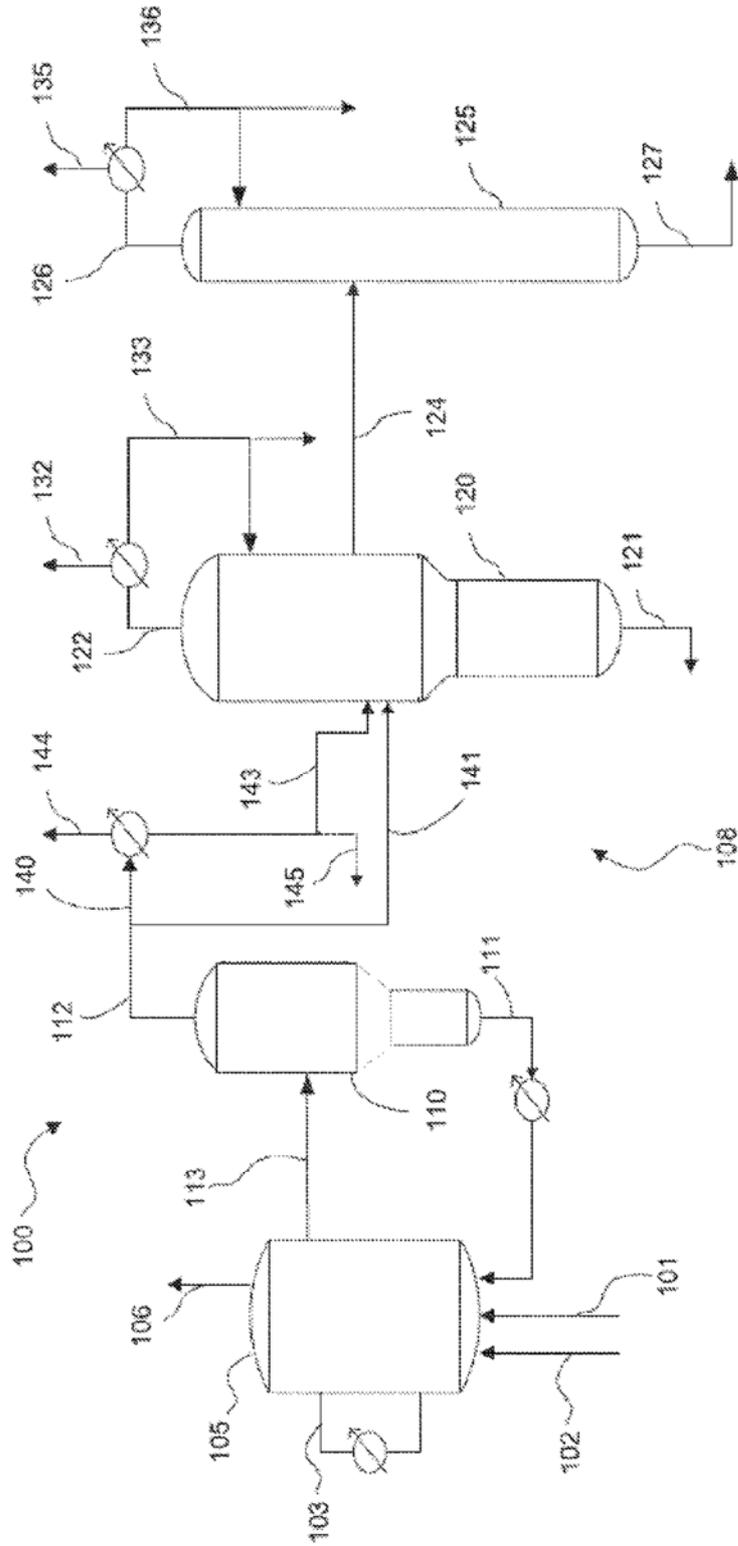


FIG. 1

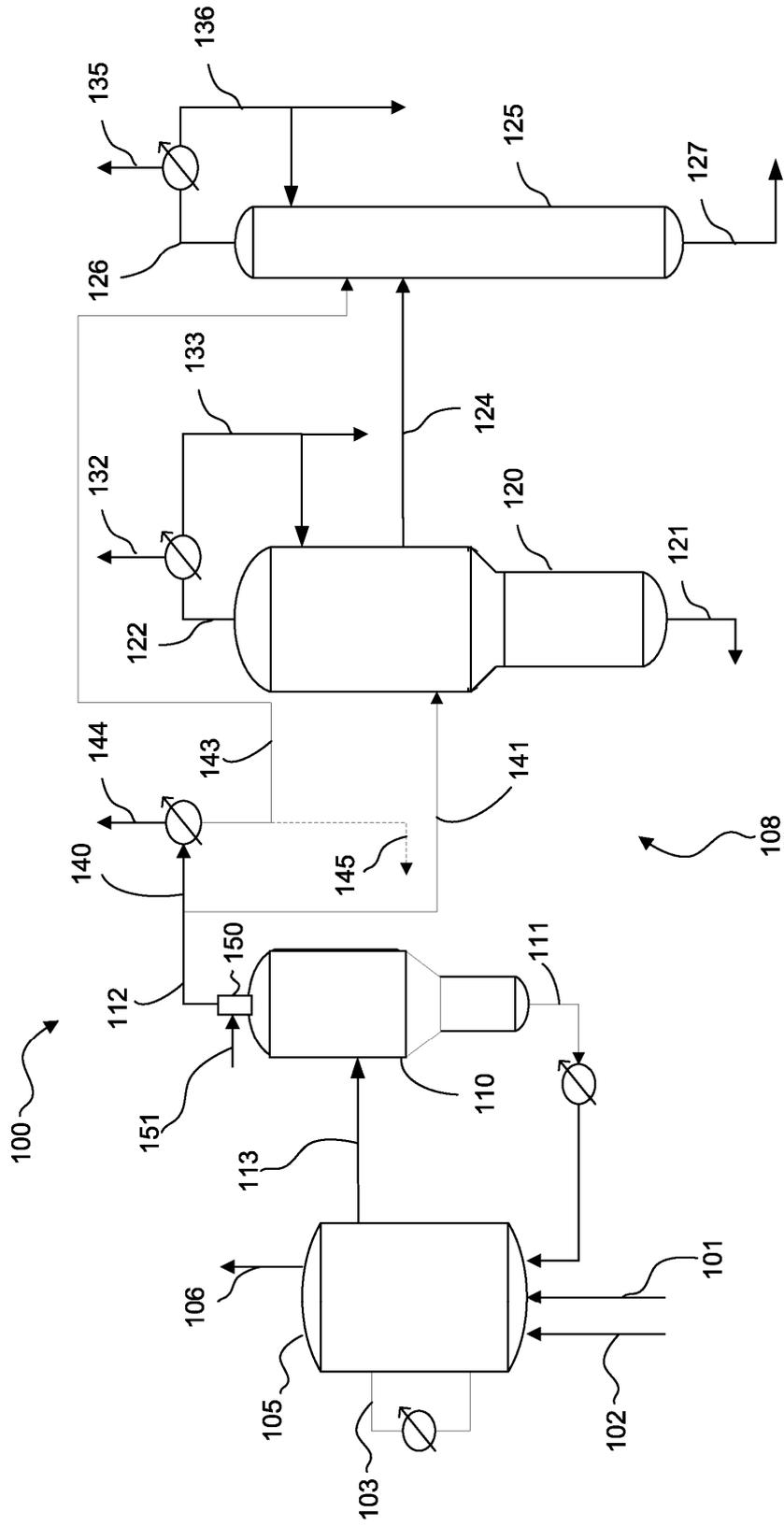


FIG. 2