

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 850**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2017 PCT/JP2017/019578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2018 WO18173307**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2017 E 17739175 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3398930**

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

30 Prioridad:

22.03.2017 JP 2017056300

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

21.05.2020

73 Titular/es:

**DAICEL CORPORATION (100.0%)
3-1, Ofuka-cho Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-0011, JP**

72 Inventor/es:

SHIMIZU, MASAHIKO

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 761 850 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

Método para producir ácido acético

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir ácido acético. La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente japonesa n.º 2017-056300, presentada en Japón el 22 de marzo de 2017.

Técnica anterior

10 Un procedimiento de carbonilación de un método de metanol (un procedimiento de producción de ácido acético de un método de metanol) se conoce como un método industrial para producir ácido acético. En este procedimiento, por ejemplo, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un catalizador en un recipiente de reacción para producir ácido acético. La mezcla de reacción se evapora en un evaporador, y la fase de vapor se purifica en una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo y posteriormente en una columna de deshidratación de manera que se prepara el ácido acético del producto. Alternativamente, el ácido acético del producto se prepara por medio de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más alto posterior a la columna de deshidratación, y además, una columna del producto.

15 En dicho procedimiento para producir ácido acético el acetaldehído formado a través de la reducción de yoduro de metilo se cambia a crotonaldehído a través de una condensación de aldol para deteriorar un valor de prueba de permanganato de potasio (tiempo de permanganato) del ácido acético del producto. Además, el crotonaldehído se cambia a 2-etil crotonaldehído a través de una condensación de aldol con acetaldehído, y 2-etil crotonaldehído también deteriora un valor de prueba de permanganato de potasio del ácido acético del producto. Sin embargo, el grado de deterioro de un valor de prueba del permanganato de potasio por unidad de masa por medio del crotonaldehído es más severo que el mismo 2-etil crotonaldehído, y el deterioro en la calidad se vuelve más importante, cuando el crotonaldehído se contenía en un ácido acético del producto.

Para reducir el crotonaldehído o 2-etil crotonaldehído, ha habido hasta ahora dos grupos principales de métodos industrialmente aplicados, a saber:

- 25 (i) un método para suprimir la formación de crotonaldehído en un sistema de reacción por medio de separación y eliminación de acetaldehído producido de manera secundaria en un sistema de reacción a partir de yoduro de metilo en una etapa de purificación para disminuir el acetaldehído en un yoduro de metilo reciclado al sistema de reacción; y
- 30 (ii) un método por medio del cual el crotonaldehído contenido en el ácido acético en bruto obtenido en el transcurso de una etapa de purificación se descompone directamente por oxidación con ozono (documentos de patente 1 y 2). Sin embargo, un aparato de separación y eliminación para el acetaldehído y un aparato de ozonación son ambos costosos. La mejora de un valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto se ha basado hasta ahora completamente en los métodos, que conducen al aumento en los costes del aparato.

35 Mientras tanto, se ha sabido que los alcanos se forman como impurezas en un procedimiento de producción de ácido acético de un método de metanol. Los alcanos tienen un número de carbono de no menos de 3 y son impurezas con un punto de ebullición más alto que el del yoduro de metilo o acetato de metilo. Son hidrocarburos principalmente saturados o insaturados, u ocasionalmente contienen un átomo de oxígeno o un átomo de yodo en la molécula. La patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 04-295445 describe una tecnología, por medio de la cual para la eliminación de los alcanos una fase orgánica del condensado superior de la columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se destila en una columna de destilación (columna de eliminación de alcano) para reciclar el líquido destilado superior de la columna que contiene yoduro de metilo, acetato de metilo y una impureza de carbonilo a un reactor, o alimentar el mismo a una columna de eliminación de acetaldehído y se añade agua a la fracción inferior de la parte inferior de la columna que contiene alcanos, agua y ácido acético para extracción para reciclar la fase acuosa que contiene ácido acético a un reactor y para desechar la fase orgánica que contiene alcanos. Sin embargo, la bibliografía no da a conocer ni sugiere cómo mejorar un valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto.

Lista de referenciasBibliografía de patentes

50 Documento de patente 1: Patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 07-25813

Documento de patente 2: Publicación nacional de la solicitud de patente internacional n.º 2001-508405

Documento de patente 3: Patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 04-295445

El documento WO 2014/097867 A1 da a conocer un procedimiento para producir ácido acético con alta pureza

mientras se elimina acetaldehído de manera eficiente a partir de una corriente del proceso.

Sumario de la invención

Problema técnico

5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método que pueda producir de manera industrial y eficiente ácido acético con buen valor de prueba de permanganato de potasio sin un coste elevado.

Solución al problema

10 Con el fin de lograr el objeto, los presentes inventores han realizado estudios diligentes para descubrir que la concentración de crotonaldehído en la fracción inferior de una torre de deshidratación puede reducirse y el valor de prueba del permanganato de potasio de la fracción inferior puede mejorarse significativamente al ajustar la razón de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo a un valor de no menos que un valor específico, así como proporcionar una columna de destilación (columna de eliminación de crotonaldehído) para tratar una fase orgánica del condensado superior de columna de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, y especificar las condiciones de operación de la columna de eliminación del crotonaldehído en un procedimiento de carbonilación de un método de metanol. De manera más precisa, ya que el punto de ebullición del crotonaldehído (104°C) es más bajo que el punto de ebullición de ácido acético (117°C), cuando la razón de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se aumenta, el crotonaldehído se concentra en la parte superior de columna de la columna de destilación. Cuando el crotonaldehído concentrado se recicla a un recipiente de reacción, el mismo reacciona con acetaldehído en el recipiente de reacción para formar 2-etil crotonaldehído. Además, el crotonaldehído reacciona con hidrógeno en el recipiente de reacción para formar butanol, que reacciona con ácido acético para formar acetato de butilo. La influencia de 2-etil crotonaldehído en un valor de prueba de permanganato de potasio es débil en comparación con el crotonaldehído, y el butanol y acetato de butanol no afectan en absoluto a un valor de prueba del permanganato de potasio y son inofensivos. Por lo tanto, la calidad del ácido acético tiende a mejorar. Mientras tanto, ya que los puntos de ebullición de 2-etil crotonaldehído y acetato de butilo son de 137°C y 126°C, respectivamente, que son más altos que el punto de ebullición del ácido acético (117°C), cuando la razón de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se aumenta, las concentraciones superiores de la columna de estos componentes se reducen más, y pueden reciclarse desde la parte inferior de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo hasta un sistema de reacción para ser concentrados ahí, o pueden enviarse parcialmente a la siguiente etapa desde un corte lateral a una posición más alta que una posición de alimentación de una mezcla de carga, o contenerse en ácido acético del producto. Mientras tanto, el yoduro de metilo útil y crotonaldehído innecesario pueden separarse de manera eficiente al realizar un tratamiento de destilación en el condensado superior de la columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, en donde el crotonaldehído se concentra, por separado de un tratamiento de eliminación del acetaldehído. Específicamente, por ejemplo, cuando una fase orgánica del condensado superior de la columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se somete a un tratamiento de destilación, el yoduro de metilo puede obtenerse junto con acetato de metilo como un líquido destilado superior de la columna. El mismo puede reciclarse a un decantador que almacena el condensado superior de la columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, o a un recipiente de reacción. Además, el crotonaldehído puede obtenerse como la fracción inferior de columna de la parte inferior de la columna junto con otras impurezas de punto de ebullición alto (tales como 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo y alcanos), y ácido acético. La fracción inferior se elimina del sistema y se desecha. El agua puede concentrarse en la parte superior de la columna o extraerse de la parte inferior de la columna. A este respecto, una columna de eliminación de alcano hasta ahora conocida puede utilizarse como una columna de eliminación de crotonaldehído. Una columna de eliminación de alcano puede operarse de manera continua en algunos casos, pero también puede operarse por lotes en un caso en el que la velocidad de formación de los alcanos es lenta. En el caso de una operación por lotes el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto se deteriora, y por lo tanto se requiere mantener la calidad del producto por un tratamiento de eliminación de acetaldehído, ozonación, un cambio en una condición de operación o similar. Existe también una pequeña cantidad de 2-etil crotonaldehído en la parte superior de columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, que puede descargarse del sistema por las operaciones anteriores de igual manera que el crotonaldehído, de manera que puede mejorarse el valor de prueba del permanganato de potasio. Sin embargo, el efecto se limita, porque el 2-etil crotonaldehído con un punto de ebullición alto se concentra difícilmente en la parte superior de columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo. A este respecto, principalmente una fase orgánica del condensado superior de la columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se alimenta a una columna de eliminación de crotonaldehído, pero además de la misma, o en lugar de la misma, también una fase acuosa del condensado superior de columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo puede alimentarse a la columna de eliminación del crotonaldehído. Dado que, tal como se describió anteriormente, el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto puede mejorarse fácilmente, pueden trazarse la omisión o reducción de tamaño de un aparato de eliminación de acetaldehído, o un aparato de ozonación, y reducción de un vapor y costes de electricidad. La presente invención se ha completado basándose en dichos descubrimientos así como investigaciones adicionales.

60

En concreto, la presente invención proporciona un método para producir ácido acético, que comprende:

una etapa de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema de catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo, así como ácido acético, acetato de metilo y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;

5 una etapa de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;

una etapa de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior (*overhead stream*) rica en al menos un componente con punto de ebullición más bajo seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído, y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético, y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;

10

una primera etapa de reciclado de la corriente superior de reciclar al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica a un recipiente de reacción; y

15 una etapa de eliminación del crotonaldehído de separar y eliminar crotonaldehído tratando al menos otra porción de la fase acuosa y/o fase orgánica por medio de una columna de destilación;

en el que con respecto a una razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo a la primera columna de destilación, una razón de reflujo de la fase acuosa no es de menos de 2, cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo, una razón de reflujo de la fase orgánica no es de menos de 1, y cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica se someten a reflujo, una razón de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica no es de menos de 1,5; y en la etapa de eliminación de crotonaldehído la columna de destilación se opera de manera que al menos una de las siguientes condiciones (i) a (iii) se satisfaga:

20

(i) la razón de reflujo de la columna de destilación no es de menos de 0,01;

(ii) una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en un líquido destilado de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) es de menos de 1; y

25

(iii) una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una fracción inferior de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) es de más de 1.

El método para producir ácido acético puede además comprender una etapa de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por una segunda columna de destilación en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético. En este caso, la razón de reflujo de la segunda columna de destilación preferiblemente no es de menos de 0,3. En la segunda corriente de ácido acético, la concentración de crotonaldehído puede no ser más de 0,98 ppm en masa, y/o la concentración de 2-etil crotonaldehído puede no ser más de 1,0 ppm en masa, y/o la concentración de acetato de butilo puede no ser más de 15 ppm en masa. Además, el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético es preferiblemente más de 50 minutos.

30

35

El sistema de catalizador puede además contener un yoduro iónico.

El método para producir ácido acético puede además comprender una etapa de separación y eliminación de acetaldehído de separar y eliminar acetaldehído al destilar al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior. En este caso, al menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica puede reciclarse al recipiente de reacción.

40

En la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación, la concentración de crotonaldehído puede ser de 0 a 5,0 ppm en masa, y/o la concentración de 2-etil crotonaldehído puede ser de 0 a 3,0 ppm en masa y/o la concentración de acetato de butilo puede ser de 0,1 a 13,0 ppm en masa.

45

En la primera corriente de ácido acético, la concentración de crotonaldehído puede no ser más de 1,3 ppm en masa, y/o la concentración de 2-etil crotonaldehído puede no ser más de 1,0 ppm en masa, y/o la concentración de acetato de butilo puede no ser más de 15 ppm en masa.

La concentración de crotonaldehído en una mezcla de carga de la columna de destilación en la etapa de eliminación de crotonaldehído es, por ejemplo, de 0,01 a 50 ppm en masa.

50

En la etapa de eliminación del crotonaldehído la columna de destilación se opera preferiblemente de manera que se satisfagan todas las condiciones (i) a (iii).

La destilación puede realizarse por un procedimiento discontinuo en la etapa de eliminación del crotonaldehído.

El rendimiento de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído es, por ejemplo, de 0,0001 a 50 partes en masa con respecto a una cantidad de la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación de 100 partes en masa.

5 Efectos ventajosos de la invención

Dado que el crotonaldehído puede eliminarse de manera eficiente según la presente invención al ajustar la razón de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo a un valor de no menos de un valor específico, y al utilizar una etapa de eliminación del crotonaldehído, puede producirse de manera eficiente ácido acético de alta calidad con valor de prueba de permanganato de potasio satisfactorio (a continuación en el presente documento también denominado "tiempo de permanganato" o "tiempo de camaleón") en una escala industrial sin instalar un aparato de eliminación de acetaldehído a gran escala o un aparato de ozonación.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo de la producción de ácido acético que muestra una realización de la presente invención.

15 La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo de un sistema de separación y eliminación del acetaldehído.

La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que muestra otro ejemplo del sistema de separación y eliminación del acetaldehído.

20 La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de separación y eliminación del acetaldehído.

La figura 5 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de separación y eliminación del acetaldehído.

Descripción de las realizaciones

25 Un método para producir ácido acético según la presente invención comprende una etapa de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema de catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo, así como ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético; una etapa de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador; una etapa de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en al menos un componente con punto de ebullición más bajo seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído, y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético, y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica; una primera etapa de reciclado de corriente superior de reciclar al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica a un recipiente de reacción; y una etapa de eliminación de crotonaldehído de separar y eliminar crotonaldehído al tratar al menos otra porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica por una columna de destilación; y con respecto a una razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo a la primera columna de destilación, una razón de reflujo de la fase acuosa no es de menos de 2, cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo, una razón de reflujo de la fase orgánica no es de menos de 1, y cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica se someten a reflujo, una razón de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica no es de menos de 1,5; y en la etapa de eliminación del crotonaldehído la columna de destilación (columna de eliminación del crotonaldehído) se opera de manera que al menos una de las siguientes condiciones (i) a (iii) se satisfaga:

(i) la razón de reflujo de la columna de destilación no es de menos de 0,01;

45 (ii) una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en un líquido destilado de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (líquido de alimentación) (anterior/posterior) es de menos de 1; y

(iii) una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una fracción inferior de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (líquido de alimentación) (anterior/posterior) es de más de 1.

50 Según la presente invención, la razón de reflujo de la primera columna de destilación se aumenta para concentrar crotonaldehído en la parte superior de la columna, y al menos una porción de una fase acuosa y/o una fase orgánica de un condensado superior de la columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, en donde el crotonaldehído se concentra, se recicla a un recipiente de reacción. Dado que el crotonaldehído se concentra en la parte superior de la columna, la concentración de crotonaldehído en la primera

corriente de ácido acético disminuye y como resultado el ácido acético del producto que tiene un buen valor de prueba del permanganato de potasio, puede obtenerse. Además, ya que el crotonaldehído reciclado a un recipiente de reacción se transforma en 2-etil crotonaldehído que tiene una influencia más débil en un valor de prueba de permanganato de potasio o acetato de butilo que no tiene absolutamente influencia alguna en el mismo debido a las reacciones de crotonaldehído + acetaldehído → 2-etil crotonaldehído, crotonaldehído + hidrógeno → alcohol butílico, alcohol butílico + ácido acético → acetato de butilo, la calidad del ácido acético del producto puede mejorarse. Además, al tratar en una columna de eliminación de crotonaldehído al menos otra porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica del condensado superior de la columna de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, en donde se concentra el crotonaldehído, según la presente invención, ya que el punto de ebullición del crotonaldehído es tan alto como 104°C, puede extraerse y descargarse del sistema como un compuesto con punto de ebullición alto en un lado de la fracción inferior junto con ácido acético o alcanos, de manera que el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto puede mejorarse más. Dado que el condensado superior de la columna de la columna de eliminación del crotonaldehído contiene un componente útil (tal como yoduro de metilo y acetato de metilo) puede reciclarse a un decantador que almacena el condensado superior de la columna de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo o un recipiente de reacción.

Con respecto a la razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo a la primera columna de destilación, la razón de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) no es de menos de 2, preferiblemente de no menos de 3, más preferiblemente de no menos de 5, aun más preferiblemente de no menos de 8 y en particular, preferiblemente de no menos de 12. Cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo a la primera columna de destilación, la razón de reflujo de la fase orgánica (cantidad de la fase orgánica sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase orgánica) no es de menos de 1, preferiblemente de no menos de 1,5, más preferiblemente de no menos de 2, aun más preferiblemente de no menos de 4, y en particular, preferiblemente de no menos de 5. Además, cuando tanto la fase acuosa como la orgánica se someten a reflujo en la primera columna de destilación, la razón de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica (cantidad total de la fase acuosa y la fase orgánica sometidas a reflujo/cantidad total del destilado de la fase acuosa y la fase orgánica) no es de menos de 1,5, preferiblemente de no menos de 2,3, más preferiblemente de no menos de 3,5, aun más preferiblemente de no menos de 6, y en particular, preferiblemente de no menos de 8,5. Además, cuando la fase acuosa se somete a reflujo a la primera columna de destilación, la razón de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) es preferiblemente de no menos de 2, más preferiblemente de no menos de 3, aun más preferiblemente de no menos de 5, en particular, preferiblemente de no menos de 8 y especialmente de no menos de 12. En cualquiera de los casos, el límite superior de la razón de reflujo de la primera columna de destilación puede ser, por ejemplo, 3000 (particularmente 1000) o puede ser 100 (particularmente 30).

En (i) anterior, la razón de reflujo de la columna de eliminación de crotonaldehído preferiblemente no es de menos de 0,05, más preferiblemente de no menos de 0,5, aun más preferiblemente de no menos de 5, y en particular, preferiblemente de no menos de 20 (por ejemplo, de no menos de 30). El límite superior de la razón de reflujo de la columna de eliminación de crotonaldehído es, por ejemplo, 1000. En (ii) anterior, la razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en un líquido destilado de la columna de eliminación de crotonaldehído con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) es preferiblemente de no más de 0,95, más preferiblemente no más de 0,80, aun más preferiblemente no más de 0,70, y en particular, preferiblemente no más de 0,60 (por ejemplo, no más de 0,50, especialmente no más de 0,30, y entre otras no más de 0,20). En (iii) anterior, la razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una fracción inferior de la columna de eliminación del crotonaldehído con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) preferiblemente no es de menos de 1,2, más preferiblemente de no menos de 1,5, aun más preferiblemente de no menos de 2,0, en particular, preferiblemente de no menos de 3,0 (por ejemplo, de no menos de 4,0, y especialmente de no menos de 5,0), y entre otras de no menos de 10 (por ejemplo, de no menos de 20). Cuando la columna de eliminación del crotonaldehído se opera de manera que al menos una de las condiciones anteriores (i) a (iii) se satisfaga, el crotonaldehído se concentra en la parte inferior de la columna y puede descargarse como una fracción inferior junto con ácido acético y otras impurezas con punto de ebullición alto tal como un alcano fuera del sistema.

El método para producir ácido acético puede comprender una etapa de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético mediante una segunda columna de destilación en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético. A través de la deshidratación de la primera corriente de ácido acético en la segunda columna de destilación, se obtiene una segunda corriente de ácido acético con un bajo contenido de agua como una fracción inferior o un líquido de corte lateral desde la parte inferior de la columna o un sitio intermedio de la columna. La segunda corriente de ácido acético puede usarse como ácido acético del producto tal cual o, si es necesario, después de purificación adicional.

La razón de reflujo de la segunda columna de destilación es por ejemplo, de no menos de 0,3, preferiblemente de no menos de 1,0, más preferiblemente de no menos de 5,0, y aun más preferiblemente de no menos de 10 (por ejemplo, de no menos de 12). El límite superior de la razón de reflujo de la segunda columna de destilación es, por

ejemplo, 3000 (o 1000), o en el orden de 200 (o 100). Al aumentar la razón de reflujo de la segunda columna de destilación a de no menos de 0,3, la pureza y el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético pueden mejorarse.

5 La concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 0,98 ppm en masa, preferiblemente no más de 0,80 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa, y aun más preferiblemente no más de 0,30 ppm en masa. Cuando la concentración del crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético se ajusta a no más de 0,98 ppm en masa, la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético puede reducirse de manera significativa, y al mismo tiempo el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse de manera considerable. El límite inferior de la concentración del crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético puede ser de 0 ppm en masa, pero también, por ejemplo de 0,01 ppm en masa (o de 0,10 ppm en masa).

15 La concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 1,00 ppm en masa, preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,30 ppm en masa, y aun más preferiblemente no más de 0,20 ppm en masa. Cuando la concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético se ajusta a no más de 1,0 ppm en masa, el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse. El límite inferior de la concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o de 0,01 ppm en masa (por ejemplo, de 0,10 ppm en masa).

20 La concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 15 ppm en masa, preferiblemente no más de 10 ppm en masa, más preferiblemente no más de 8 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 5 ppm en masa (por ejemplo, no más de 3 ppm en masa). Cuando la concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético se ajusta a no más de 15 ppm en masa, la pureza de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse. El límite inferior de la concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o de 0,1 ppm en masa (por ejemplo, de 0,3 ppm en masa o de 1,0 ppm en masa).

El valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético es preferiblemente de más de 50 minutos, más preferiblemente de no menos de 60 minutos, aun más preferiblemente de no menos de 100 minutos, y en particular, preferiblemente de no menos de 120 minutos (por ejemplo, de no menos de 180 minutos, especialmente de no menos de 240 minutos, y entre otros de no menos de 360 minutos).

30 El sistema de catalizador puede además contener un yoduro iónico. Un yoduro iónico actúa como cocatalizador.

35 El método para producir ácido acético puede además comprender una etapa de separación y eliminación de acetaldehído de separar y eliminar acetaldehído al destilar al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior. En este caso, al menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica puede reciclarse a un recipiente de reacción. A través de la instalación de una etapa de separación y eliminación del acetaldehído, el acetaldehído formado en un sistema de reacción puede separarse y eliminarse de manera eficiente. Además, al reciclar el líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído a un recipiente de reacción, yoduro de metilo etc., que son útiles, pueden usarse de manera efectiva.

40 La concentración de crotonaldehído en la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación es, por ejemplo, de 0 a 5,0 ppm en masa (por ejemplo, de 0,01 a 4,0 ppm en masa), preferiblemente de 0,1 a 3,0 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,2 a 2,0 ppm en masa. La concentración de 2-etil crotonaldehído en la corriente de vapor es, por ejemplo, de 0 a 3,0 ppm en masa (por ejemplo, de 0,01 a 2,5 ppm en masa), preferiblemente de 0,02 a 2,0 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,03 a 0,8 ppm en masa. La concentración de acetato de butilo en la corriente de vapor es, por ejemplo, de 0,1 a 13,0 ppm en peso, preferiblemente de 0,2 a 12,0 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,3 a 9,0 ppm en masa.

45 La concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 1,3 ppm en masa, preferiblemente no más de 1,0 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,85 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 0,5 ppm en masa (por ejemplo, no más de 0,25 ppm en masa). Cuando la concentración del crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se ajusta a no más de 1,3 ppm en masa, la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético puede reducirse de manera significativa, y al mismo tiempo el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse de manera considerable. El límite inferior de la concentración del crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético puede ser de 0 ppm en masa, pero también, por ejemplo de 0,01 ppm en masa (o 0,10 ppm en masa).

55 La concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 1,0 ppm en masa, y más preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa. Cuando la concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se ajusta a no más de 1,0 ppm en masa, el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse más. El límite inferior de la

concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o de 0,01 ppm en masa (o de 0,10 ppm en masa).

5 La concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 15 ppm en masa, preferiblemente no más de 10 ppm en masa, más preferiblemente no más de 8 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 5 ppm en masa (por ejemplo, no más de 3 ppm en masa). Cuando la concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético se ajusta a no más de 15 ppm en masa, la pureza de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse. El límite inferior de la concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o de 0,1 ppm en masa (por ejemplo, de 0,3 ppm en masa o de 1,0 ppm en masa).

10 La concentración de crotonaldehído en una mezcla de carga de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído es normalmente de 0,01 a 50 ppm en masa (por ejemplo, de 0,1 a 50 ppm en masa), preferiblemente de 0,3 a 30 ppm en masa, más preferiblemente de 0,5 a 10 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,8 a 7,0 ppm en masa (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 ppm en masa).

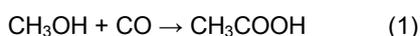
15 En la etapa de eliminación del crotonaldehído, la columna de destilación se opera preferiblemente de manera que se satisfagan todas las condiciones (i) a (iii). Al operar la columna de eliminación de crotonaldehído para satisfacer todas las condiciones (i) a (iii), la eficiencia de eliminación puede mejorarse de manera considerable y el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto puede mejorarse de manera considerable.

20 La destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído puede realizarse por un procedimiento discontinuo. Cuando una determinada cantidad de crotonaldehído se ha acumulado en la fase acuosa y/o fase orgánica, una operación de destilación por lotes que va a realizarse puede hacer que se ahorre el coste de energía.

El rendimiento de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído es, por ejemplo, de 0,0001 a 50 partes en masa, y preferiblemente de 0,001 a 30 partes en masa (por ejemplo, de 0,01 a 10 partes en masa, y particularmente de 0,1 a 5 partes en masa) con respecto a una cantidad de la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación de 100 partes en masa.

25 A continuación en el presente documento, se describirá una realización de la presente invención. La figura 1 es un ejemplo de un diagrama de flujo de la producción de ácido acético (procedimiento de carbonilación de un método de metanol) que muestra una realización de la presente invención. Un aparato para la producción de ácido acético relacionado con este flujo de producción de ácido acético tiene un recipiente de reacción 1, un evaporador 2, una columna de destilación 3, un decantador 4, una columna de destilación 5, una columna de destilación 6, una columna de resina de intercambio de iones 7, un sistema de depuración 8, un sistema de separación y eliminación de acetaldehído 9, una columna de destilación 10, condensadores 1a, 2a, 3a, 5a, 6a y 10a, un intercambiador de calor 2b, recalentadores 3b, 5b, 6b, y 10b, líneas 11 a 56, 58 a 63 y una bomba 57 y se configura para poder producir de manera continua ácido acético. En el método para producir ácido acético según la presente realización, una etapa de reacción, una etapa de evaporación (etapa de destello), una primera etapa de destilación, una segunda etapa de destilación, una tercera etapa de destilación, una etapa de eliminación del crotonaldehído y una etapa de eliminación por adsorción se realizan en el recipiente de reacción 1, el evaporador 2, la columna de destilación 3, la columna de destilación 5, la columna de destilación 6, la columna de destilación 10 y la columna de resina de intercambio de iones 7, respectivamente. La primera etapa de destilación también se denomina etapa de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, la segunda etapa de destilación también se denomina etapa de deshidratación y la tercera etapa de destilación también se denomina etapa de eliminación del componente con punto de ebullición más alto. En la presente invención, las etapas no se limitan a las descritas anteriormente y pueden excluir, por ejemplo, equipo de la columna de destilación 5, la columna de destilación 6, la columna de resina de intercambio de iones 7, el sistema de separación y eliminación de acetaldehído 9 (columna de eliminación de acetaldehído, etc.). Tal como se menciona posteriormente, una columna del producto puede colocarse aguas abajo de la columna de resina de intercambio de iones 7.

50 El recipiente de reacción 1 es una unidad para realizar la etapa de reacción. Esta etapa de reacción es una etapa para producir de manera continua ácido acético a través de una reacción (reacción de carbonilación con metanol) representada por la fórmula química (1) que se presenta a continuación. En un estado de operación constante del aparato de producción de ácido acético, por ejemplo, una mezcla de reacción en agitación con un agitador está presente en el recipiente de reacción 1. La mezcla de reacción contiene metanol y monóxido de carbono que son materias primas, un catalizador de metal, un cocatalizador, agua, un ácido acético dirigido a producción, y diversos subproductos y una fase líquida y una fase gaseosa están en equilibrio.



55 Las materias primas en la mezcla de reacción son metanol en un estado líquido y monóxido de carbono en un estado gaseoso. El metanol se alimenta de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada al recipiente de reacción 1 desde un depósito de metanol (no se muestra) a través de la línea 11.

El monóxido de carbono se alimenta de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada al recipiente de reacción 1 desde un depósito de monóxido de carbono (no se muestra) a través de la línea 12. No se requiere

necesariamente que el monóxido de carbono sea monóxido de carbono puro y puede contener, por ejemplo, otros gases tales como nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono y oxígeno, en una pequeña cantidad (por ejemplo, no más del 5% en masa, preferiblemente no más del 1% en masa).

5 El catalizador de metal en la mezcla de reacción promueve la reacción de carbonilación de metanol y, por ejemplo, un catalizador de rodio o un catalizador de iridio pueden usarse. Por ejemplo, un complejo de rodio representado por la fórmula química $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ puede usarse como catalizador de rodio. Por ejemplo, un complejo de iridio representado por la fórmula química $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ puede usarse como catalizador de iridio. Se prefiere un catalizador del complejo de metal como catalizador de metal. La concentración (en cuanto al metal) del catalizador en la mezcla de reacción es, por ejemplo, de 100 a 10000 ppm en masa, preferiblemente de 200 a 5000 ppm en masa, aun más
10 preferiblemente de 400 a 2000 ppm en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción.

El cocatalizador es un yoduro para ayudar a la acción del catalizador mencionado anteriormente y, por ejemplo, se usa yoduro de metilo o yoduro iónico. El yoduro de metilo puede presentar el efecto de promover el efecto catalítico del catalizador mencionado anteriormente. La concentración del yoduro de metilo es, por ejemplo, del 1 al 20% en masa con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. El yoduro iónico es un yoduro que genera iones de yoduro en una disolución de reacción (particularmente, un yoduro de metal iónico) y puede presentar el efecto de estabilizar el catalizador mencionado anteriormente y el efecto de suprimir la reacción secundaria. Los ejemplos del yoduro iónico incluyen yoduros de metal alcalino, tales como yoduro de litio, yoduro de sodio y yoduro de potasio. La concentración del yoduro iónico en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 1 al 25% en masa, preferiblemente del 5 al 20% en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. Cuando, por ejemplo, se usa un
15 catalizador de iridio, también puede usarse un compuesto de rutenio o un compuesto de osmio como cocatalizador. El uso total de dichos compuestos es, por ejemplo, de 0,1 a 30 moles (en cuanto al metal), y preferiblemente de 0,5 a 15 moles (en cuanto al metal) con respecto a 1 mol de iridio (en cuanto al metal).

El agua en la mezcla de reacción es un componente necesario para generar ácido acético en el mecanismo de reacción de la reacción de carbonilación de metanol, y también es un componente necesario para solubilizar un
25 componente soluble en agua en el sistema de reacción. La concentración de agua en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 0,1 al 15% en masa, preferiblemente del 0,8 al 10% en masa, aun más preferiblemente del 1 al 6% en masa, en particular, preferiblemente del 1,5 al 4% en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. La concentración de agua es preferiblemente no más del 15% en masa para continuar una producción eficiente de ácido acético al reducir la energía que se requiere para la eliminación de agua en el transcurso de la purificación del ácido acético. Con el fin de controlar la concentración de agua, el agua puede alimentarse de
30 manera continua a una velocidad de flujo predeterminada al recipiente de reacción 1.

El ácido acético en la mezcla de reacción incluye ácido acético alimentado por adelantado en el recipiente de reacción 1 antes de la operación del aparato de producción de ácido acético, y el ácido acético generado como producto principal de la reacción de carbonilación de metanol. Dicho ácido acético puede funcionar como disolvente en el sistema de reacción. La concentración del ácido acético en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 50 al 90% en masa, preferiblemente del 60 al 80% en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción.

Los ejemplos de los subproductos principales contenidos en la mezcla de reacción incluyen acetato de metilo. Este acetato de metilo puede generarse a través de la reacción entre ácido acético y metanol. La concentración del acetato de metilo en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 0,1 al 30% en masa, preferiblemente del 1 al 10% en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. Otro ejemplo de los subproductos contenidos en la mezcla de reacción incluye yoduro de hidrógeno. Este yoduro de hidrógeno se genera inevitablemente bajo el mecanismo de reacción de la reacción de carbonilación de metanol en el caso en el que se usa el catalizador o el cocatalizador tal como se mencionó anteriormente. La concentración del yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 0,01 al 2% en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción.

45 Otros ejemplos de los subproductos incluyen hidrógeno, metano, dióxido de carbono, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, dimetil éter, alcanos, ácido fórmico y ácido propiónico, y yoduros de alquilo tales como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo y yoduro de decilo.

La concentración de acetaldehído en un líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, de no más de 500 ppm en masa, preferiblemente no más de 450 ppm en masa, más preferiblemente no más de 400 ppm en masa, aun más preferiblemente no más de 350 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 300 ppm en masa (por ejemplo, no más de 250 ppm en masa). El límite inferior de la concentración de acetaldehído en un líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, de 1 ppm en masa (o de 10 ppm en masa).

La concentración de crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, de no más de 5 ppm en masa, preferiblemente no más de 3 ppm en masa, y aun más preferiblemente no más de 2 ppm en masa. El límite inferior de la concentración del crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción es de 0 ppm pero puede ser, por ejemplo, de 0,1 ppm en masa (o de 0,2 ppm en masa). La concentración de 2-etil crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, no más de 5 ppm en masa, preferiblemente no más de 3 ppm en masa, y aun más preferiblemente no más de 2 ppm en masa. El límite inferior de la concentración del 2-etil crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción es de 0 ppm pero puede ser, por ejemplo, de 0,1 ppm en masa, o de 0,2 ppm en

masa.

Según la presente invención la razón de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se controla a un valor de no menos de un valor específico por el bien de la mejora del valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto tal como se describió anteriormente. Cuando la razón de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se aumenta, el crotonaldehído se concentra en la parte superior de la columna. Cuando se recicla el crotonaldehído concentrado a un recipiente de reacción, el crotonaldehído se hidrogena para formar alcohol butílico y el alcohol butílico se convierte en acetato de butilo a través de una reacción con ácido acético, de este modo volviéndose inofensivo para una prueba de permanganato de potasio. Por lo tanto, la concentración de acetato de butilo en un líquido de la mezcla de reacción tiende a aumentar según la presente invención. Sin embargo, dicho aumento en la concentración de acetato de butilo puede conducir ocasionalmente a la disminución en la pureza del ácido acético del producto. Por lo tanto, se prefiere controlar la concentración del acetato de butilo en un líquido de la mezcla de reacción a, por ejemplo, de 0,1 a 15 ppm en masa (particularmente de 1 a 12 ppm en masa, y especialmente de 2 a 9 ppm en masa).

Además, la mezcla de reacción puede contener un metal, tal como hierro, níquel, cromo, manganeso o molibdeno, generado por la corrosión del aparato [metal corroído (también denominado "metal de corrosión")], y otros metales tales como cobalto, zinc y cobre. El metal corroído y otros metales también se denominan colectivamente "metal corroído, etc."

En el recipiente de reacción 1 en donde la mezcla de reacción tal como se describió anteriormente está presente, la temperatura de reacción se ajusta, por ejemplo, de 150 a 250°C. La presión de reacción como la presión total se ajusta, por ejemplo, de 2,0 a 3,5 MPa (presión absoluta), y la presión parcial del monóxido de carbono se ajusta, por ejemplo, de 0,4 a 1,8 MPa (presión absoluta), preferiblemente 0,6 a 1,6 MPa (presión absoluta), aun más preferiblemente 0,9 a 1,4 MPa (presión absoluta).

El vapor de una porción de fase gaseosa en el recipiente de reacción 1 durante la operación del aparato contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico. El hidrógeno está contenido en monóxido de carbono utilizado como materia prima y también se forma por una reacción de desplazamiento ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) que se produce en el recipiente de reacción 1. La presión parcial del hidrógeno en el recipiente de reacción 1 es, por ejemplo, de no menos de 0,01 MPa (presión absoluta), preferiblemente de no menos de 0,015 MPa (presión absoluta), más preferiblemente de no menos de 0,02 MPa (presión absoluta), aun más preferiblemente de no menos de 0,04 MPa (presión absoluta), y en particular, preferiblemente de no menos de 0,06 MPa (presión absoluta) [por ejemplo, de no menos de 0,07 MPa (presión absoluta)]. A este respecto, el límite superior de la presión parcial del hidrógeno en el recipiente de reacción es, por ejemplo, de 0,5 MPa (presión absoluta) [particularmente 0,2 MPa (presión absoluta)]. Cuando la presión parcial del hidrógeno en el recipiente de reacción se vuelve muy alta, puede producirse el aumento en una cantidad de acetaldehído formado o el aumento en el crotonaldehído a través de la condensación del aldol, y cuando la misma es por el contrario muy baja, la reacción de crotonaldehído \rightarrow butanol sustancialmente deja de producirse. El vapor de una porción de la fase gaseosa en el recipiente de reacción 1 puede retirarse del recipiente de reacción 1 a través de la línea 13. La presión interna del recipiente de reacción 1 puede controlarse por el ajuste de la cantidad de extracción de vapor y, por ejemplo, la presión interna del recipiente de reacción 1 se mantiene constante. El vapor extraído del recipiente de reacción 1 se introduce al condensador 1a.

El condensador 1a separa el vapor del recipiente de reacción 1 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico y se introduce al recipiente de reacción 1 desde el condensador 1a a través de la línea 14 y se recicla. La porción gaseosa contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 1a a través de la línea 15. En el sistema de depuración 8, los componentes útiles (por ejemplo, yoduro de metilo, agua, acetato de metilo y ácido acético) se separan y se recuperan de la porción gaseosa del condensador 1a. En esta separación y recuperación, se usa un método húmedo que se realiza utilizando un líquido de absorción para capturar los componentes útiles en la porción gaseosa en la presente realización. Un disolvente de absorción que contiene al menos un ácido acético y/o metanol se prefiere como líquido de absorción. El líquido de absorción puede contener acetato de metilo. Por ejemplo, una porción del condensado de un vapor de la columna de destilación 6 que se menciona posteriormente puede usarse como líquido de absorción. En la separación y recuperación, puede usarse un método de adsorción por oscilación de presión. Los componentes útiles separados y recuperados (por ejemplo, yoduro de metilo) se introducen al recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de la línea de reciclado 48 y se reciclan. Un gas después de la captura de los componentes útiles se desecha a través de la línea 49. El gas descargado de la línea 49 puede usarse como fuente de CO para introducirse a la parte inferior del evaporador 2 que se menciona posteriormente o las líneas de reciclado de la corriente de líquido residual 18 y 19. En cuanto al tratamiento en el sistema de depuración 8 y reciclado posterior al recipiente de reacción 1 y desecho, lo mismo es cierto para las porciones gaseosas descritas posteriormente que se alimentan al sistema de

depuración 8 de otros condensadores. Para el método de producción de la presente invención, se prefiere tener una etapa de depuración de separar gas de escape del procedimiento en una corriente rica en monóxido de carbono y una corriente rica en ácido acético por tratamiento por absorción con un disolvente de absorción que contiene al menos ácido acético.

- 5 En el recipiente de reacción 1 durante la operación del aparato, tal como se mencionó anteriormente, el ácido acético se produce de manera continua. La mezcla de reacción que contiene dicho ácido acético se retira de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada del recipiente de reacción 1 y se introduce al siguiente evaporador 2 a través de la línea 16.

10 El evaporador 2 es una unidad para realizar la etapa de evaporación (etapa flash). Esta etapa de evaporación es una etapa para separar la mezcla de reacción de manera continua introducida al evaporador 2 a través de la línea 16 (línea de alimentación de la mezcla de reacción), en una corriente de vapor (fase volátil) y una corriente de líquido residual (fase volátil baja) por evaporación parcial. La evaporación puede producirse al reducir la presión sin calentar la mezcla de reacción o la evaporación puede producirse al reducir la presión mientras calienta la mezcla de reacción. En la etapa de evaporación, la temperatura de la corriente de vapor es, por ejemplo, de 100 a 260°C y preferiblemente de 120 a 200°C, y la temperatura de la corriente de líquido residual es, por ejemplo, de 80 a 200°C, preferiblemente de 100 a 180°C. La presión interna del evaporador, es, por ejemplo, de 50 a 1000 kPa (presión absoluta). La razón entre la corriente de vapor y la corriente de líquido residual que va a separarse en la etapa de evaporación es, por ejemplo, de 10/90 a 50/50 (corriente de vapor/corriente de líquido residual) en cuanto a razón en masa.

20 Un vapor generado en la presente etapa contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico, ácido propiónico y un yoduro de alquilo tal como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo y yoduro de decilo, y se retira de manera continua desde un evaporador 2 hasta la línea 17 (línea de descarga de la corriente de vapor). Una porción de la corriente de vapor extraída del evaporador 2 se introduce de manera continua al condensador 2a, y otra porción de la corriente de vapor se introduce de manera continua a la siguiente columna de destilación 3 a través de la línea 21. En la corriente de vapor, la concentración de ácido acético es, por ejemplo, del 50 al 85% en masa, y preferiblemente del 55 al 75% en masa; la concentración de yoduro de metilo es, por ejemplo, del 2 al 50% en masa (preferiblemente del 5 al 30% en masa); la concentración de agua es, por ejemplo, del 0,2 al 20% en masa (preferiblemente del 1 al 15% en masa); y la concentración de acetato de metilo es, por ejemplo, del 0,2 al 50% en masa (preferiblemente del 2 al 30% en masa). La concentración de crotonaldehído en la corriente de vapor es, por ejemplo, de 0 a 5,0 ppm en masa (por ejemplo, de 0,01 a 4,0 ppm en masa), preferiblemente de 0,1 a 3,0 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,2 a 2,0 ppm en masa. La concentración de 2-etil crotonaldehído en la corriente de vapor es, por ejemplo, de 0 a 3,0 ppm en masa (por ejemplo, de 0,01 a 2,5 ppm en masa), preferiblemente de 0,02 a 2,0 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,03 a 0,8 ppm en masa. La concentración de acetato de butilo en la corriente de vapor es, por ejemplo, de 0,1 a 13 ppm en peso, preferiblemente de 0,2 a 12 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,3 a 9 ppm en masa.

La corriente de líquido residual generada en esta etapa contiene, por ejemplo, el catalizador y el cocatalizador (yoduro de metilo, yoduro de litio, etc.) contenido en la mezcla de reacción y agua, acetato de metilo, ácido acético, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico y ácido propiónico que queda sin volatilizarse en esta etapa y se introduce de manera continua al intercambiador de calor 2b del evaporador 2 a través de la línea 18 utilizando la bomba 57. El intercambiador de calor 2b enfría la corriente del líquido residual del evaporador 2. La corriente de líquido residual enfriada se introduce de manera continua al recipiente de reacción 1 desde el intercambiador de calor 2b a través de la línea 19 y se recicla. La línea 18 y la línea 19 se denominan de manera colectiva líneas de reciclado de la corriente de líquido residual. La concentración de ácido acético de la corriente de líquido residual es, por ejemplo, del 55 al 90% en masa, preferiblemente del 60 al 85% en masa.

El condensador 2a separa la corriente de vapor del evaporador 2 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico y ácido propiónico y se introduce al recipiente de reacción 1 desde el condensador 2a a través de las líneas 22 y 23 y se recicla. La porción gaseosa contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 2a a través de las líneas 20 y 15. Dado que la reacción para producir ácido acético en la etapa de reacción que se mencionó anteriormente es una reacción exotérmica, una porción del calor acumulado en la mezcla de reacción se transfiere al vapor generado de la mezcla de reacción en la etapa de evaporación (etapa de destello). La porción del condensado generada por el enfriamiento de este vapor en el condensador 2a se recicla al recipiente de reacción 1. Específicamente, en este aparato de producción del ácido acético, el calor generado a través de la reacción de carbonilación de metanol se elimina de manera eficiente en el condensador 2a.

60 La columna de destilación 3 es una unidad para realizar la primera etapa de destilación y sirve como la así denominada columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo en la presente realización. La

- primera etapa de destilación es la etapa de someter la corriente de vapor introducida de manera continua a la columna de destilación 3 para tratamiento de destilación para separar o eliminar los componentes con punto de ebullición más bajo. Más específicamente, en la primera etapa de destilación, la corriente de vapor se separa por destilación en una corriente superior rica en al menos un componente con punto de ebullición más bajo seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído, y una corriente de ácido acético rica en ácido acético. La columna de destilación 3 consiste en, por ejemplo, una columna de destilación, tal como una columna de platos o una columna de relleno. En el caso de adoptar una columna de platos como la columna de destilación 3, el número teórico de platos de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50.
- En el interior de la columna de destilación 3, se ajusta la presión superior de la columna, por ejemplo, de 80 a 160 kPa (presión manométrica), y la presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y se ajusta, por ejemplo, de 85 a 180 kPa (presión manométrica). En el interior de la columna de destilación 3, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura menor que el punto de ebullición del ácido acético a la presión superior de la columna fijada y se ajusta de 90 a 130°C, y la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, una temperatura de no menos del punto de ebullición del ácido acético en la presión inferior de la columna fijada y se ajusta de 120 a 165°C (preferiblemente de 125 a 160°C).
- La corriente de vapor del evaporador 2 se introduce de manera continua a la columna de destilación 3 a través de la línea 21. Desde la parte superior de columna de la columna de destilación 3, se retira de manera continua un vapor como corriente superior a la línea 24. Desde la parte inferior de columna de la columna de destilación 3, una fracción inferior se retira de manera continua a la línea 25. 3b indica un recalentador. Desde la posición de altura entre la parte superior de columna y la parte inferior de columna de la columna de destilación 3, la corriente de ácido acético (primera corriente de ácido acético; líquido) como corriente lateral se retira de manera continua a través de la línea 27.
- La retirada del vapor desde la parte superior de columna de la columna de destilación 3 contiene una cantidad más grande de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (componentes con punto de ebullición más bajo) que el del ácido acético en comparación con la fracción inferior y la corriente lateral de la columna de destilación 3 y contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico. Este vapor también contiene ácido acético. Dicho vapor se introduce de manera continua al condensador 3a a través de la línea 24.
- El condensador 3a separa el vapor de la columna de destilación 3 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico y se introduce de manera continua al decantador 4 desde el condensador 3a a través de la línea 28. La porción del condensado introducida al decantador 4 se separa en una fase acuosa (fase superior) y una fase orgánica (fase de yoduro de metilo; fase inferior). La fase acuosa contiene agua y, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico. La fase orgánica contiene, por ejemplo, yoduro de metilo y, por ejemplo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico.
- En la presente realización, una porción de la fase acuosa se somete a reflujo a la columna de destilación 3 a través de la línea 29, y otra porción de la fase acuosa se introduce al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 29, 30, y 23, y se recicla. Una porción de la fase orgánica se introduce en el recipiente de reacción 1 a través de las líneas 31 y 23 y se recicla. Otra porción de la fase orgánica y/o una porción restante de la fase acuosa se introduce al sistema de separación y eliminación del acetaldehído 9 a través de las líneas 31 y 50 y/o las líneas 30 y 51. Una porción de una fase orgánica puede someterse a reflujo en la columna de destilación 3 además de, o en lugar de un reflujo de una fase acuosa.
- La razón de reflujo de la columna de destilación 3 se describirá a continuación. Cuando solo la fase acuosa de la porción del condensado de la corriente superior (la primera corriente superior) se somete a reflujo a la columna de destilación 3, la razón de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) es de manera deseable, por ejemplo, de no menos de 2, preferiblemente de no menos de 3, más preferiblemente de no menos de 4, aun más preferiblemente de no menos de 8, y en particular, preferiblemente de no menos de 10. Cuando solo la fase orgánica de la porción del condensado de la corriente superior se somete a reflujo a la columna de destilación 3, la razón de reflujo de la fase orgánica (cantidad de la fase orgánica sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase orgánica) es de manera deseable, por ejemplo, de no menos de 1, preferiblemente de no menos de 1,5, más preferiblemente de no menos de 2, aun más preferiblemente de no menos de 4, y en particular, preferiblemente de no menos de 5. Además, cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica de la porción del condensado de la corriente superior se someten a reflujo en la primera columna de destilación 3, la razón de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica (cantidad total de la fase acuosa y la fase orgánica sometidas a reflujo/cantidad total del destilado de la fase acuosa y la fase orgánica) es de manera deseable, por ejemplo, no es de menos de 1,5, preferiblemente de no menos de 2,3, más preferiblemente de no menos de 3, aun más preferiblemente de no menos de 6, y en particular, preferiblemente de no menos de 7,5. Mientras tanto, cuando una fase acuosa se somete a reflujo a la columna de destilación 3, la razón de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) es

preferiblemente de no menos de 2, más preferiblemente de no menos de 3, aun más preferiblemente de no menos de 5, en particular, preferiblemente de no menos de 8 y especialmente de no menos de 12. El límite superior de la razón de reflujo de la columna de destilación 3 puede ser en cualquiera de los casos, por ejemplo, 3000 (particularmente 1000) o puede ser 100 (particularmente 30). Dado que el crotonaldehído (punto de ebullición 104°C) tiene un punto de ebullición más bajo que el del ácido acético (punto de ebullición 117°C), el crotonaldehído se concentra más espeso en la parte superior de columna de la columna de destilación 3 al aumentar la razón de reflujo de la columna de destilación 3, y por lo tanto disminuye la concentración del crotonaldehído en una primera corriente de ácido acético obtenida por ejemplo, como una corriente lateral. Cuando una porción condensada de una primera corriente superior (fase acuosa y/o fase orgánica) en donde el crotonaldehído se concentra al aumentar la razón de reflujo de la columna de destilación 3, se recicla al recipiente de reacción 1, el crotonaldehído reacciona con acetaldehído en el recipiente de reacción 1 para formar 2-etil crotonaldehído. Además, el crotonaldehído reacciona con hidrógeno en el recipiente de reacción 1 para formar butanol, que reacciona con ácido acético para formar acetato de butilo. La influencia de 2-etil crotonaldehído en un valor de prueba de permanganato de potasio es débil en comparación con el crotonaldehído, y el acetato de butilo no afecta en absoluto a un valor de prueba del permanganato de potasio. Por lo tanto, la calidad del ácido acético tiende a mejorar. Mientras tanto, ya que los puntos de ebullición de 2-etil crotonaldehído y acetato de butilo son de 137°C y 126°C, respectivamente, y más altos que el punto de ebullición del ácido acético (117°C), cuando la razón de reflujo de la columna de destilación 3 se aumenta, se reducen sus concentraciones superiores de la columna y por lo tanto son aptas para concentrarse en un corte lateral en una posición más alta que una posición de alimentación de una mezcla de carga a la columna de destilación 3 o en la fracción inferior.

En la presente realización, una porción de la fase orgánica se introduce en una columna de destilación 10 (columna de eliminación de crotonaldehído) por medio de las líneas 31, 50 y 58, en donde el crotonaldehído se separa y elimina por destilación. La destilación puede realizarse o bien de manera continua (operación continua) o bien por lotes, (procedimiento discontinuo). En un caso en el que la cantidad de crotonaldehído formado en el sistema de reacción es muy pequeña, se prefiere que el crotonaldehído se separe y elimine por un procedimiento discontinuo, cuando se acumula una determinada cantidad de crotonaldehído en la fase acuosa y/o la fase orgánica, para el bien de la reducción del coste de energía y similares. En el caso de una operación continua, tanto el mantenimiento de calidad como la reducción de vapor pueden lograrse al cambiar el rendimiento (cantidad alimentada). El rendimiento de la columna de destilación 10 (columna de eliminación de crotonaldehído) puede ser, por ejemplo, de 0,0001 a 50 partes en masa (por ejemplo, de 0,001 a 30 partes en masa), o puede ser también de 0,01 a 10 partes en masa (por ejemplo, de 0,1 a 5 partes en masa), con respecto a una cantidad alimentada a la columna de destilación 3 (primera columna de destilación; columna de eliminación con punto de ebullición inferior) de 100 partes en masa. La columna de destilación 10 consiste en, por ejemplo, una columna de destilación, tal como una columna de platos y una columna de relleno. El número teórico de platos de la columna de destilación 10 es, por ejemplo, de 1 a 100 platos, preferiblemente de 2 a 50 platos, más preferiblemente de 4 a 30 platos, y aun más preferiblemente de 5 a 20 platos (por ejemplo, de 6 a 15 platos). En un caso en el que la destilación se realiza de manera continua, la posición de alimentación de un líquido de alimentación a la columna de destilación 10 es preferiblemente en una posición intermedia de la columna de destilación en la dirección de altura (entre el primer plato de la parte superior de la columna y el primer plato de la parte inferior de la columna) y puede estar en una posición de aproximadamente el 20% al 80% (de 2/10 a 8/10) hacia abajo desde la parte superior. Si la posición de alimentación es demasiado baja, la pérdida del yoduro de metilo aumenta, y si es demasiado alta, la cantidad del crotonaldehído eliminada (y la cantidad de alcanos eliminados) disminuye. La concentración de crotonaldehído en un líquido de alimentación (mezcla de carga) con respecto a la columna de destilación 10 es normalmente de 0,01 a 50 ppm en masa (por ejemplo, de 0,1 a 50 ppm en masa), preferiblemente de 0,3 a 30 ppm en masa, más preferiblemente de 0,5 a 10 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,8 a 7,0 ppm en masa (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 ppm en masa). El vapor superior de la columna de la columna de destilación 10 se introduce en un condensador 10a por medio de una línea 59, y se condensa. Una porción del condensado se somete a reflujo a la columna de destilación 10 por medio de una línea 61, y la porción restante del condensado se retira como el líquido destilado por medio de una línea 62. El líquido destilado contiene principalmente yoduro de metilo y acetato de metilo, y también dimetil éter, alcanos con punto de ebullición inferior, etc. El líquido destilado puede reciclarse a, por ejemplo, el decantador 4, o el recipiente de reacción 1. Un componente de gas en el vapor superior de la columna que no se condensa en el condensador 10a se envía, por ejemplo, a un sistema de depuración 8 por medio de una línea 63. Desde la parte inferior de columna de la columna de destilación 10, una fracción inferior se retira por medio de una línea 60. La fracción inferior contiene principalmente impurezas con punto de ebullición alto, tal como crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo y ácido acético. La fracción inferior se desecha normalmente. Una cantidad muy pequeña de agua contenida en la fase orgánica puede concentrarse en la parte superior de la columna o retirarse de la parte inferior de la columna. La fase acuosa puede introducirse a la columna de destilación 10 por medio de las líneas 30, 51 y 58 además de, o en lugar de la introducción de la fase orgánica en la columna de destilación 10. En este caso, un líquido destilado que contiene agua se obtiene de la parte superior de columna de la columna de destilación 10, y una fracción inferior que contiene una impureza con punto de ebullición alto tal como crotonaldehído y ácido acético se obtiene de la parte inferior de la columna. Tal como se describió anteriormente, al tratar la fase acuosa y/o la fase orgánica en la columna de destilación 10, el crotonaldehído puede eliminarse de manera eficiente, de manera que el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto puede mejorarse. Por lo tanto, pueden trazarse la omisión o reducción de tamaño de un aparato a gran escala tal como un aparato de ozonación, y reducción de un vapor y costos de electricidad. La razón de reflujo (cantidad

sometida a reflujo/cantidad del destilado) de la columna de destilación 10 es, por ejemplo, de no menos de 0,01, preferiblemente de no menos de 0,05, más preferiblemente de no menos de 0,5, aun más preferiblemente de no menos de 5, y en particular, preferiblemente de no menos de 20 (por ejemplo, de no menos de 30). El límite superior de la razón de reflujo de la columna de destilación 10 es, por ejemplo, 1000 (o 100). Cuando la razón de reflujo de la columna de destilación 10 es demasiado alta, el crotonaldehído concentrado en la parte inferior de la columna se concentra por el contrario en la parte superior de la columna, de manera que la concentración del ácido acético con un punto de ebullición más alto aumenta. Por lo tanto, la razón de reflujo de la columna de destilación 10 es preferiblemente de no más de 100. Dado que el crotonaldehído se retira de la parte inferior de la columna, la razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en el líquido destilado de la columna de destilación 10 con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) es, por ejemplo, de menos de 1, preferiblemente no más de 0,95, más preferiblemente no más de 0,80, aun más preferiblemente no más de 0,70, en particular, preferiblemente no más de 0,60 (por ejemplo, no más de 0,50, especialmente no más de 0,30, y entre otras no más de 0,20). Además, la razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en la fracción inferior de la columna de destilación 10 con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) es, por ejemplo, de más de 1, preferiblemente de no menos de 1,2, más preferiblemente de no menos de 1,5, aun más preferiblemente de no menos de 2,0, en particular, preferiblemente de no menos de 3,0 (por ejemplo, de no menos de 4,0, y especialmente de no menos de 5,0), y entre otras de no menos de 10 (por ejemplo, de no menos de 20).

En la etapa de separación y eliminación del acetaldehído utilizando el sistema de separación y eliminación del acetaldehído 9, el acetaldehído contenido en la fase orgánica y/o la fase acuosa se separa y se elimina por un método conocido en la técnica, por ejemplo, destilación, extracción o una combinación de los mismos. El acetaldehído separado se descarga a la parte exterior del aparato a través de la línea 53. Los componentes útiles (por ejemplo, yoduro de metilo) contenidos en la fase orgánica y/o la fase acuosa se reciclan al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 52 y 23 y se reutilizan.

La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo del sistema de separación y eliminación del acetaldehído. Según este flujo, en el caso de tratar, por ejemplo, la fase orgánica en la etapa de separación y eliminación del acetaldehído, la fase orgánica se alimenta a una columna de destilación (primera columna de eliminación del acetaldehído) 91 a través de una línea 101 y se separa por destilación en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 102) y una corriente de líquido residual rica en yoduro de metilo (línea 103). La corriente superior se condensa en un condensador 91a. Una porción del condensado se somete a reflujo a la parte superior de columna de la columna de destilación 91 (línea 104), y la porción restante del condensado se alimenta a una columna de extracción 92 (línea 105). El condensado alimentado a la columna de extracción 92 se somete a tratamiento por extracción con agua introducida desde una línea 109. El extracto obtenido por el tratamiento por extracción se alimenta a una columna de destilación (segunda columna de eliminación de acetaldehído) 93 a través de una línea 107 y se separa por destilación en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 112) y una corriente de líquido residual rica en agua (línea 113). Luego, la corriente superior rica en acetaldehído se condensa en un condensador 93a. Una porción del condensado se somete a reflujo a la parte superior de columna de la columna de destilación 93 (línea 114), y la porción restante del condensado se descarga a la parte exterior del sistema (línea 115). La corriente de líquido residual rica en yoduro de metilo, que es una fracción inferior de la primera columna de eliminación del acetaldehído 91, un residuo de refinado rico en yoduro de metilo (línea 108) obtenido en la columna de extracción 92, y la corriente de líquido residual rica en agua, que es una fracción inferior de la segunda columna de eliminación del acetaldehído 93 se reciclan al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 103, 111 y 113, respectivamente, o se reciclan a un área apropiada del procedimiento y se reutilizan. Por ejemplo, el residuo de refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna de extracción 92, puede reciclarse a la columna de destilación 91 a través de una línea 110. El líquido de la línea 113 por lo general se descarga a la parte exterior como descarga de agua. Un gas que no se ha condensado en el condensador 91a o 93a (línea 106 o 116) se somete a tratamiento por absorción en el sistema de depuración 8 o se desecha.

Según el flujo de la figura 2, en el caso de tratar la fase acuosa en la etapa de separación y eliminación del acetaldehído, por ejemplo, la fase acuosa se alimenta a la columna de destilación (primera columna de eliminación de acetaldehído) 91 a través de la línea 101 y se separa por destilación en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 102) y una corriente de líquido residual rica en agua (línea 103). La corriente superior se condensa en el condensador 91a. Una porción del condensado se somete a reflujo a la parte superior de columna de la columna de destilación 91 (línea 104), y la porción restante del condensado se alimenta a la columna de extracción 92 (línea 105). El condensado alimentado a la columna de extracción 92 se somete a tratamiento por extracción con agua introducida desde la línea 109. El extracto obtenido por el tratamiento por extracción se alimenta a la una columna de destilación (segunda columna de eliminación de acetaldehído) 93 a través de la línea 107 y se separa por destilación en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 112) y una corriente de líquido residual rica en agua (línea 113). Luego, la corriente superior rica en acetaldehído se condensa en el condensador 93a. Una porción del condensado se somete a reflujo a la parte superior de columna de la columna de destilación 93 (línea 114), y la porción restante del condensado se descarga a la parte exterior del sistema (línea 115). La corriente de líquido residual rica en agua, que es una fracción inferior de la primera columna de eliminación del acetaldehído 91, un residuo de refinado rico en yoduro de metilo (línea 108) obtenido en la columna de extracción 92, y la corriente de líquido residual rica en agua, que es una fracción inferior de la segunda columna de eliminación del

acetaldehído 93 se reciclan al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 103, 111 y 113, respectivamente, o se reciclan a un área apropiada del procedimiento y se reutilizan. Por ejemplo, el residuo de refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna de extracción 92, puede reciclarse a la columna de destilación 91 a través de la línea 110. El líquido de la línea 113 por lo general se descarga a la parte exterior como descarga de agua. Un gas que no se ha condensado en el condensador 91a o 93a (línea 106 o 116) se somete a tratamiento por absorción en el sistema de depuración 8 o se desecha.

El acetaldehído derivado de la corriente del proceso que contiene al menos el agua, el ácido acético (AC), el yoduro de metilo (MeI) y el acetaldehído (AD) también puede separarse y eliminarse por el uso de destilación por extracción, además del método descrito anteriormente. Por ejemplo, la fase orgánica y/o fase acuosa (mezcla de carga) obtenida por la separación de la corriente del proceso se alimenta a una columna de destilación (columna de destilación por extracción). Además, un disolvente de extracción (por lo general, agua) se introduce a una zona de concentración (por ejemplo, espacio desde la parte superior de la columna hasta la posición de alimentación de la mezcla de carga) en donde el yoduro de metilo y acetaldehído en la columna de destilación se concentran. Un líquido (extracto) que goteó desde la zona de concentración se retira como una corriente lateral (corriente de corte lateral). Esta corriente lateral se separa en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa puede destilarse para de este modo descargar el acetaldehído a la parte exterior del sistema. En el caso en el que una cantidad relativamente grande del agua está presente en la columna de destilación, el líquido que goteó de la zona de concentración puede retirarse como una corriente lateral sin introducir el disolvente de extracción a la columna de destilación. Por ejemplo, una unidad (bandeja de chimenea, etc.) que puede recibir el líquido (extracto) que goteó de la zona de concentración se coloca en esta columna de destilación de manera que un líquido (extracto) recibido por esta unidad puede retirarse como una corriente lateral. La posición de introducción del disolvente de extracción es preferiblemente superior a la posición de alimentación de la mezcla de carga, más preferiblemente cerca de la parte superior de la columna. La posición de extracción de la corriente lateral es preferiblemente más baja que la posición de introducción del disolvente de extracción y más alta que la posición de alimentación de la mezcla de carga, en la dirección de altura de la columna. Según este método, puede extraerse acetaldehído con una concentración alta de un concentrado de yoduro de metilo y el acetaldehído utilizando un disolvente de extracción (por lo general, agua). Además, la región entre el sitio de introducción del disolvente de extracción y el sitio de corte lateral se usa como zona de extracción. Por lo tanto, el acetaldehído puede extraerse de manera eficiente con una pequeña cantidad del disolvente de extracción. Por lo tanto, por ejemplo, el número de platos en la columna de destilación puede disminuir de manera drástica en comparación con un método para retirar un extracto por destilación por extracción desde la parte inferior de columna de la columna de destilación (columna de destilación por extracción). Además, la carga de vapor también puede reducirse. Además, la razón del yoduro de metilo con respecto a acetaldehído (razón de MeI/AD) en un extracto de agua puede disminuir en comparación con un método para combinar la destilación por eliminación de aldehído de la figura 2 con una extracción de agua utilizando una pequeña cantidad de un disolvente de extracción. Por lo tanto, el acetaldehído puede retirarse en condiciones que pueden suprimir una pérdida de yoduro de metilo a la parte exterior del sistema. La concentración de acetaldehído en la corriente lateral es mucho más alta que la concentración de acetaldehído en la mezcla de carga y la fracción inferior (fracción inferior de columna). La razón del acetaldehído con respecto a yoduro de metilo en la corriente lateral es más grande que la razón de acetaldehído con respecto a yoduro de metilo en la mezcla de carga y la fracción inferior. La fase orgánica (fase de yoduro de metilo) obtenida por la separación de la corriente lateral puede reciclarse a esta columna de destilación. En este caso, la posición de reciclado de la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral es preferiblemente más baja que la posición de retirada de la corriente lateral y preferiblemente más alta que la posición de alimentación de la mezcla de carga, en la dirección de altura de la columna. Un disolvente miscible con los componentes (por ejemplo, acetato de metilo) que constituye la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente del proceso puede introducirse a esta columna de destilación (columna de destilación por extracción). Los ejemplos del disolvente miscible incluyen ácido acético y acetato de etilo. La posición de introducción del disolvente miscible es preferiblemente más baja que la posición de retirada de la corriente lateral y preferiblemente más alta que la posición de alimentación de la mezcla de carga, en la dirección de altura de la columna. Además, la posición de introducción del disolvente miscible es preferiblemente inferior a una posición de reciclado en el caso en el que la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recicla a esta columna de destilación. La fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recicla a la columna de destilación, o el disolvente miscible se introduce a la columna de destilación, por lo que la concentración del acetato de metilo en la extracción del extracto como la corriente lateral puede disminuir, y la concentración del acetato de metilo en la fase acuosa obtenida por la separación del extracto puede reducirse. Por lo tanto, la contaminación de la fase acuosa con yoduro de metilo puede suprimirse.

El número teórico de platos de la columna de destilación (columna de destilación por extracción) es, por ejemplo, de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, aun más preferiblemente de 3 a 30, en particular, preferiblemente de 5 a 20. El acetaldehído puede separarse y eliminarse de manera eficiente por un número más pequeño de platos que de 80 a 100 platos en una columna de destilación o una columna de destilación por extracción para su uso en la eliminación convencional del acetaldehído. La razón en masa entre la velocidad de flujo del disolvente de extracción y la velocidad de flujo de la mezcla de carga (la fase orgánica y/o la fase acuosa obtenida por la separación de la corriente del proceso) (anterior/posterior) puede seleccionarse de la escala de 0,0001/100 a 100/100 y por lo general es de 0,0001/100 a 20/100, preferiblemente de 0,001/100 a 10/100, más preferiblemente de 0,01/100 a 8/100, aun más preferiblemente de 0,1/100 a 5/100. La temperatura superior de la columna de la columna de destilación

(columna de destilación por extracción) es, por ejemplo, de 15 a 120°C, preferiblemente de 20 a 90°C, más preferiblemente de 20 a 80°C, aun más preferiblemente de 25 a 70°C. La presión superior de la columna es, en el orden de, por ejemplo, de 0,1 a 0,5 MPa en cuanto a la presión absoluta. Otras condiciones para la columna de destilación (columna de destilación por extracción) pueden ser las mismas como aquellas para una columna de destilación o una columna de destilación por extracción para su uso en la eliminación del acetaldehído convencional.

La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que muestra otro ejemplo del sistema de separación y eliminación del acetaldehído utilizando la destilación por extracción descrita anteriormente. En este ejemplo, la fase orgánica y/o la fase acuosa (mezcla de carga) obtenidas por la separación de la corriente del proceso se alimenta a una parte intermedia (posición entre la parte superior de columna y la parte inferior de columna) de una columna de destilación 94 a través de una línea de alimentación 201, mientras se introduce agua a la misma desde cerca de la parte superior de la columna a través de una línea 202 de manera que la destilación por extracción se realice en la columna de destilación 94 (columna de destilación por extracción). Una bandeja de chimenea 200 para recibir un líquido (extracto) que goteó de una zona de concentración en donde se concentran el yoduro de metilo y acetaldehído en la columna se coloca superior a la posición de alimentación de la mezcla de carga de la columna de destilación 94. En esta destilación por extracción, preferiblemente toda la cantidad, del líquido en la bandeja de la chimenea 200 se retira, se introduce a un decantador 95 a través de una línea 208, y se separa. La fase acuosa (que contiene acetaldehído) en el decantador 95 se introduce a un enfriador 95a a través de una línea 212 y se enfría de manera que el yoduro de metilo disuelto en la fase acuosa se separa en 2 fases en un decantador 96. La fase acuosa en el decantador 96 se alimenta a una columna de destilación 97 (columna de eliminación del acetaldehído) a través de una línea 216 y se destila. El vapor en la parte superior de la columna se conduce a un condensador 97a a través de una línea 217 y se condensa. Una porción del condensado (principalmente, acetaldehído y yoduro de metilo) se somete a reflujo a la parte superior de columna de la columna de destilación 97, y la porción restante se desecha o se alimenta a una columna de destilación 98 (columna de destilación por extracción) a través de una línea 220. Se introduce agua a la misma desde cerca de la parte superior de columna de la columna de destilación 98 a través de una línea 222, seguido por destilación por extracción. El vapor en la parte superior de la columna se conduce a un condensador 98a a través de una línea 223 y se condensa. Una porción del condensado (principalmente, yoduro de metilo) se somete a reflujo a la parte superior de la columna, y la porción restante se recicla al sistema de reacción a través de una línea 226, pero puede descargarse desde afuera del sistema. Preferiblemente toda la cantidad, de la fase orgánica (fase de yoduro de metilo) en el decantador 95 se recicla por debajo de la posición de la bandeja de la chimenea 200 de la columna de destilación 94 a través de las líneas 209 y 210. Una porción de la fase acuosa del decantador 95 y la fase orgánica del decantador 96 se reciclan a la columna de destilación 94 a través de las líneas 213 y 210 y las líneas 214 y 210, respectivamente, pero puede que no se reciclen. Una porción de la fase acuosa del decantador 95 puede usarse como disolvente de extracción (agua) en la columna de destilación 94. Una porción de la fase acuosa del decantador 96 puede reciclarse a la columna de destilación 94 a través de la línea 210. En algunos casos (por ejemplo, el caso en el que el acetato de metilo está contenido en la mezcla de carga), un disolvente (ácido acético, acetato de etilo, etc.) miscible con los componentes (por ejemplo, acetato de metilo) que constituye la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente del proceso puede alimentarse a la columna de destilación 94 a través de una línea 215 para de este modo mejorar la eficiencia de la destilación. La posición de alimentación del disolvente miscible a la columna de destilación 94 es superior a la posición de alimentación de la mezcla de carga (unión de la línea 201) e inferior a la unión de la línea de reciclado 210. Una fracción inferior de la columna de destilación 94 se recicla al sistema de reacción. Un vapor en la parte superior de columna de la columna de destilación 94 se conduce a un condensador 94a a través de una línea 203 y se condensa. El condensado se separa en un decantador 99. La fase orgánica se somete a reflujo a la parte superior de columna de la columna de destilación 94 a través de una línea 206, mientras que la fase acuosa se conduce al decantador 95 a través de una línea 207. Una fracción inferior (el agua es un componente principal) de la columna de destilación 97 y una fracción inferior (el agua que contiene una pequeña cantidad de acetaldehído) de la columna de destilación 98 (columna de destilación por extracción) se descargan a la parte exterior del sistema a través de las líneas 218 y 224, respectivamente, o se reciclan al sistema de reacción. Un gas que no se ha condensado en el condensador 94a, 97a o 98a (línea 211, 221 o 227) se somete a tratamiento por absorción en el sistema de depuración 8 o se desecha.

La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de separación y eliminación del acetaldehído utilizando una destilación por extracción descrita anteriormente. En este ejemplo, un condensado de un vapor de la parte superior de columna de la columna de destilación 94 se conduce a un tanque de retención 100, y toda la cantidad del mismo se somete a reflujo a la parte superior de columna de la columna de destilación 94 a través de la línea 206. Los otros puntos son los mismos que en el ejemplo de la figura 3.

La figura 5 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de separación y eliminación del acetaldehído utilizando una destilación por extracción descrita anteriormente. En este ejemplo, toda la cantidad de un líquido en la bandeja de la chimenea 200 se retira, se introduce directamente al enfriador 95a a través de la línea 208 sin el medio del decantador 95, se enfría, y se alimenta al decantador 96. Los otros puntos son los mismos que en el ejemplo de la figura 4.

En la figura 1 descrita anteriormente, la porción gaseosa generada en el condensador 3a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se alimenta al

sistema de depuración 8 desde el condensador 3a a través de las líneas 32 y 15. Por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído y ácido fórmico en la porción gaseosa que ha entrado al sistema de depuración 8 se absorben en un líquido de absorción en el sistema de depuración 8. El yoduro de hidrógeno genera yoduro de metilo a través de la reacción con metanol o acetato de metilo en el líquido de absorción. Luego, una porción de líquido que contiene los componentes útiles tal como yoduro de metilo se recicla en el recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de reciclado 48 y 23 y se reutiliza.

La fracción inferior retirada de la parte inferior de columna de la columna de destilación 3 contiene una cantidad más grande de los componentes que tienen un punto de ebullición más alto (componentes con punto de ebullición más alto) que el del ácido acético en comparación con la corriente superior y la corriente lateral de la columna de destilación 3 y contiene, por ejemplo, ácido propiónico, y el catalizador arrastrado y el cocatalizador mencionados anteriormente. Esta fracción inferior también contiene, por ejemplo, ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo y agua. En la presente realización, una porción de dicha fracción inferior se introduce de manera continua al evaporador 2 a través de las líneas 25 y 26 y se recicla, y otra porción de la fracción inferior se introduce de manera continua al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 25 y 23 y se recicla.

La primera corriente de ácido acético que se retira de manera continua como corriente lateral de la columna de destilación 3 está más enriquecida con ácido acético que la corriente de vapor introducida de manera continua a la columna de destilación 3. Específicamente, la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la corriente de vapor. La concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 90 al 99,9% en masa, preferiblemente del 93 al 99% en masa. La primera corriente de ácido acético contiene además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico y ácido propiónico así como un yoduro de alquilo tal como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo y yoduro de decilo. En la primera corriente de ácido acético, la concentración de yoduro de metilo es, por ejemplo, del 0,1 al 8% en masa y preferiblemente del 0,2 al 5% en masa; la concentración de agua es, por ejemplo, del 0,1 al 8% en masa y preferiblemente del 0,2 al 5% en masa; y la concentración de acetato de metilo es, por ejemplo, del 0,1 al 8% en masa y preferiblemente del 0,2 al 5% en masa.

Dado que la razón de reflujo de la primera columna de destilación se ajusta a un valor de no menos de un valor específico, según la presente invención, el crotonaldehído se concentra en la parte superior de columna de la columna de destilación. Por lo tanto, la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético retirada como una corriente lateral de la primera columna de destilación es baja. La concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 1,3 ppm en masa, preferiblemente no más de 1,0 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,85 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 0,5 ppm en masa (por ejemplo, no más de 0,25 ppm en masa). Cuando la concentración del crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético no es de más de 1,3 ppm en masa, la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido descrita a continuación puede disminuir de manera notable y el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse en gran medida. El límite inferior de la concentración del crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético puede ser de 0 ppm en masa, pero también puede ser, por ejemplo de 0,01 ppm en masa (o de 0,10 ppm en masa). La concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 1,0 ppm en masa, y más preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa. Cuando la concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético no es de más de 1,0 ppm en masa, el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético descrito a continuación, puede mejorarse más. El límite inferior de la concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o puede ser de 0,01 ppm en masa (o de 0,10 ppm en masa). La concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 15 ppm en masa, preferiblemente no más de 10 ppm en masa, más preferiblemente no más de 8 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 5 ppm en masa (por ejemplo, no más de 3 ppm en masa). Cuando la concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético no es de más de 15 ppm en masa, la pureza de la segunda corriente de ácido acético descrita a continuación puede mejorarse. El límite inferior de la concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o de 0,1 ppm en masa (por ejemplo, de 0,3 ppm en masa o de 1,0 ppm en masa).

La posición de conexión de la línea 27 con respecto a la columna de destilación 3 puede ser, tal como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 21 con respecto a la columna de destilación 3 en la dirección de altura de la columna de destilación 3, pero puede ser más baja que la posición de conexión de la línea 21 con respecto a la columna de destilación 3 o puede ser igual a la posición de conexión de la línea 21 con respecto a la columna de destilación 3. La primera corriente de ácido acético de la columna de destilación 3 se introduce de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada a la siguiente columna de destilación 5 a través de la línea 27.

Una fracción inferior retirada de la parte inferior de columna de la columna de destilación 3, o una primera corriente

de ácido acético retirada como una corriente lateral de la columna de destilación 3 puede usarse tal cual como ácido acético del producto siempre y cuando la calidad sea aceptable.

A la primera corriente de ácido acético que fluye a través de la línea 27, puede alimentarse hidróxido de potasio o añadirse a través de la línea 55 (línea de introducción de hidróxido de potasio). El hidróxido de potasio puede alimentarse o añadirse, por ejemplo, como una disolución tal como una disolución acuosa. El yoduro de hidrógeno en la primera corriente de ácido acético puede disminuir por la alimentación o adición del hidróxido de potasio a la primera corriente de ácido acético. Específicamente, el yoduro de hidrógeno reacciona con el hidróxido de potasio para formar yoduro de potasio y agua. Esto puede reducir la corrosión de un aparato tal como una columna de destilación adjudicable al yoduro de hidrógeno. En este procedimiento, el hidróxido de potasio puede alimentarse o añadirse a un sitio apropiado en donde está presente el yoduro de hidrógeno. El hidróxido de potasio añadido durante el procedimiento también reacciona con ácido acético para formar acetato de potasio.

La columna de destilación 5 es una unidad para realizar la segunda etapa de destilación y sirve como columna de deshidratación así denominada en la presente realización. La segunda etapa de destilación es una etapa para purificar además el ácido acético por tratamiento de destilación de la primera corriente de ácido acético continuamente introducida a la columna de destilación 5. Como material para la columna de destilación 5 (al menos un material para una parte que hace contacto con líquido y parte que hace contacto con gas) es preferible una aleación a base de níquel o zirconio. Cuando se usa dicho material, puede suprimirse la corrosión del interior de la columna de destilación por el yoduro de hidrógeno o ácido acético y puede suprimirse la elución de un ion de metal corroído.

Una mezcla de carga a la columna de destilación 5 incluye al menos una porción de la primera corriente de ácido acético (línea 27) y puede incluir adicionalmente una corriente diferente a la primera corriente de ácido acético [por ejemplo, una corriente de reciclado desde una etapa aguas abajo (por ejemplo, la línea 42)].

La columna de destilación 5 consiste en, por ejemplo, una columna de destilación, tal como una columna de platos o una columna de relleno. En el caso de adoptar una columna de platos como columna de destilación 5, el número teórico de platos de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50. La razón de reflujo de la columna de destilación 5 es por ejemplo, de no menos de 0,3, preferiblemente de no menos de 1,0, más preferiblemente de no menos de 5,0, y aun más preferiblemente de no menos de 10 (por ejemplo, de no menos de 12). El límite superior de la razón de reflujo de la columna de destilación 5 puede ser, por ejemplo, 3000 (o 1000), o en el orden de 200 (o 100). Cuando la razón de reflujo de la columna de destilación 5 no es de menos de 0,3, ya que el punto de ebullición del crotonaldehído es más bajo que el del ácido acético, el crotonaldehído que fluye en la columna de destilación 5 puede concentrarse en la parte superior de la columna, de manera que pueda reducirse de manera significativa la concentración del crotonaldehído en una segunda corriente de ácido acético obtenida como una corriente lateral o corriente inferior. Además, cuando una corriente superior en la parte superior de columna de la columna de destilación 5 (segunda corriente superior), en donde el crotonaldehído se ha concentrado, se recicla al recipiente de reacción 1, el crotonaldehído se transforma en 2-etil crotonaldehído que es menos dañino, y el acetato de butilo que es inofensivo para el valor de prueba del permanganato de potasio descrito anteriormente, y por lo tanto la calidad del ácido acético se mejora más.

En el interior de la columna de destilación 5 en la segunda etapa de destilación, la presión superior de la columna es, por ejemplo, de 0,10 a 0,28 MPa (presión del manómetro), preferiblemente de 0,15 a 0,23 MPa (presión del manómetro) y aun más preferiblemente de 0,17 a 0,21 MPa (presión del manómetro). La presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y es, por ejemplo, de 0,13 a 0,31 MPa (presión del manómetro), preferiblemente de 0,18 a 0,26 MPa (presión del manómetro) y aun más preferiblemente de 0,20 a 0,24 MPa (presión del manómetro). Dentro de la columna de destilación 5 en la segunda etapa de destilación, preferiblemente la temperatura superior de la columna es de menos de 165°C y la temperatura inferior de la columna es de menos de 175°C. Cuando la temperatura superior de la columna y la temperatura inferior de la columna de la columna de destilación 5 están en los intervalos anteriores, la corrosión del interior de la columna de destilación debido al yoduro de hidrógeno o ácido acético puede suprimirse más, y la elución de los iones de metal corroído puede suprimirse más. La temperatura superior de la columna es más preferiblemente de menos de 163°C, aun más preferiblemente de menos de 161°C, en particular, preferiblemente de menos de 160°C y, especialmente de manera preferida de menos de 155°C. El límite inferior de la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, de 110°C. La temperatura inferior de la columna es más preferiblemente de menos de 173°C, aun más preferiblemente de menos de 171°C y en particular, preferiblemente de menos de 166°C. El límite inferior de la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, de 120°C.

Un vapor como una corriente superior (la segunda corriente superior) se retira de manera continua de la línea 33 desde la parte superior de columna de la columna de destilación 5. Una fracción inferior se extrae de manera continua a la línea 34 desde la parte inferior de columna de la columna de destilación 5. 5b indica un recalentador. Una corriente lateral (líquido o gas) puede retirarse manera continua a la línea 34 desde la posición de altura entre la parte superior de columna y la parte inferior de columna de la columna de destilación 5.

La retirada del vapor desde la parte superior de columna de la columna de destilación 5 contiene una cantidad más grande de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (componentes con punto de ebullición más bajo)

que el del ácido acético en comparación con la fracción inferior de la columna de destilación 5 y contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico. Dicho vapor se introduce de manera continua al condensador 5a a través de la línea 33.

5 El condensador 5a separa el vapor de la columna de destilación 5 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, agua y ácido acético. Una porción de la porción del condensado se somete a reflujo de manera continua a la columna de destilación 5 desde el condensador 5a a través de la línea 35. Otra porción de la porción del condensado se introduce de manera continua al recipiente de reacción 1 desde el condensador 5a a través de las líneas 35, 36 y 23
10 y se recicla. La porción gaseosa generada en el condensador 5a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 5a a través de las líneas 37 y 15. El yoduro de hidrógeno en la porción gaseosa que ha entrado al sistema de depuración 8 se absorbe a un líquido de absorción en el sistema de depuración 8. El yoduro de metilo se genera a través de la reacción del yoduro de hidrógeno con metanol o acetato de metilo en el líquido de absorción. Luego, una porción de líquido que contiene los componentes útiles tal como yoduro de metilo se recicla en el recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de reciclado 48 y 23 y se reutiliza.

20 Una fracción inferior retirada de la parte inferior de columna de la columna de destilación 5, o una corriente lateral retirada de una posición intermedia de la columna (segunda corriente de ácido acético) se enriquece con ácido acético en comparación con la primera corriente de ácido acético introducida de manera continua en la columna de destilación 5. Específicamente, la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,1 al 99,99% en masa siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético. En la presente realización, en el caso de retirar una corriente lateral, la posición de extracción de la corriente lateral de la columna de destilación 5 es más baja que la posición de introducción de la primera corriente de ácido acético con respecto a la columna de destilación 5 en la dirección de altura de la columna de destilación 5.

30 Dado que una segunda corriente de ácido acético tiene un valor de prueba de permanganato de potasio según la presente invención, la misma puede usarse tal cual como ácido acético del producto. Sin embargo, la misma puede contener una cantidad muy pequeña de impurezas [tales como, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido propiónico, acetato de potasio (en un caso en el que el hidróxido de potasio se alimenta a una línea 27 etc.), yoduro de hidrógeno, y un catalizador arrastrado o cocatalizador descrito anteriormente]. Por lo tanto, la fracción inferior o la corriente lateral puede introducirse de manera continua por medio de una línea 34 a una columna de destilación 6 y destilarse.

40 La concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 0,98 ppm en masa, preferiblemente no más de 0,80 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa, aun más preferiblemente no más de 0,30 ppm en masa y en particular especialmente de manera preferida no más de 0,17 ppm en masa. Cuando la concentración del crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético se ajusta a no más de 0,98 ppm en masa, la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético puede reducirse de manera significativa, y al mismo tiempo el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse de manera considerable. El límite inferior de la concentración del crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético puede ser de 0 ppm en masa, pero también, por ejemplo de 0,01 ppm en masa (o de 0,10 ppm en masa). La concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 1,0 ppm en masa, preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,30 ppm en masa, y aun más preferiblemente no más de 0,20 ppm en masa. Cuando la concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético se ajusta a no más de 1,0 ppm en masa, el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse más. El límite inferior de la concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o de 0,01 ppm en masa (por ejemplo, de 0,10 ppm en masa).

55 La concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, de no más de 15 ppm en masa, preferiblemente no más de 10 ppm en masa, más preferiblemente no más de 8 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 5 ppm en masa (por ejemplo, no más de 3 ppm en masa). Cuando la concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético se ajusta a no más de 15 ppm en masa, la pureza de la segunda corriente de ácido acético puede mejorarse. El límite inferior de la concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, de 0 ppm en masa, o de 0,1 ppm en masa (por ejemplo, de 0,3 ppm en masa o de 1,0 ppm en masa).

60 El valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético es preferiblemente de más de 50 minutos, más preferiblemente de no menos de 60 minutos, aun más preferiblemente de no menos de 100 minutos, y en particular, preferiblemente de no menos de 120 minutos (por ejemplo, de no menos de 180 minutos, especialmente de no menos de 240 minutos, y entre otros de no menos de 360 minutos).

A la segunda corriente de ácido acético que fluye a través de la línea 34, se le puede alimentar o añadir hidróxido de potasio a través de la línea 56 (línea de introducción de hidróxido de potasio). El hidróxido de potasio puede alimentarse o añadirse, por ejemplo, como una disolución tal como una disolución acuosa. El yoduro de hidrógeno en la segunda corriente de ácido acético puede disminuir por la alimentación o adición del hidróxido de potasio a la segunda corriente de ácido acético. Específicamente, el yoduro de hidrógeno reacciona con el hidróxido de potasio para formar yoduro de potasio y agua. Esto puede reducir la corrosión de un aparato tal como una columna de destilación adjudicable al yoduro de hidrógeno.

La columna de destilación 6 es una unidad para realizar la tercera etapa de destilación y sirve como la denominada columna de eliminación del componente con punto de ebullición más alto en la presente realización. La tercera etapa de destilación es una etapa para purificar además el ácido acético por el tratamiento de purificación de la segunda corriente de ácido acético continuamente introducida a la columna de destilación 6. Mientras tanto, esto no es una etapa indispensable en la presente realización. La columna de destilación 6 consiste en, por ejemplo, una columna de destilación, tal como una columna de platos o una columna de relleno. En el caso de adoptar una columna de platos como la columna de destilación 6, el número teórico de platos de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50, y la razón de reflujo es, por ejemplo, de 0,2 a 3000 según el número teórico de platos. En el interior de la columna de destilación 6 en la tercera etapa de destilación, la presión superior de la columna se ajusta, por ejemplo, de -100 a 150 kPa (presión manométrica), y la presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y se ajusta a, por ejemplo, de -90 a 180 kPa (presión manométrica). En el interior de la columna de destilación 6 en la tercera etapa de destilación, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y menor que el punto de ebullición del ácido acético en la presión superior de la columna fijada y se ajusta a de 50 a 150°C, y la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del ácido acético en la presión inferior de la columna fijada y se ajusta a de 70 a 160°C.

Se retira de manera continua un vapor como corriente superior de la línea 38 desde la parte superior de columna de la columna de destilación 6. Una fracción inferior se retira de manera continua a la línea 39 desde la parte inferior de columna de la columna de destilación 6. 6b indica un recalentador. Una corriente lateral (líquido o gas) se retira de manera continua a la línea 46 desde la posición de altura entre la parte superior de columna y la parte inferior de columna de la columna de destilación 6. La posición de conexión de la línea 46 con respecto a la columna de destilación 6 puede ser, tal como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 34 con respecto a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6, pero puede ser más baja que la posición de conexión de la línea 34 con respecto a la columna de destilación 6 o puede ser igual a la posición de conexión de la línea 34 con respecto a la columna de destilación 6.

El vapor retirado desde la parte superior de columna de la columna de destilación 6 contiene una cantidad más grande de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (componentes con punto de ebullición más bajo) que el del ácido acético en comparación con la fracción inferior de la columna de destilación 6 y contiene, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol y ácido fórmico. Dicho vapor se introduce de manera continua al condensador 6a a través de la línea 38.

El condensador 6a separa el vapor de la columna de destilación 6 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol y ácido fórmico. Al menos una porción de la porción del condensado se somete a reflujo de manera continua a la columna de destilación 6 desde el condensador 6a a través de la línea 40. Una porción (destilado) de la porción del condensado puede reciclarse a la primera corriente de ácido acético en la línea 27 antes de la introducción a la columna de destilación 5 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 41 y 42. Junto con esto o en lugar de esto, una porción (destilado) de la porción del condensado puede reciclarse a la corriente de vapor en la línea 21 antes de la introducción a la columna de destilación 3 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 41 y 43. Además, una porción (destilado) de la porción del condensado puede reciclarse al recipiente de reacción 1 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 44 y 23. Además, tal como se mencionó anteriormente, una porción del destilado del condensador 6a puede alimentarse al sistema de depuración 8 y usarse como un líquido de absorción en este sistema. En el sistema de depuración 8, una porción gaseosa después de la absorción de una porción útil se descarga a la parte exterior del aparato. Luego, una porción de líquido que contiene los componentes útiles se introduce o se recicla al recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de reciclado 48 y 23 y se reutiliza. Además, una porción del destilado del condensador 6a puede conducir a diversas bombas (no se muestran) operadas en el aparato, a través de líneas (no se muestran) y se usa como disoluciones de sellado en estas bombas. Además, una porción del destilado del condensador 6a puede retirarse de manera constante a la parte exterior del aparato a través de una línea de retirada fijada a la línea 40, o puede retirarse de manera no constante a la parte exterior del aparato según sea necesario. En el caso en el que una porción (destilado) de la porción del condensado se elimina del sistema de tratamiento por destilación en la columna de destilación 6, la cantidad del destilado (razón del destilado) es, por ejemplo, del 0,01 al 30% en masa, preferiblemente del 0,1 al 10% en masa, más preferiblemente del 0,3 al 5% en masa, más preferiblemente del 0,5 al 3% en masa, del condensado generado en el condensador 6a. Por otro lado, la porción gaseosa generada en el condensador 6a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol,

acetaldehído y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 6a a través de las líneas 45 y 15.

Una fracción inferior retirada por medio de una línea 39 desde la parte inferior de la columna de destilación 6 contiene componentes con un punto de ebullición más alto que el del ácido acético (componentes con punto de ebullición más alto) en una cantidad más grande que en la corriente superior desde la columna de destilación 6, incluyendo, por ejemplo, ácido propiónico, y un acetato tal como acetato de potasio (en un caso en el que un álcali tal como hidróxido de potasio se alimenta a una línea 34 y similar). Además, la fracción inferior retirada de la parte inferior de columna de la columna de destilación 6 a través de la línea 39 también contiene, por ejemplo, un metal corroído tal como un metal formado en o liberado de la pared interior de un miembro que constituye este aparato de producción de ácido acético, y un compuesto de yodo derivado de yodo corrosivo y metal corroído, etc. En la presente realización, dicha fracción inferior se descarga a la parte exterior de aparato de producción de ácido acético.

La corriente lateral retirada continuamente a la línea 46 de la columna de destilación 6 se introduce de manera continua como una tercera corriente de ácido acético a la siguiente columna de resina de intercambio de iones 7. Esta tercera corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la segunda corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna de destilación 6. Específicamente, la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,8 al 99,999% en masa siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético. En la presente realización, la posición de retirada de la corriente lateral de la columna de destilación 6 es más alta que la posición de introducción de la segunda corriente de ácido acético con respecto a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6. En otra realización, la posición de retirada de la corriente lateral de la columna de destilación 6 es la misma que o más baja que la posición de introducción de la segunda corriente de ácido acético con respecto a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6. Un simple destilador (evaporador) puede usarse en lugar de la columna de destilación 6. Dado que especialmente el ácido acético que tiene un valor de prueba de permanganato de potasio muy alto se obtiene por un tratamiento de destilación en la columna de destilación 5 según la presente invención, la columna de destilación 6 puede omitirse.

Una columna de resina de intercambio de iones 7 es una unidad de purificación para realizar la etapa de eliminación por adsorción. La etapa de eliminación por adsorción es una etapa para purificar además el ácido acético a través de adsorción y eliminación de principalmente un yoduro de alquilo (tal como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo y yoduro de decilo) contenido en una cantidad muy pequeña en una tercera corriente de ácido acético introducida de manera continua a una columna de resina de intercambio de iones 7. A este respecto, puede alimentarse una segunda corriente de ácido acético desde la columna de destilación 5 a la columna de resina de intercambio de iones 7 omitiendo la columna de destilación 6. La etapa de eliminación por adsorción utilizando una columna de resina de intercambio de iones 7 no es indispensable.

En la columna de resina de intercambio de iones 7, una resina de intercambio de iones que tiene la capacidad de adsorber los yoduros de alquilo se rellena en la columna para establecer un lecho de resina de intercambio de iones. Los ejemplos de dicha resina de intercambio de iones pueden incluir resinas de intercambio de cationes en donde una porción de los protones de salida en un grupo de intercambio tal como un grupo de ácido sulfónico, un grupo carboxilo o un grupo de ácido fosfónico se sustituye por un metal tal como plata o cobre. En la etapa de eliminación por adsorción, por ejemplo, la tercera corriente de ácido acético (líquido) fluye a través de la parte interior de la columna de resina de intercambio de iones 7 rellena con dicha resina de intercambio de iones y en el transcurso de este flujo, las impurezas tales como yoduros de alquilo en la tercera corriente de ácido acético se adsorben a la resina de intercambio de iones y se eliminan de la tercera corriente de ácido acético. En la columna de resina de intercambio de iones 7 en la etapa de eliminación por adsorción, la temperatura interna es, por ejemplo, de 18 a 100°C, y la velocidad de la corriente de ácido acético [el rendimiento del ácido acético por m³ del volumen de la resina (m³/h)] es, por ejemplo, de 3 a 15 m³/h·m³ (volumen de la resina).

Una cuarta corriente del ácido acético se conduce de manera continua a la línea 47 desde el extremo inferior de la columna de resina de intercambio de iones 7. La concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético. Específicamente, la cuarta corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la tercera corriente de ácido acético introducida continuamente a la columna de resina de intercambio de iones 7. La concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,9 al 99,999% en masa o de no menos de este intervalo siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético. En este método de producción, esta cuarta corriente de ácido acético puede retenerse en un tanque de producto (no se muestra).

En este aparato de producción de ácido acético, una así denominada columna del producto o columna de acabado que es una columna de destilación puede disponerse como una unidad de purificación para purificar adicionalmente la cuarta corriente de ácido acético de la columna de resina de intercambio de iones 7. En el caso en el que dicha columna del producto se dispone, la columna del producto consiste en, por ejemplo, una columna de destilación tal

como una columna de platos o una columna de relleno. En el caso de adoptar una columna de platos como columna del producto, el número teórico de platos de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50, y la razón de reflujo es, por ejemplo, de 0,5 a 3000 según el número teórico de platos. En el interior de la columna del producto en la etapa de purificación, la presión superior de la columna se ajusta a, por ejemplo, de -195 a 150 kPa (presión manométrica), y la presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y se ajusta a, por ejemplo, de -190 a 180 kPa (presión manométrica). En el interior de la columna del producto, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y menor que el punto de ebullición del ácido acético en la presión superior de la columna fijada y se ajusta a de 50 a 150°C, y la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del ácido acético en la presión inferior de la columna fijada y se ajusta a de 70 a 160°C. Un simple destilador (evaporador) puede usarse en lugar de la columna del producto o la columna de acabado.

En el caso de disponer la columna del producto, toda o una porción de la cuarta corriente de ácido acético (líquido) de la columna de resina de intercambio de iones 7 se introduce continuamente a la columna de producto. Un vapor como una corriente superior que contiene una cantidad muy pequeña de los componentes con punto de ebullición más bajo (por ejemplo, yoduro de metilo, agua, acetato de metilo, dimetil éter, crotonaldehído, acetaldehído y ácido fórmico) se retira de manera continua de la parte superior de columna de dicha columna del producto. Este vapor se separa en una porción del condensado y una porción gaseosa en un condensador predeterminado. Una porción de la porción del condensado se somete a reflujo de manera continua a la columna del producto, y otra porción de la porción del condensado puede reciclarse al recipiente de reacción 1 o desecharse a la parte exterior del sistema, o ambos. La porción gaseosa se alimenta al sistema de depuración 8. Una fracción inferior que contiene una muy pequeña cantidad de componentes con punto de ebullición más alto se extrae de manera continua de la parte inferior de columna de la columna del producto. Esta fracción inferior se recicla a, por ejemplo, la segunda corriente de ácido acético en la línea 34 antes de la introducción a la columna de destilación 6. Una corriente lateral (líquido) se retira de manera continua como una quinta corriente de ácido acético desde la posición de altura entre la parte superior de columna y la parte inferior de columna de la columna del producto. La posición de retirada de la corriente lateral de la columna del producto es más baja que, por ejemplo, la posición de introducción de la cuarta corriente de ácido acético con respecto a la columna del producto en la dirección de altura de la columna del producto. La quinta corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la cuarta corriente de ácido acético introducida continuamente a la columna del producto. Específicamente, la concentración de ácido acético de la quinta corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la quinta corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,9 al 99,999% en masa o de no menos de este intervalo siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético. Esta quinta corriente de ácido acético se retiene en, por ejemplo, un tanque del producto (no se muestra). La columna de resina de intercambio de iones 7 puede colocarse aguas abajo de la columna del producto en lugar de (o además de) su colocación aguas abajo de la columna de destilación 6 para tratar la corriente de ácido acético desde la columna del producto.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no pretende limitarse por estos ejemplos. A este respecto, las partes, %, ppm, ppb todas se basan en la masa. Se midió una concentración del agua por el método de determinación del agua de Karl Fischer; se midió una concentración del ion de metal por medio del análisis de ICP (o análisis de adsorción atómica); y se midieron las concentraciones de otros componentes por cromatografía de gas.

Ejemplo comparativo 1

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo en una planta piloto de ácido acético del método de metanol (véase la figura 1).

En un evaporador, se alimentaron al evaporador cuatrocientas partes de un líquido de la mezcla de reacción [composición: el 7,8% de yoduro de metilo (MeI), el 2,1% de acetato de metilo (MA), el 2,5% de agua (H₂O), 910 ppm de un complejo de rodio (en cuanto a Rh), el 14,1% de yoduro de litio (LiI), 250 ppm de acetaldehído (AD), 1,3 ppm de crotonaldehído (CR), 1,5 ppm de 2-etil crotonaldehído (2ECR), 250 ppm de ácido propiónico (PA), 40 ppm de ácido fórmico (FA), 4,5 ppm de acetato de butilo (BA), y ácido acético como resto (sin embargo, estaba contenida una cantidad muy pequeña de impurezas) obtenida en un recipiente de reacción [presión total de 2,8 MPa (presión absoluta), presión parcial del monóxido de carbono de 1,4 MPa (presión absoluta), presión parcial del hidrógeno de 0,04 MPa (presión absoluta), y temperatura de reacción de 187°C], y se calentó el evaporador para evaporar el 25% de la misma (velocidad de evaporación: 25%). Se alimentaron cien partes del vapor del evaporador [composición: el 28,1% de yoduro de metilo, el 4,9% de acetato de metilo, el 1,9% de agua, 651 ppm de acetaldehído, 1,4 ppm de crotonaldehído, 0,22 ppm de 2-etil crotonaldehído, 73 ppm de ácido propiónico, 85 ppm de ácido fórmico, 0,6 ppm de acetato de butilo y ácido acético como resto (sin embargo, estaba contenida una cantidad muy pequeña de impurezas)] a una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo [20 platos reales, posición de alimentación: el segundo plato de la parte inferior, presión superior de la columna de 250 kPa (presión absoluta) y temperatura superior de la columna de 140°C]. Se condensó el vapor superior de la columna y se separó a una fase acuosa y una fase orgánica en un decantador, y luego se envió una porción de la

fase orgánica (11 partes) a una columna de eliminación de acetaldehído [80 platos reales, posición de alimentación: el onceavo plato de la parte inferior, presión superior de la columna de 280 kPa (presión absoluta) y temperatura superior de la columna de 52°C] para separar el acetaldehído, que luego se descargó fuera del sistema. Se recicló la fracción inferior después de la eliminación del acetaldehído (11 partes, casi equivalentes a la mezcla de carga) al sistema de reacción. Se recicló la porción restante de la fase orgánica (41 partes) directamente al recipiente de reacción. Se sometió a reflujo una porción de la fase acuosa en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo y se recicló la porción restante (1,5 partes) al recipiente de reacción como un líquido destilado. La cantidad sometida a reflujo/cantidad de destilado de la fase acuosa se definió como una razón de reflujo, que se ajustó a 2. Se retiraron tres partes de la fracción inferior de la parte inferior de columna de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo y se reciclaron al sistema de reacción. Se retiraron sesenta y cinco partes como una corriente de corte lateral (SC) desde una parte intermedia (el cuarto plato de la parte inferior) de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo y se alimentaron a una columna de deshidratación [50 platos reales, posición de alimentación: el plato treinta y cuatro de la parte inferior, presión superior de la columna de 295 kPa (presión absoluta) y temperatura superior de la columna de 150°C]. Se sometió a reflujo (se recicló) una porción del condensado de vapor superior de la columna de la columna de deshidratación a la columna de deshidratación y se recicló la porción restante (19 partes) como un líquido destilado al sistema de reacción. La razón de reflujo (cantidad sometida a reflujo/cantidad del destilado) de la columna de deshidratación se ajustó a 0,3. Como resultado, se obtuvieron 46 partes del ácido acético del producto como una fracción inferior de la parte inferior de columna de la columna de deshidratación. En el ácido acético del producto, el contenido de crotonaldehído fue de 0,99 ppm, el contenido de 2-etil crotonaldehído fue de 0,03 ppm y el contenido de acetato de butilo fue de 0,76 ppm. Se midió el tiempo del permanganato (tiempo de camaleón) del ácido acético del producto como 50 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 1

Se realizó el mismo experimento que en el ejemplo comparativo 1 salvo que se alimentaron 20 partes de 41 partes de la fase orgánica [composición: el 0,3% de alcanos, 1300 ppm de acetaldehído, el 12,5% de acetato de metilo, el 0,7% de agua, el 1,9% de ácido acético, 1,5 ppm de crotonaldehído, 0,1 ppm de 2-etil crotonaldehído, 0,3 ppm de acetato de butilo y yoduro de metilo como resto (sin embargo, estaba contenida una cantidad muy pequeña de impurezas)] que se reciclaron directamente en el recipiente de reacción en el ejemplo comparativo 1 a la columna de eliminación de crotonaldehído [columna de relleno; número teórico de platos: 10, posición de alimentación: el quinto plato teórico de la parte inferior, presión superior de la columna de 280 kPa (presión absoluta) y temperatura superior de la columna de 52°C] (otras 21 partes de la fase orgánica se reciclaron directamente al recipiente de reacción), para destilar 19,48 partes a una razón de reflujo de 0,01 [composición de destilado: 1305 ppm de acetaldehído, el 12,5% de acetato de metilo, el 0,7% de agua, el 0,1% de ácido acético, 1,4 ppm de crotonaldehído, 0,05 ppm de 2-etil crotonaldehído, 0,2 ppm de acetato de butilo y yoduro de metilo como resto (sin embargo, estaba contenida una cantidad muy pequeña de impurezas)], que se hizo circular al decantador, y se retiraron 0,52 partes de una fracción inferior [composición inferior: el 2,1% de acetato de metilo, el 1,5% de agua, el 5,5% de yoduro de metilo, 6,4 ppm de crotonaldehído, 13,3 ppm de 2-etil crotonaldehído, 6,9 ppm de acetato de butilo, el 1,2% de alcanos y ácido acético como resto (sin embargo, estaba contenida una cantidad muy pequeña de impurezas)] desde la parte inferior de la columna. Con este cambio, se cambiaron las composiciones de las disoluciones del procedimiento respectivas. Como resultado, en el ácido acético del producto obtenido como la fracción inferior de la parte inferior de columna de la columna de deshidratación el contenido de crotonaldehído fue de 0,95 ppm, el contenido de 2-etil crotonaldehído fue de 0,03 ppm y el contenido de acetato de butilo fue de 0,71 ppm. Se midió el tiempo del permanganato (tiempo de camaleón) del ácido acético del producto como 70 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se realizó el mismo experimento que en el ejemplo 1 salvo que la razón de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo se cambió a 15 y la razón de reflujo de la columna de deshidratación se cambió a 10. Con este cambio, se cambiaron las composiciones de las disoluciones del procedimiento respectivas. Como resultado, en el ácido acético del producto obtenido de la parte inferior de columna de la columna de deshidratación el contenido de crotonaldehído fue de 0,24 ppm, el contenido de 2-etil crotonaldehído fue de 0,19 ppm y el contenido de acetato de butilo fue de 2,1 ppm. El tiempo del permanganato (tiempo de camaleón) del ácido acético del producto se midió como 200 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se realizó el mismo experimento que en el ejemplo 2 salvo que la razón de reflujo de la columna de eliminación del crotonaldehído se cambió a 0,1. Con este cambio, se cambiaron las composiciones de las disoluciones del procedimiento respectivas. Además, la cantidad del líquido de destilado y la cantidad de la fracción inferior de la columna de eliminación de crotonaldehído se cambiaron a 19,52 partes y 0,48 partes, respectivamente. Lo anterior fue provocado porque el agua destilada fuera de la parte superior de la columna se separó mejor, y se separó finalmente en la fracción inferior. Como resultado, en el ácido acético del producto obtenido de la parte inferior de columna de la columna de deshidratación el contenido de crotonaldehído fue de 0,23 ppm, el contenido de 2-etil crotonaldehído fue de 0,18 ppm y el contenido de acetato de butilo fue de 2,0 ppm. El tiempo del permanganato

(tiempo de camaleón) del ácido acético del producto se midió como 220 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4

5 Se realizó el mismo experimento que en el ejemplo 2 salvo que la razón de reflujo de la columna de eliminación del crotonaldehído se cambió a 1. Con este cambio, se cambiaron las composiciones de las disoluciones del procedimiento respectivas. Además, la cantidad del líquido de destilado y la cantidad de la fracción inferior de la columna de eliminación de crotonaldehído se cambiaron a 19,56 partes y 0,44 partes, respectivamente. Lo anterior fue provocado porque el agua destilada fuera de la parte superior de la columna se separó mucho mejor, y se separó finalmente en la fracción inferior. Como resultado, en el ácido acético del producto obtenido de la parte inferior de columna de la columna de deshidratación el contenido de crotonaldehído fue de 0,20 ppm, el contenido de 2-etil crotonaldehído fue de 0,18 ppm y el contenido de acetato de butilo fue de 1,8 ppm. El tiempo del permanganato (tiempo de camaleón) del ácido acético del producto se midió como 280 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 5

15 Se realizó el mismo experimento que en el ejemplo 2 salvo que la razón de reflujo de la columna de eliminación del crotonaldehído se cambió a 10. Con este cambio, se cambiaron las composiciones de las disoluciones del procedimiento respectivas. Además, la cantidad del líquido de destilado y la cantidad de la fracción inferior de la columna de eliminación de crotonaldehído se cambiaron a 19,6 partes y 0,4 partes, respectivamente. Lo anterior fue provocado porque el agua destilada fuera de la parte superior de la columna se separó mucho mejor, y se separó finalmente en la fracción inferior. Como resultado, en el ácido acético del producto obtenido de la parte inferior de columna de la columna de deshidratación el contenido de crotonaldehído fue de 0,18 ppm, el contenido de 2-etil crotonaldehído fue de 0,16 ppm y el contenido de acetato de butilo fue de 1,8 ppm. El tiempo del permanganato (tiempo de camaleón) del ácido acético del producto se midió como 360 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 6

25 Se realizó el mismo experimento que en el ejemplo 2 salvo que la razón de reflujo de la columna de deshidratación se cambió a 20 y la razón de reflujo de la columna de eliminación de crotonaldehído se cambió a 50. Con este cambio, se cambiaron las composiciones de las disoluciones del procedimiento respectivas. Además, la cantidad del líquido de destilado de la columna de eliminación de crotonaldehído fue de 19,6 partes, y la composición del destilado fue de: 1298 ppm de acetaldehído, el 12,5% de acetato de metilo, el 0,7% de agua, el 0,01% de ácido acético, 0,1 ppm de crotonaldehído, 0,00 ppm de 2-etil crotonaldehído, 0,00 ppm de acetato de butilo y yoduro de metilo como resto (sin embargo, estaba contenida una cantidad muy pequeña de impurezas). La cantidad de la fracción inferior de la columna de eliminación de crotonaldehído fue de 0,4 partes y la composición de la fracción inferior fue de: el 0,3% de acetato de metilo, el 0,1% de agua, el 0,05% de yoduro de metilo, 120 ppm de crotonaldehído, 13,5 ppm de 2-etil crotonaldehído, 6,9 ppm de acetato de butilo, el 1,2% de alcanos y ácido acético como resto (sin embargo, estaba contenida una cantidad muy pequeña de impurezas). Como resultado, en el ácido acético del producto obtenido de la parte inferior de columna de la columna de deshidratación el contenido de crotonaldehído fue de 0,16 ppm, el contenido de 2-etil crotonaldehído fue de 0,14 ppm y el contenido de acetato de butilo fue de 1,6 ppm. Se midió el tiempo del permanganato (tiempo de camaleón) del ácido acético del producto y fue de más de 420 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

45 En la tabla 1, CR representa crotonaldehído, 2ECR 2-etil crotonaldehído y BA acetato de metilo. En la tabla 1, los valores numéricos en las columnas con respecto a cada componente representan concentraciones. Líquido de destilado [CR]/mezcla de carga [CR] representa una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en un líquido de destilado con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior). Fracción inferior [CR]/mezcla de carga [CR] representa una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una fracción inferior a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior).

Tabla 1

	Ejemplo comparativo	Ejemplos					
	1	1	2	3	4	5	6
Razón de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior	2	2	15	15	15	15	15
Razón de reflujo de la columna de deshidratación	0,3	0,3	10	10	10	10	20
Razón de reflujo de la columna de eliminación del crotonaldehído	-	0,01	0,01	0,1	1	10	50

ES 2 761 850 T3

Líquido de la mezcla de reacción	CR (ppm)	1,3	1,1	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9
	2ECR (ppm)	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,2
	BA (ppm)	4,5	4,4	9,0	8,7	8,2	8,0	7,8
Alimentación a la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior	CR (ppm)	1,4	1,3	1,3	1,3	1,2	1,1	1,0
	2ECR (ppm)	0,22	0,24	0,34	0,33	0,32	0,32	0,30
	BA (ppm)	0,6	0,7	1,2	1,4	1,3	1,1	1,0
Líquido de corte lateral de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior	CR (ppm)	1,1	1,0	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2
	2ECR (ppm)	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2
	BA (ppm)	0,6	0,6	1,6	1,4	1,3	1,3	1,2
Columna de eliminación de crotonaldehído	Mezcla de carga CR (ppm)	-	1,5	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5
	Líquido de destilado CR (ppm)	-	1,4	2,5	2,3	1,0	0,3	0,1
	Fracción inferior CR (ppm)	-	6,4	7,5	17,3	81	110	120
	Líquido de destilado [CR]/mezcla de carga [CR]	-	0,93	0,96	0,88	0,38	0,12	0,04
	Fracción inferior [CR]/mezcla de carga [CR]	-	4,3	2,9	6,7	31	44	48
Fracción inferior de la columna de deshidratación (Producto)	CR (ppm)	0,99	0,95	0,24	0,23	0,20	0,18	0,16
	2ECR (ppm)	0,03	0,03	0,19	0,18	0,18	0,16	0,14
	BA (ppm)	0,76	0,71	2,1	2,0	1,8	1,8	1,6
Tiempo de camaleón del producto (minutos)		50	70	200	220	280	360	420<

Discusión sobre los resultados

5 A partir de la comparación del ejemplo comparativo 1 y el ejemplo, 1, es evidente que al ajustar la razón de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo a un valor de no menos de un valor específico, y operar la columna de eliminación de crotonaldehído en condiciones específicas, la concentración del crotonaldehído en el ácido acético del producto se reduce, y el tiempo de camaleón también se mejora.

10 A partir de la comparación del ejemplo 1 y ejemplo 2, es evidente que incluso en las mismas condiciones de operación de la columna de eliminación de crotonaldehído, si las razones de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, y una columna de deshidratación se aumentan, el tiempo de camaleón del producto se mejora de manera notable. Con referencia a los ejemplos 2 a 6, incluso en las mismas condiciones de razón de reflujo con respecto a una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo, si la razón de reflujo de la columna de eliminación de crotonaldehído se aumenta de manera que dicho crotonaldehído se concentre más en la parte inferior de columna de la columna de eliminación de crotonaldehído, la cantidad de crotonaldehído desechada se aumenta, y por lo tanto el tiempo de camaleón del ácido acético del producto se mejora.

15 Aunque la razón de reflujo de la columna de eliminación de crotonaldehído en los ejemplos 1, y 2 es de 0,01, que es extremadamente baja en comparación con la destilación ordinaria, dicha velocidad de reflujo baja puede aún contribuir a la separación del crotonaldehído, porque casi toda la mezcla de carga se destila fuera por la presente destilación, de manera que la velocidad del destilado es muy alta y casi al mismo nivel que la cantidad de la mezcla de carga. La concentración de yoduro de metilo en la fracción inferior en el ejemplo, 6 disminuye al límite más bajo, de manera que la cantidad desechada de yoduro de metilo útil se suprime.

25 De lo anterior, es evidente que si las razones de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo y/o la columna de deshidratación se aumentan para concentrar el crotonaldehído en la parte superior de la columna, y para reciclar el mismo a un recipiente de reacción; en el recipiente de reacción el crotonaldehído se transforma en 2-etil crotonaldehído o acetato de butilo (crotonaldehído + acetaldehído → 2-etil crotonaldehído, crotonaldehído + hidrógeno → alcohol butílico, alcohol butílico + ácido acético → acetato de butilo); y se elimina crotonaldehído de manera eficiente al aumentar la razón de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo para concentrar el crotonaldehído en la parte superior de la columna,

y realizar una operación de destilación en la fracción superior de la columna (por ejemplo, fase orgánica), debido al efecto sinérgico del mismo, puede lograrse la mejora de calidad inesperada.

En conclusión, la composición de la presente invención y sus variaciones se anexan a continuación.

[1] Un método para producir ácido acético, que comprende:

5 una etapa de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema de catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo así como ácido acético, acetato de metilo y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;

una etapa de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;

10 una etapa de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en al menos un componente con punto de ebullición más bajo seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;

15 una primera etapa de reciclado de la corriente superior de reciclar al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica a un recipiente de reacción; y

una etapa de eliminación del crotonaldehído de separar y eliminar crotonaldehído al tratar al menos otra porción de la fase acuosa y/o fase orgánica por medio de una columna de destilación;

20 en el que con respecto a una razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo a la primera columna de destilación, una razón de reflujo de la fase acuosa no es de menos de 2, cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo, una razón de reflujo de la fase orgánica no es de menos de 1, y cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica se someten a reflujo, una razón de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica no es de menos de 1,5; y en la etapa de eliminación de crotonaldehído la columna de destilación se opera de manera que al menos una de las siguientes condiciones (i) a (iii) se satisfaga:

(i) la razón de reflujo de la columna de destilación no es de menos de 0,01;

25 (ii) una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en un líquido destilado de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) es de menos de 1; y

30 (iii) una razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una fracción inferior de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en la mezcla de carga (anterior/posterior) es de más de 1.

[2] El método para producir ácido acético según [1], que comprende además una etapa de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por una segunda columna de destilación en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético.

35 [3] El método para producir ácido acético según [2], en el que una razón de reflujo de la segunda columna de destilación es de no menos de 0,3 (preferiblemente de no menos de 1,0, más preferiblemente de no menos de 5,0, aun más preferiblemente de no menos de 10, y en particular, preferiblemente de no menos de 12).

40 [4] El método para producir ácido acético según [2] o [3], en el que en la segunda corriente de ácido acético, una concentración de crotonaldehído no es de más de 0,98 ppm en masa (preferiblemente no más de 0,80 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa, aun más preferiblemente no más de 0,30 ppm en masa), y/o una concentración de 2-etil crotonaldehído no es de más de 1,0 ppm en masa (preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,30 ppm en masa, y aun más preferiblemente no más de 0,20 ppm en masa), y/o una concentración de acetato de butilo no es de más de 15 ppm en masa (preferiblemente no más de 10 ppm en masa, más preferiblemente no más de 8 ppm en masa, aun más preferiblemente no más de 5 ppm en masa y en particular, preferiblemente no más de 3 ppm en masa).

45 [5] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [2] a [4], en el que un valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético es de más de 50 minutos, (preferiblemente de no menos de 60 minutos, más preferiblemente de no menos de 100 minutos, aun más preferiblemente de no menos de 120 minutos, en particular, preferiblemente de no menos de 180 minutos, especialmente de manera preferida de no menos de 240 minutos, y entre otros de no menos de 360 minutos).

50 [6] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [2] a [5], en el que un límite superior de la razón de reflujo de la segunda columna de destilación es de 3000 (preferiblemente 1000, más preferiblemente 200, y aun más preferiblemente 100).

- [7] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [6], en donde el sistema de catalizador contiene además un yoduro iónico.
- [8] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [7], que comprende además una etapa de separación y eliminación de acetaldehído de separar y eliminar acetaldehído al destilar al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior.
- [9] El método para producir ácido acético según [8], en donde al menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica se recicla al recipiente de reacción.
- [10] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [9], en el que en la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación una concentración de crotonaldehído es de 0 a 5,0 ppm en masa (preferiblemente de 0,01 a 4,0 ppm en masa, más preferiblemente de 0,1 a 3,0 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,2 a 2,0 ppm en masa), y/o una concentración de 2-etil crotonaldehído es de 0 a 3,0 ppm en masa (preferiblemente de 0,01 a 2,5 ppm en masa, más preferiblemente de 0,02 a 2,0 ppm en masa, y aun más preferiblemente de 0,03 a 0,8 ppm en masa), y/o una concentración de acetato de butilo es de 0,1 a 13,0 ppm en masa (preferiblemente de 0,2 a 12,0 ppm en masa, y más preferiblemente de 0,3 a 9,0 ppm en masa).
- [11] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [10], en el que en la primera corriente de ácido acético, una concentración de crotonaldehído no es de más de 1,3 ppm en masa (preferiblemente no más de 1,0 ppm en masa, más preferiblemente no más de 0,85 ppm en masa, aun más preferiblemente no más de 0,5 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 0,25 ppm en masa), y/o una concentración de 2-etil crotonaldehído no es de más de 1,0 ppm en masa (preferiblemente no más de 0,50 ppm en masa), y/o una concentración de acetato de butilo no es de más de 15 ppm en masa (preferiblemente no más de 10 ppm en masa, más preferiblemente no más de 8 ppm en masa, aun más preferiblemente no más de 5 ppm en masa, y en particular, preferiblemente no más de 3 ppm en masa).
- [12] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [11], en el que la concentración de crotonaldehído en una mezcla de carga de la columna de destilación en la etapa de eliminación de crotonaldehído es de 0,01 a 50 ppm en masa (preferiblemente de 0,1 a 50 ppm en masa, más preferiblemente de 0,3 a 30 ppm en masa, aun más preferiblemente de 0,5 a 10 ppm en masa, en particular, preferiblemente de 0,8 a 7,0 ppm en masa, especialmente de 1,0 a 5,0 ppm en masa).
- [13] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [12], en el que en la etapa de eliminación del crotonaldehído la columna de destilación se opera de manera que todas las condiciones (i) a (iii) se satisfagan.
- [14] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [13], en el que la destilación se realiza por un procedimiento discontinuo en la etapa de eliminación del crotonaldehído.
- [15] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [14], en el que un rendimiento de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído es de 0,0001 a 50 partes en masa (preferiblemente de 0,001 a 30 partes en masa, más preferiblemente de 0,01 a 10 partes en masa y aun más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa) con respecto a una cantidad de la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación de 100 partes en masa.
- [16] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [15], en el que un condensado superior de la columna de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído se recicla en la fase acuosa y/o la fase orgánica y/o el recipiente de reacción.
- [17] El método para producir ácido acético según cualquiera de [1] a [16], en el que con respecto a la razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo a la primera columna de destilación, la razón de reflujo de la fase acuosa no es de menos de 3 (preferiblemente de no menos de 5, más preferiblemente de no menos de 8, y aun más preferiblemente de no menos de 12).
- [18] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [17], en el que con respecto a la razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo a la primera columna de destilación, la razón de reflujo de la fase acuosa no es de menos de 1,5 (preferiblemente de no menos de 2, más preferiblemente de no menos de 4, y aun más preferiblemente de no menos de 5).
- [19] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [18], en el que con respecto a la razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica se someten a reflujo en la primera columna de destilación, la razón de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica no es de menos de 2,3 (preferiblemente de no menos de 3,5, más preferiblemente de no menos de 6, y aun más preferiblemente de no menos de 8,5).
- [20] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [19], en el que un límite superior de la

razón de reflujo de la primera columna de destilación es de 3000 (preferiblemente 1000, más preferiblemente 100, y aun más preferiblemente 30).

5 [21] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [20], en el que en (i) anterior, la razón de reflujo de la columna de destilación es de no menos de 0,05 (preferiblemente de no menos de 0,5, más preferiblemente de no menos de 5, aun más preferiblemente de no menos de 20, y en particular, preferiblemente de no menos de 30).

[22] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [21], en el que en (i) anterior, un límite superior de la razón de reflujo de la columna de destilación es de 1000.

10 [23] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [22], en el que en (ii) anterior, la razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en el líquido destilado de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en la mezcla de carga (anterior/posterior) no es de más de 0,95 (preferiblemente no más de 0,80, más preferiblemente no más de 0,70, aun más preferiblemente no más de 60, en particular, preferiblemente no más de 0,50, especialmente de manera preferida no más de 0,30, y entre otras no más de 0,20).

15 [24] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [23], en el que en (iii) anterior, la razón de la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en la fracción inferior de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en la mezcla de carga (anterior/posterior) es de no menos de 1,2 (preferiblemente de no menos de 1,5, más preferiblemente de no menos de 2,0, aun más preferiblemente de no menos de 3,0, en particular, preferiblemente de no menos de 4,0, especialmente de manera preferida de no menos de 5,0, incluso aun más preferiblemente de no menos de 10, y entre otras de no menos de 20).

[25] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [24], en el que el crotonaldehído se concentra en la parte inferior de columna de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído, y se descarga fuera del sistema como la fracción inferior junto con el ácido acético.

25 [26] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [25], en el que una concentración de acetaldehído en un líquido de la mezcla de reacción en el recipiente de reacción no es de más de 500 ppm en masa (preferiblemente no más de 450 ppm en masa, más preferiblemente no más de 400 ppm en masa, aun más preferiblemente no más de 350 ppm en masa, en particular, preferiblemente no más de 300 ppm en masa, y especialmente no más de 250 ppm en masa).

30 [27] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [26], en el que una concentración del crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción en el recipiente de reacción no es de más de 5 ppm en masa (preferiblemente no más de 3 ppm en masa, y más preferiblemente no más de 2 ppm en masa).

35 [28] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [27], en el que una concentración del 2-etil crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción en el recipiente de reacción no es de más de 5 ppm en masa (preferiblemente no más de 3 ppm en masa, y más preferiblemente no más de 2 ppm en masa).

[29] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [28], en el que una concentración de acetato de butilo en un líquido de la mezcla de reacción en el recipiente de reacción es de 0,1 a 15 ppm en masa (preferiblemente de 1 a 12 ppm en masa, y más preferiblemente de 2 a 9 ppm en masa).

40 [30] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [29], en el que una presión parcial del hidrógeno en el recipiente de reacción no es de menos de 0,01 MPa (presión absoluta) (preferiblemente de no menos de 0,015 MPa (presión absoluta), más preferiblemente de no menos de 0,02 MPa (presión absoluta), aun más preferiblemente de no menos de 0,04 MPa (presión absoluta), en particular, preferiblemente de no menos de 0,06 MPa (presión absoluta), y especialmente de no menos de 0,07 MPa (presión absoluta)).

45 [31] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [30], en el que un límite superior de una presión parcial del hidrógeno en el recipiente de reacción es de 0,5 MPa (presión absoluta) (preferiblemente de 0,2 MPa (presión absoluta)).

50 [32] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [31], en el que una posición de alimentación de un líquido de alimentación a la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído en un caso en el que la destilación se realiza de manera continua es una posición del 20% al 80% (de 2/10 a 8/10) hacia abajo desde la parte superior en una dirección de altura de la columna de destilación.

[33] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [32], en el que en la etapa de eliminación del crotonaldehído al menos una porción de un condensado de un vapor superior de la columna de la columna de destilación se somete a reflujo a la columna de destilación y al menos otra porción del condensado se retira como el líquido de destilado y se recicla a la fase acuosa y/o la fase orgánica y/o el recipiente de reacción.

[34] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [33], en el que una fracción inferior que contiene crotonaldehído se retira de la parte inferior de columna de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído.

5 [35] El método para producir ácido acético según uno cualquiera de [1] a [34], en el que con respecto a la razón de reflujo de la primera columna de destilación la razón de reflujo de la fase acuosa no es de menos de 2.

Aplicabilidad industrial

Un método para producir ácido acético según la presente invención puede usarse como un método industrial para producir ácido acético por un procedimiento de carbonilación de un método de metanol (procedimiento de producción de ácido acético de un método de metanol).

10 Lista de signos de referencia

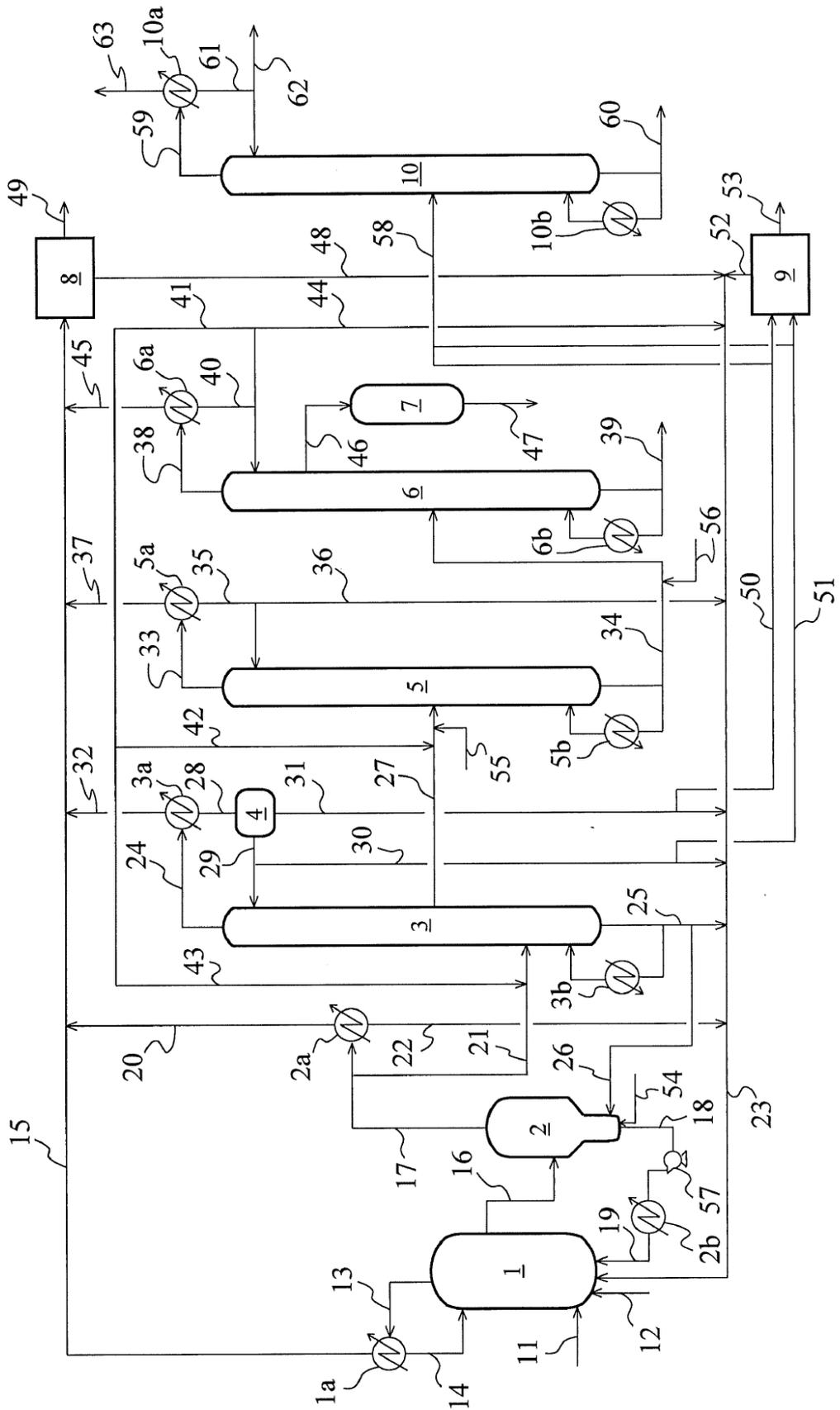
- 1: recipiente de reacción
- 2: evaporador
- 3, 5, 6 y 10: columna de destilación
- 4: decantador
- 15 7: columna de resina de intercambio de iones
- 8: sistema de depuración
- 9: sistema de separación y eliminación de acetaldehído
- 16: línea de alimentación de la mezcla de reacción
- 17: línea de descarga de la corriente de vapor
- 20 18 y 19: línea de reciclado de la corriente de líquido residual
- 54: línea de introducción del gas que contiene monóxido de carbono
- 55 y 56: línea de introducción de hidróxido de potasio
- 57: bomba de circulación del catalizador
- 91: columna de destilación (primera columna de eliminación del acetaldehído)
- 25 92: columna de extracción
- 93: columna de destilación (segunda columna de eliminación del acetaldehído)
- 94: columna de destilación (columna de destilación por extracción)
- 95: decantador
- 96: decantador
- 30 97: columna de destilación (columna de eliminación del acetaldehído)
- 98: columna de destilación (columna de destilación por extracción)
- 99: decantador
- 200: bandeja de la chimenea

REIVINDICACIONES

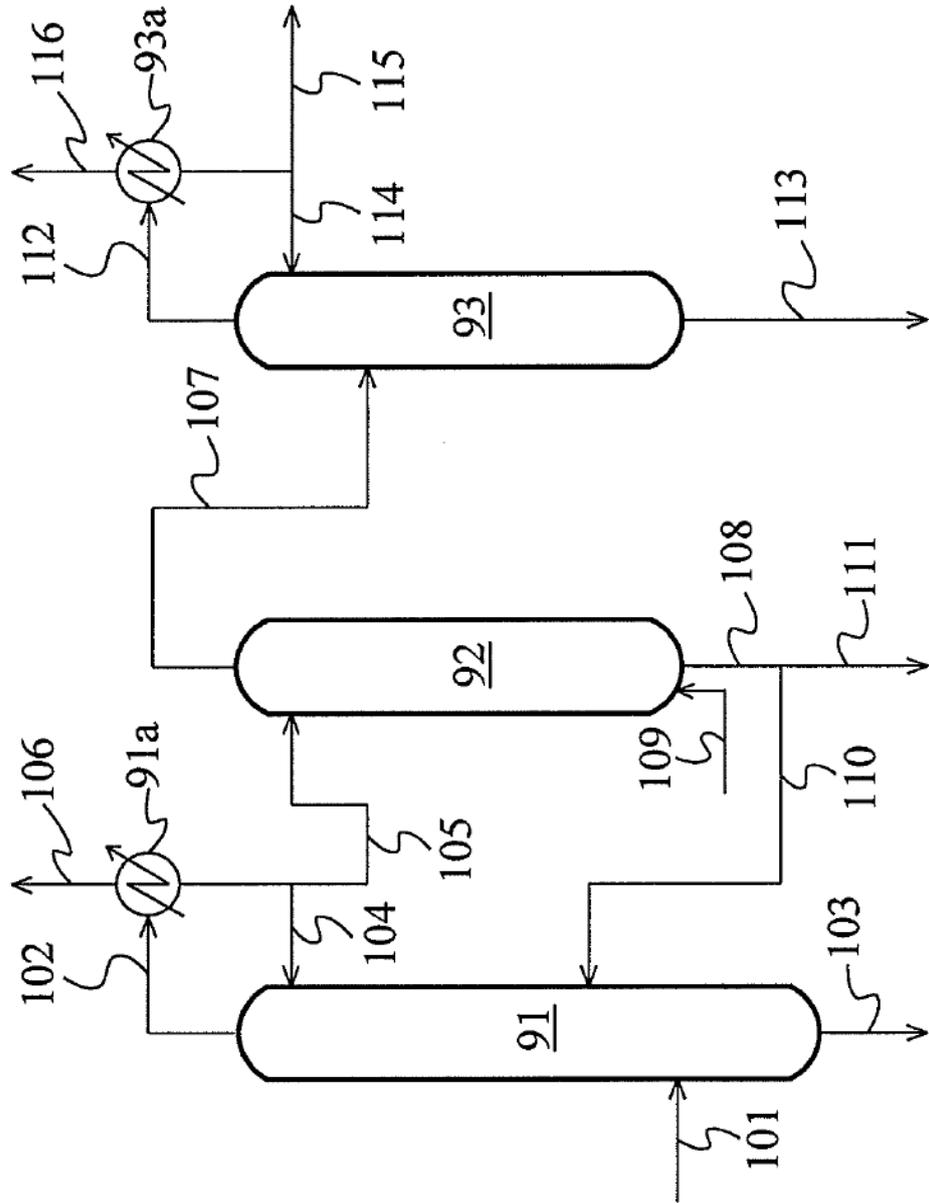
1. Método para producir ácido acético, que comprende:
 - 5 una etapa de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema de catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo, así como ácido acético, acetato de metilo y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;
 - una etapa de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;
 - 10 una etapa de eliminación del componente con punto de ebullición más bajo de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en al menos un componente con punto de ebullición más bajo seleccionado de entre yoduro de metilo y acetaldehído, y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético, y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;
 - una primera etapa de reciclado de la corriente superior de reciclar al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica a un recipiente de reacción; y
 - 15 una etapa de eliminación del crotonaldehído de separar y eliminar crotonaldehído al tratar al menos otra porción de la fase acuosa y/o fase orgánica por medio de una columna de destilación;
 - en el que con respecto a una razón de reflujo de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo a la primera columna de destilación, una razón de reflujo de la fase acuosa no es de menos de 2, cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo, una razón de reflujo de la fase orgánica no es de menos de 1, y cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica se someten a reflujo, una razón de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica no es de menos de 1,5; y en la etapa de eliminación de crotonaldehído la columna de destilación se opera de manera que al menos una de las siguientes condiciones (i) a (iii) se satisfaga:
 - (i) la razón de reflujo de la columna de destilación no es de menos de 0,01;
 - 25 (ii) una razón de una concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en un líquido destilado de la columna de destilación con respecto a una concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una mezcla de carga (anterior/posterior) es de menos de 1; y
 - (iii) una razón de una concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en una fracción inferior de la columna de destilación con respecto a la concentración de crotonaldehído (ppm en masa) en la mezcla de carga (anterior/posterior) es de más de 1.
 - 30
2. Método para producir ácido acético según la reivindicación 1, que comprende además una etapa de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por una segunda columna de destilación en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético.
- 35 3. Método para producir ácido acético según la reivindicación 2, en el que una razón de reflujo de la segunda columna de destilación no es de menos de 0,3.
4. Método para producir ácido acético según la reivindicación 2 o 3, en el que en la segunda corriente de ácido acético, una concentración de crotonaldehído no es de más de 0,98 ppm en masa; y/o una concentración de 2-etil crotonaldehído no es de más de 1,0 ppm en masa; y/o una concentración de acetato de butilo no es de más de 15 ppm en masa.
- 40 5. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que un valor de prueba de permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético es de más de 50 minutos.
6. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sistema de catalizador contiene además un yoduro iónico.
- 45 7. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además una etapa de separación y eliminación de acetaldehído de separar y eliminar acetaldehído destilando al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior.
8. Método para producir ácido acético según la reivindicación 7, en el que al menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de al menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica se recicla al recipiente de reacción.
- 50

9. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación, una concentración de crotonaldehído es de 0 a 5,0 ppm en masa, y/o una concentración de 2-etil crotonaldehído es de 0 a 3,0 ppm en masa, y/o una concentración de acetato de butilo es de 0,1 a 13,0 ppm en masa.
- 5 10. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la primera corriente de ácido acético, una concentración de crotonaldehído no es de más de 1,3 ppm en masa, y/o una concentración de 2-etil crotonaldehído no es de más de 1,0 ppm en masa, y/o una concentración de acetato de butilo no es de más de 15 ppm en masa.
- 10 11. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una concentración de crotonaldehído en una mezcla de carga de una columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído es de 0,01 a 50 ppm en masa.
12. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en la etapa de eliminación del crotonaldehído la columna de destilación se opera de manera que todas las condiciones (i) a (iii) se satisfagan.
- 15 13. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la destilación se realiza por un procedimiento discontinuo en la etapa de eliminación del crotonaldehído.
- 20 14. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que un rendimiento de la columna de destilación en la etapa de eliminación del crotonaldehído es de 0,0001 a 50 partes en masa con respecto a una cantidad de la corriente de vapor alimentada a la primera columna de destilación de 100 partes en masa.

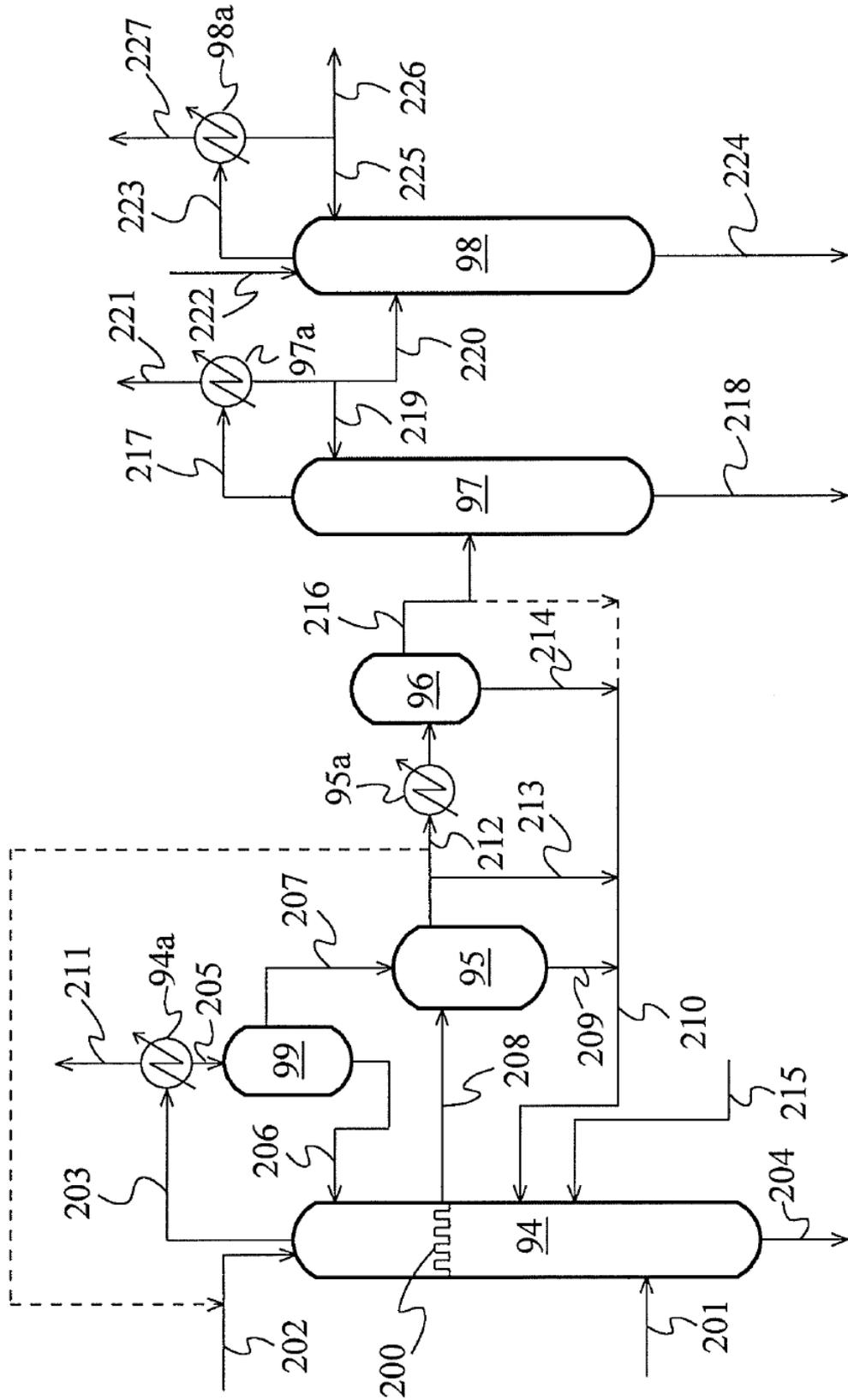
[Figura 1]



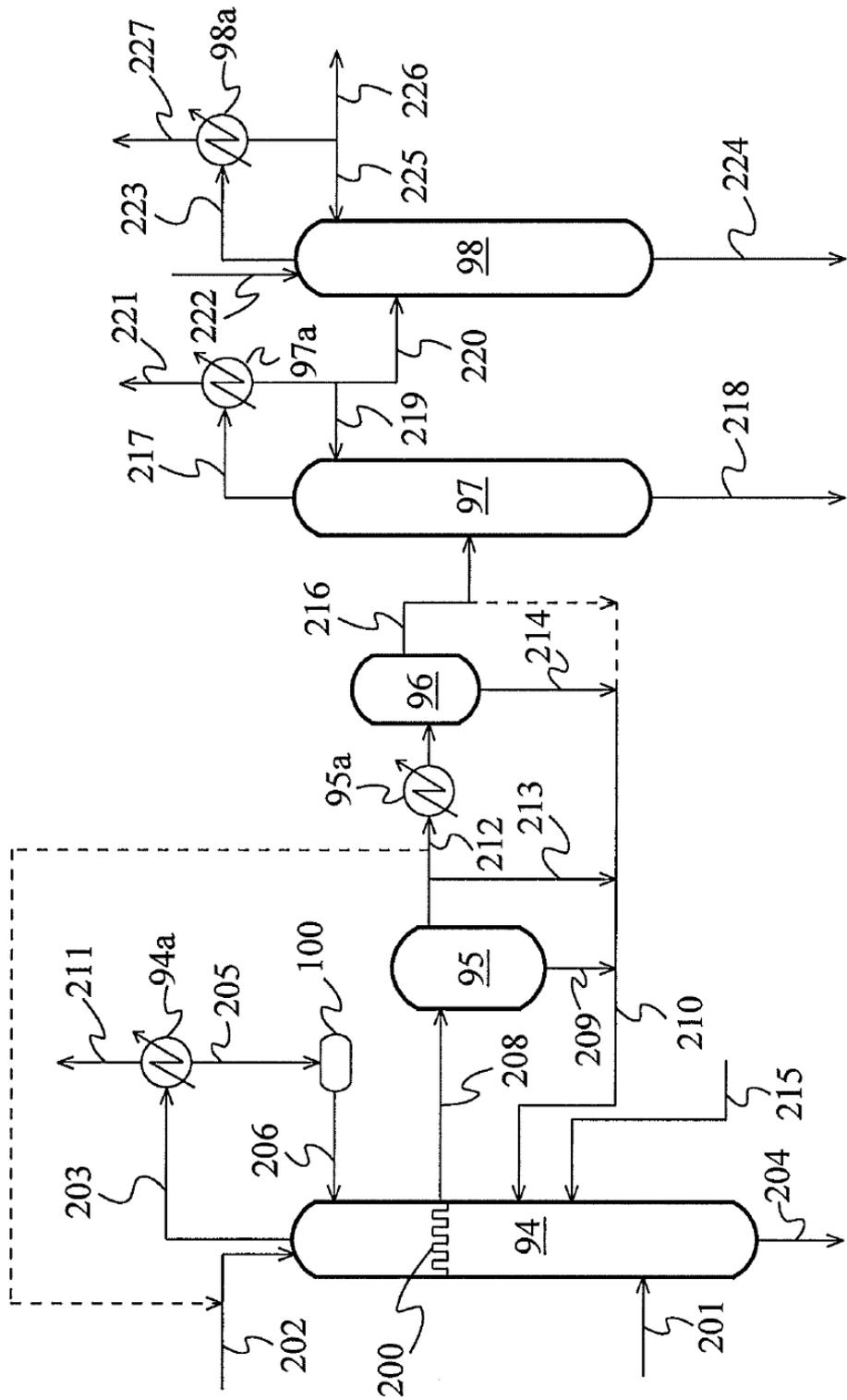
[Figura 2]



[Figura 3]



[Figura 4]



[Figura 5]

