

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 755**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/44** (2006.01)

**C07C 53/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2017 PCT/JP2017/019574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018 WO18135015**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2017 E 17732013 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3372577**

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

30 Prioridad:

**18.01.2017 JP 2017006646**  
**02.03.2017 JP 2017039390**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, MASAHIKO y**  
**MIZUTANI, YOSHIHISA**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI , Peter**

ES 2 772 755 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**

La presente invención se refiere a un método para producir ácido acético.

**5 Técnica anterior**

10 Un procedimiento de carbonilación 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 retirada 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 producto se prepara por medio de una columna de eliminación de componentes con punto de ebullición más alto posterior a la columna de deshidratación, y, además, una columna de producto (documento de patente 1, etc.).

15 En tal procedimiento de producción de ácido acético, una columna de destilación para destilar una disolución de ácido acético bruto que contiene ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético para purificar el ácido acético, por ejemplo, la columna de deshidratación, la columna de retirada de componentes con punto de ebullición más alto, o la columna de producto descritas anteriormente, presenta el problema importantes de que el aparato está corroído. Por tanto, se usa un material costoso que tiene resistencia a la corrosión, o es necesario reparar una parte corroída, lo que conduce a un aumento en el coste del equipo o el coste de mantenimiento.

20 El documento de patente 2 da a conocer un procedimiento para producir ácido acético, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de reacción de carbonilación para hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético, una etapa de evaporación para separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual, una etapa de retirada de componentes con punto de ebullición más bajo para separar la corriente de vapor mediante la destilación en una corriente superior rica en componentes con punto de ebullición más bajo y una corriente de ácido acético rica en ácido acético, y una etapa de destilación de ácido acético para purificar el ácido acético. La etapa de destilación de ácido acético se realiza en una segunda columna de destilación.

25 El documento de patente 3 se refiere a un método para producir ácido acético, comprendiendo dicho método una etapa de reacción de carbonilación para hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético, una etapa de evaporación para separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual, una etapa de retirada de componentes con punto de ebullición más bajo para separar la corriente de vapor mediante la destilación en una corriente superior rica en componentes con punto de ebullición más bajo y una corriente de ácido acético rica en ácido acético, y una etapa de destilación de ácido acético para purificar el ácido acético. La etapa de destilación de ácido acético se realiza en una segunda columna de destilación.

30 Los documentos de patente 4 y 5 se refieren a la purificación de ácido acético. La purificación se realiza en una columna de destilación que se hace funcionar preferiblemente a una temperatura de fondo por debajo de 163°C.

35 El documento de patente 6 da a conocer un método para producir ácido acético, comprendiendo dicho método una etapa de reacción de carbonilación para hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético, una etapa de evaporación para separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual, una etapa de retirada de componentes con punto de ebullición más bajo para separar la corriente de vapor mediante la destilación en una corriente superior rica en componentes con punto de ebullición más bajo y una corriente de ácido acético rica en ácido acético, y una etapa de destilación de ácido acético para destilar la corriente de ácido acético para purificar el ácido acético. La corriente de vapor obtenida de la etapa de evaporación se destila en una columna de destilación de corrientes de cabeza ligeras para formar una corriente superior, una corriente de producto de ácido acético y una corriente de fondo.

40 El documento de patente 7 da a conocer un método para producir ácido acético, comprendiendo dicho método una etapa de reacción de carbonilación para hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético, una etapa de evaporación súbita para separar la mezcla de reacción en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual y una etapa de retirada de componentes con punto de ebullición más bajo. El documento menciona además el paso de un ácido acético seco a una columna de destilación de corrientes de cabeza pesadas, en el que se separa un subproducto de ácido propiónico del ácido acético seco.

55

**Lista de referencias****Bibliografía de patentes**

Documento de patente 1: patente Japonesa Abierta al Público No. 2006-182691

Documento de patente 2: documento US 2013/264186 A1

5 Documento de patente 3: documento US 2015/025270 A1

Documento de patente 4: documento US 4.029.553

Documento de patente 5: documento US 3.772.156

Documento de patente 6: documento WO 2010/077261 A1

Documento de patente 7: documento US 6.458.996 B1

10 **Sumario de la invención**

**Problema técnico**

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método capaz de suprimir la corrosión de un aparato de destilación como un método para producir ácido acético, que comprende la etapa de destilar una disolución de ácido acético bruto que contiene ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético para purificar el ácido acético.

**Solución al Problema**

Para alcanzar el objetivo, los presentes inventores han estudiado primero la asociación de la composición de una fracción del fondo de columna de una columna de destilación con la temperatura del fondo de columna.

En el procedimiento de carbonilación del método de metanol, un catalizador de metal tal como un catalizador de rodio se utiliza como catalizador, y yoduro de metilo se utiliza como un cocatalizador. Por tanto, el yoduro de hidrógeno se produce como un subproducto en el sistema de reacción. Aunque el yoduro de metilo y el yoduro de hidrógeno se separan en mayor medida por destilación en una columna de deshidratación, el yoduro de hidrógeno de un orden de ppb o ppm está presente en una fracción del fondo de la columna de deshidratación. Por tanto, un álcali tal como el hidróxido de potasio se suministra al interior de la columna o la fracción de fondo de la columna de deshidratación para neutralizar el yoduro de hidrógeno residual. Las sales de metal alcalino formadas (yoduros de metal alcalino o acetatos de metal alcalino) se retiran mediante un equipo de destilación (por ejemplo, una columna de retirada de componentes con punto de ebullición más alto) en la siguiente etapa. Dichas sales de metal alcalino se concentran en el fondo de la columna de destilación y se desechan junto con ácido acético de una línea del fondo. Sin embargo, la cantidad de estas sales de metal alcalino desechadas se minimiza para mejorar la tasa de uso de ácido acético. Por tanto, la concentración de sal de metal alcalino en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación aumenta, y un aumento en el punto de ebullición provocado por las sales se produce de manera que se eleva la temperatura del fondo de columna (temperatura del fondo) de la columna de destilación.

Debido a que casi no hay agua en el fondo de la columna de destilación (por ejemplo, una columna de retirada de componentes con punto de ebullición más alto) descrita anteriormente, se forma anhídrido acético a través de la reacción de deshidratación de ácido acético. Este anhídrido acético se forma en gran cantidad por el efecto catalítico de un yoduro metálico (por ejemplo, yoduro de hierro), si lo hay, generado por la corrosión del equipo de destilación por yoduro de hidrógeno. En el caso de proporcionar una etapa de tratamiento de resina de intercambio iónico en una etapa de purificación de ácido acético, la reacción de deshidratación mediada por un catalizador ácido se acelera para aumentar el anhídrido acético si se elimina una parte de la resina, un grupo de ácido sulfónico o similares. Por tanto, en el caso de disponer una columna de destilación (por ejemplo, una columna de producto) para purificar ácido acético aguas abajo de la etapa de tratamiento de resina de intercambio iónico, el anhídrido acético está presente en una gran cantidad en una fracción del fondo de columna de esta columna de destilación de manera que se eleva la temperatura del fondo de columna.

Además, las impurezas con punto de ebullición más alto, tal como el ácido propiónico, que se producen como subproductos en el sistema de reacción, se concentran en el fondo de la columna de destilación. Esto también es en parte responsable de un aumento en la temperatura del fondo de columna.

A continuación, partiendo de estos estudios y análisis, los presentes inventores han examinado, mediante una prueba de corrosión, la asociación de los tipos y las cantidades de impurezas con punto de ebullición mayores presentes en una fracción del fondo de columna de la columna de destilación, una temperatura y presión del fondo de columna y la corrosividad de diversos materiales. Como resultado, los presentes inventores han obtenido los hallazgos de que: la tasa de corrosión está notablemente influenciada por una temperatura; solo un material altamente duradero tal como el circonio o Hastelloy B2 entre las aleaciones a base níquel puede usarse a una

- temperatura de no menos de 160°C; incluso para el ácido acético puro, la tasa de corrosión aumenta a medida que se eleva el punto de ebullición por un aumento de la presión; bajo la misma presión de operación, la tasa de corrosión aumenta con el aumento de la concentración de acetato de potasio, anhídrido acético o ácido propiónico, lo que da como resultado un aumento del punto de ebullición; la tasa de corrosión difiere según los tipos de impurezas con punto de ebullición más alto; etc. La presente invención se basa en estos hallazgos y se ha completado a través de estudios adicionales.
- 5
- Específicamente, la presente invención proporciona un método para producir ácido acético, que comprende una etapa de reacción de carbonilación para hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético,
- 10 una etapa de evaporación para separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual,
- una etapa de retirada de componentes con punto de ebullición más bajo para separar la corriente de vapor mediante la destilación en una corriente superior rica en componentes con punto de ebullición más bajo y una corriente de ácido acético rica en ácido acético, y
- 15 una etapa de destilación de ácido acético para purificar el ácido acético,
- en el que la etapa de destilación de ácido acético tiene al menos una etapa de destilación de una disolución de ácido acético bruto que contiene ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético para purificar el ácido acético, la al menos una etapa de destilación de la disolución de ácido acético bruto va a realizarse en condiciones que implican una temperatura del fondo de columna de una columna de destilación de no más de 165°C y una presión del fondo de la columna de una columna de destilación de menos de 0,255 MPaG.
- 20 Se prefiere que la concentración de ácido acético en la disolución de ácido acético bruto no sea menos del 90% en masa.
- Se prefiere que la impureza que tenga un punto de ebullición más alto que el del ácido acético comprenda al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste, por ejemplo, en un acetato, anhídrido acético y ácido propiónico.
- 25 Se prefiere que la concentración de acetato de una fracción del fondo de columna de la columna de destilación no sea más del 34% en masa.
- Se prefiere que la concentración anhídrido acético de la fracción del fondo de columna de la columna de destilación no sea más del 90% en masa.
- 30 Se prefiere que la concentración de ácido propiónico de una fracción del fondo de columna de la columna de destilación no sea más del 90% en masa.
- Se prefiere que la destilación se realice en condiciones que implican una presión del fondo de columna de la columna de destilación de no menos de 0,01 MPaG y menos de 0,255 MPaG.
- 35 Se prefiere que la etapa de destilación de ácido acético tenga al menos una etapa de destilación en la que la concentración de ácido acético en la disolución de ácido acético bruto que va a someterse a la destilación no sea menos del 97% en masa, y en general de tales etapas, la destilación de la disolución de ácido acético bruto debe realizarse en condiciones que impliquen una temperatura del fondo de columna de la columna de destilación de no más de 165°C.
- Se prefiere que un material para la columna de destilación sea al menos un material seleccionado del grupo que consiste en una aleación de níquel, acero inoxidable, aluminio y titanio.
- 40 En el método de producción, se prefiere que la fracción del fondo de columna de la columna de destilación tenga una concentración de acetato de no más del 34% en masa, una concentración de anhídrido acético de no más del 90% en masa y una concentración de ácido propiónico de no más del 90% en masa, la presión del fondo de columna de la columna de destilación debe ser inferior a 0.255 MPa, el material para la columna de destilación debe ser al menos un material seleccionado del grupo que consiste en una aleación de níquel, acero inoxidable, aluminio y titanio y la temperatura del fondo de columna debe ser menos de 165°C.
- 45

#### **Efectos ventajosos de la invención**

- De acuerdo con la presente invención, se destila una solución de ácido acético crudo que contiene ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético para purificar el ácido acético. Esta destilación se realiza bajo una condición que involucra la temperatura del fondo de columna de una columna de destilación de no más de 165°C y una presión del fondo de columna de la columna de destilación de menos de 0,255 MPaG. Por lo tanto, la corrosión de la columna de destilación se puede suprimir significativamente incluso en el caso de realizar la destilación bajo una presión incrementada para mejorar la eficiencia de producción de ácido acético.
- 50

**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.

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

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

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

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

**Descripción de las realizaciones**

15 En el método para producir ácido acético según la presente invención, se destila una disolución bruta de ácido acético bruto que contiene ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético para purificar el ácido acético. En esta operación, la temperatura del fondo de columna de una columna de destilación se ajusta a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C). La temperatura del fondo de columna se refiere a la temperatura de la fracción del fondo de columna. La temperatura del fondo de columna de la columna de destilación se ajusta a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C), por lo que la corrosión del aparato de la columna de destilación puede eliminarse significativamente. Por tanto, incluso un material que no sea un material que tenga una alta resistencia a la corrosión (por ejemplo, circonio) puede usarse como material para la columna de destilación. Si la temperatura del fondo de columna de la columna de destilación es más de 165°C, las tasas de corrosión del acero inoxidable y algunas aleaciones a base de níquel son rápidas incluso en el caso de que no haya acetato, anhídrido acético y ácido propiónico en la fracción del fondo de columna. Estos materiales no son adecuados como materiales para el aparato de columna de destilación.

20 La temperatura del fondo de columna de la columna de destilación es preferiblemente no más de 160°C, más preferiblemente no más de 155°C, aún más preferiblemente no más de 150°C, de manera particularmente preferible no más de 140°C. Cuando la temperatura del fondo de columna de la columna de destilación no es más de 160°C, particularmente no más de 155°C, puede usarse acero inoxidable como material para el aparato de destilación, incluso si están presentes un acetato, anhídrido acético y ácido propiónico en cantidades considerables en la fracción del fondo de columna. Cuando la temperatura del fondo de columna de la columna de destilación no es más de 155°C, particularmente no más de 150°C, la corrosión puede eliminarse significativamente incluso si el material para el aparato de destilación es acero inoxidable. El límite inferior de la temperatura del fondo de columna es, por ejemplo, de 125°C, preferiblemente 130°C, y más preferiblemente 135°C.

25 La disolución de ácido acético bruto que va a someterse a la destilación puede contener ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético y preferiblemente contiene ácido acético como un componente principal. La concentración de ácido acético en la disolución de ácido acético bruto es preferiblemente no menos del 90% en masa (por ejemplo, no menos del 95% en masa), preferiblemente no menos del 97% en masa, más preferiblemente no menos del 98% en masa, de manera particularmente preferible no menos del 99% en masa.

30 La impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético no está particularmente limitada, y la presente invención produce grandes efectos, particularmente, en el caso de que al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un acetato, anhídrido acético y ácido propiónico se contiene como la impureza del punto de ebullición más alto. Los ejemplos del acetato incluyen acetatos de metales alcalinos tales como acetato de potasio.

35 La concentración de acetato en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación es, por ejemplo, no más del 34% en masa, preferiblemente no más del 23% en masa, más preferiblemente no más del 13% en masa, de manera adicionalmente preferible más del 10% en masa, de manera particularmente preferible no más del 1% en masa. Como la concentración de acetato en la fracción del fondo de columna es más baja, la tasa de corrosión es más lenta. El límite inferior de la concentración de acetato en la fracción del fondo de columna es, por ejemplo, 0 ppm en masa (o 1 ppm en masa). En el procedimiento de carbonilación de un método de metanol, tal como se describe anteriormente, se añade un álcali como el hidróxido de potasio para neutralizar el yoduro de hidrógeno altamente corrosivo producido como un subproducto en un sistema de reacción. El álcali añadido no solo reacciona con el yoduro de hidrógeno, sino que también reacciona con el ácido acético para formar un acetato (por ejemplo, acetato de potasio). Cuando se destila una disolución de ácido acético bruto que contiene un acetato de este tipo, el acetato se retiene en el fondo de columna de la columna de destilación. De este modo, la concentración de acetato en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación puede ajustarse, por ejemplo, aumentando o disminuyendo la cantidad de álcali añadido.

La concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación es, por ejemplo, no más del 90% en masa, preferiblemente no más del 74% en masa, más preferiblemente no más del 45% en masa, de manera adicionalmente preferible no más del 10% en masa, de manera particularmente preferible no más del 1% en masa. Como la concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna es más baja, la tasa de corrosión es más lenta. El límite inferior de la concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna es, por ejemplo, 0 ppm en masa (o 1 ppm en masa). La concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación puede ajustarse, por ejemplo, hidrolizando el anhídrido acético mediante la adición de agua en la tubería o en un aparato colocado aguas arriba de la columna de destilación, o en la destilación columna.

La concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación es, por ejemplo, no más del 90% en masa, preferiblemente no más del 75% en masa, más preferiblemente no más del 55% en masa, de manera adicionalmente preferible no más del 29% en masa, de manera particularmente preferible no más del 10% en masa (en particular, no más del 1% en masa). Como la concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna es más baja, la tasa de corrosión es más lenta. El límite inferior de la concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna es, por ejemplo, 0 ppm en masa (o 1 ppm en masa). La concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación puede reducirse, por ejemplo, mediante la reducción de la producción del ácido propiónico subproducto cambiando las condiciones de reacción, la separación y la retirada del acetaldehído responsable de la producción del ácido propiónico subproducto a partir de una disolución de procedimiento durante la recirculación de una parte de la disolución de procedimiento al sistema de reacción, seguido de la recirculación del sistema de reacción o disposición de una columna de destilación o un evaporador (columna de retirada de ácido propiónico) para la separación de ácido propiónico y retirada aguas arriba de la columna de destilación.

La presión del fondo de columna de la columna de destilación se ajusta de manera apropiada según la temperatura del fondo de columna deseada y la composición de la fracción del fondo de columna. La presión del fondo de columna es, por ejemplo, menos de 0,255 MPaG, preferiblemente no más de 0,24 MPaG, más preferiblemente no más de 0,23 MPaG, de manera particularmente preferible no más de 0,21 MPaG. En este contexto, "G" representa la presión manométrica. Como la concentración de la impureza del punto de ebullición más alto en la fracción del fondo de columna es más alta, el punto de ebullición es más alto. Por tanto, para alcanzar la temperatura del fondo de columna deseada, es necesario disminuir la presión del fondo de columna al aumentar la concentración de la impureza del punto de ebullición más alto en la fracción del fondo de columna. A una presión del fondo de columna más baja, la temperatura del fondo de columna se reduce de modo que se reduce la corrosividad. Sin embargo, debido a que la densidad del gas disminuye a una presión del fondo de columna más baja, esto es económicamente desventajoso porque surge la necesidad de aumentar el diámetro de la columna de la columna de destilación para mantener la cantidad dada de ácido acético producido. Por tanto, el límite inferior de la presión del fondo de columna de la columna de destilación es, por ejemplo, de 0,01 MPaG, preferiblemente 0,02 MPaG, más preferiblemente 0,03 MPaG, de manera particularmente preferible 0,05 MPaG. Según la presente invención, la temperatura del fondo de columna se ajusta a no más que el valor específico. Por tanto, incluso bajo presión aumentada, el ácido acético puede purificarse por destilación mientras se evita la corrosión del aparato. Por tanto, la presente invención aumenta la eficiencia de producción de ácido acético y, por tanto, es particularmente útil en el caso de realizar la destilación bajo presión aumentada.

En la presente invención, circonio, una aleación a base de níquel (Hastelloy B2, Hastelloy C, etc.), acero inoxidable [por ejemplo, SUS304, SUS316, SUS316L (material SUS que tiene una razón de carbono menor que la de SUS316), SUS317, SUS317L (el material de SUS que tiene una razón de carbono menor que la de SUS317), etc.], o un material con resistencia a la corrosión (por ejemplo, aluminio y titanio) equivalente o inferior a estos materiales puede usarse como material para la columna de destilación. En general, los precios de estos materiales se reducen en el orden del circonio > Hastelloy B2 > Hastelloy C > acero inoxidable. Según la presente invención, el acero inoxidable relativamente barato también puede usarse suficientemente como material para la columna de destilación porque la corrosión puede reducirse significativamente.

En la presente invención, se prefiere particularmente que la fracción del fondo de columna de la columna de destilación tenga una concentración de acetato de no más del 34% en masa, una concentración de anhídrido acético de no más del 90% en masa y una concentración de ácido propiónico de no más del 90% en masa, la presión del fondo de columna de la columna de destilación debe ser inferior a 0,255 MPa, y el material para la columna de destilación debe ser al menos un material seleccionado del grupo que consiste en una aleación a base de níquel, acero inoxidable, aluminio y titanio.

En la presente invención, el formato de la destilación puede ser cualquiera de destilación por lotes y destilación continua, y la destilación continua es más preferida desde el punto de vista de la eficiencia de producción, etc.

El método para producir ácido acético según la presente invención es particularmente útil en el procedimiento de carbonilación del método de metanol. Específicamente, en un procedimiento de producción de ácido acético que comprende una etapa de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético, una etapa de evaporación de separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción por carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual, una etapa de eliminación de

componentes con punto de ebullición más bajo de separación de la corriente de vapor por destilación en una corriente superior rica en componentes con punto de ebullición más bajo y una corriente de ácido acético rica en ácido acético, y una etapa de destilación de ácido acético para purificar el ácido acético, se prefiere que la etapa de destilación de ácido acético tenga al menos una etapa de destilación de una disolución de ácido acético bruto que contiene ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético en condiciones que incluyen una temperatura del fondo de columna de la columna de destilación de no más de 165°C y una presión del fondo de columna de la columna de destilación de menos de 0,255 MPaG para obtener ácido acético purificado.

En este caso, se prefiere que la etapa de destilación de ácido acético tenga al menos una etapa de destilación en la que una concentración de ácido acético en la disolución de ácido acético bruto que va a someterse a la destilación no sea menos del 97% en masa, y en todas de tales etapas, la disolución de ácido acético bruto debe destilarse en condiciones que impliquen una temperatura del fondo de columna de la columna de destilación de no más de 165°C para obtener ácido acético purificado.

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 retirada de acetaldehído 9, condensadores 1a, 2a, 3a, 5a, y 6a, un intercambiador de calor 2b, evaporadores 3b, 5b, y 6b, líneas 11 a 56, y una bomba 57 y se configura para ser capaz de 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 instantánea), una primera etapa de destilación, una segunda etapa de destilación, una tercera etapa de destilación, y una etapa de retirada 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, y la columna de resina de intercambio de iones 7, respectivamente. La primera etapa de destilación también se menciona como una etapa de retirada del componente con punto de ebullición más bajo, la segunda etapa de destilación también se menciona como una etapa de deshidratación y la tercera etapa de destilación también se menciona como una etapa de retirada del componente con punto de ebullición más alto. La primera etapa de destilación, la segunda etapa de destilación y la tercera etapa de destilación se incluyen en la "etapa de destilación de ácido acético para purificar el ácido acético" según la presente invención. En la presente invención, las etapas no se limitan a las descritas anteriormente y pueden excluir, de manera particular, el equipo de la columna de destilación 5, la columna de resina de intercambio iónico 7 y la separación de acetaldehído y el sistema de retirada 9 (columna de retirada de acetaldehído, etc.). Tal como se menciona posteriormente, una columna del producto puede colocarse corriente abajo de la columna de resina de intercambio de iones 7. Esta columna de producto también se incluye en la "etapa de destilación de ácido acético para purificar el ácido acético" según la presente invención.

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 bajo 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.



Las materias primas en la mezcla de reacción son metanol es 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 mostrado) 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 mostrado) 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).

El catalizador de metal en la mezcla de reacción promueve la reacción de carbonilación de metanol, y, por ejemplo, pueden usarse un catalizador de rodio o un catalizador de iridio. Por ejemplo, un complejo de rodio representado por la fórmula química  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  puede utilizarse como el catalizador de rodio. Por ejemplo, un complejo de iridio representado por la fórmula química  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  puede utilizarse como el catalizador de iridio. Un catalizador del complejo de metal se prefiere como el catalizador de metal. La concentración (basándose en el metal) del catalizador en la mezcla de reacción es, por ejemplo, de 200 a 5000 ppm en masa, 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

utiliza 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 exhibir 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, tal 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. Además, cuando se usa un catalizador de iridio, por ejemplo, puede usarse un compuesto de rutenio o un compuesto de osmio como el cocatalizador. La cantidad de estos compuestos que va a utilizarse es la cantidad total, por ejemplo, de 0,1 a 30 moles (en cuanto al metal), preferiblemente de 0,5 a 15 moles (en cuanto al metal) basándose en 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 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, de manera adicionalmente preferible del 1 al 6% en masa, de manera particularmente preferible 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 reduciendo la energía que se requiere para la retirada 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 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 del funcionamiento del aparato de producción de ácido acético, y el ácido acético generado como un producto principal de la reacción de carbonilación de metanol. Dicho ácido acético puede funcionar como un 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. El 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 utiliza 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. Otros ejemplos de los subproductos incluyen hidrógeno, metano, dióxido de carbono, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil-crotonaldehído, dimetil éter, alcanos, ácido fórmico, ácido propiónico y yoduros de alquilo tales como yoduro de hexilo y yoduro de decilo. Además, la mezcla de reacción puede contener un metal, como hierro, níquel, cromo, manganeso o molibdeno, generado por la corrosión del aparato (a continuación, en el presente documento, también denominado "metal corroído"), y otros metales como el cobalto, zinc y cobre. El metal corroído y otros metales también se mencionan colectivamente como "metal corroído, etc."

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

El vapor de una parte de fase gaseosa en el recipiente de reacción 1 durante el funcionamiento 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. Este vapor puede extraerse 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 vapor extraído, 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 parte del condensado y una parte gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La parte 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 recircula. La parte 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 parte gaseosa del condensador 1a. En esta separación y



recuperación, un método húmedo que se realiza utilizando un líquido de absorción para capturar los componentes útiles en la parte gaseosa se utiliza en la presente realización. Un disolvente de absorción que contiene al menos ácido acético y/o metanol se prefiere como el líquido de absorción. El líquido de absorción puede contener acetato de metilo. Por ejemplo, una parte del condensado de un vapor de la columna de destilación 6 que se menciona posteriormente puede utilizarse como el líquido de absorción. En la separación y recuperación, puede utilizarse 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 recirculación 48 y se recirculan. 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 utilizarse como una fuente de CO para introducirse al fondo del evaporador 2 que se menciona posteriormente o las líneas de recirculación de la corriente de líquido residual 18 y 19. En cuanto al tratamiento en el sistema de depuración 8 y la recirculación posterior al recipiente de reacción 1 y desecho, lo mismo ocurre con las partes gaseosas descritas posteriormente que se alimentan al sistema de depuración 8 desde otros condensadores. Para el método de producción de la presente invención, se prefiere tener una etapa de lavador químico de separar gas de escape del procedimiento en una corriente rica en monóxido de carbono y una corriente rica en ácido acético mediante tratamiento por absorción con un disolvente de absorción que contiene al menos ácido acético.

En el recipiente de reacción 1 durante el funcionamiento 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 extrae 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.

El evaporador 2 es una unidad para realizar la etapa de evaporación (etapa instantánea). 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 reduciendo la presión sin calentar la mezcla de reacción o la evaporación puede producirse reduciendo la presión mientras se 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 se va a separar en la etapa de evaporación es, por ejemplo, de 10/90 a 50/50 (corriente de vapor/corriente de líquido residual) en cuanto a la razón en masa. El vapor generado en esta etapa 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 extrae continuamente a la línea 17 (línea de descarga de corriente de vapor) del evaporador 2. Una parte de la corriente de vapor extraída del evaporador 2 se introduce de manera continua al condensador 2a, y otra parte de la corriente de vapor se introduce de manera continua a la siguiente columna de destilación 3 a través de la línea 21. La corriente de vapor tiene una concentración de ácido acético de, por ejemplo, el 40 al 85% en masa (preferiblemente del 50 al 85% en masa), de manera adicionalmente preferible del 50 al 75% en masa (por ejemplo, del 55 al 75% en masa), una concentración de yoduro de metilo de, por ejemplo, del 2 al 50% en masa (preferiblemente del 5 al 30% en masa), una concentración de agua de, por ejemplo, del 0,2 al 20% en masa (preferiblemente del 1 al 15% en masa) y una concentración de acetato de metilo de, por ejemplo, el 0,2 al 50% en masa (preferiblemente del 2 al 30% 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, 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 recircula. La línea 18 y la línea 19 se mencionan de manera colectiva como las líneas de recirculación 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 60 a 85% en masa.

El condensador 2a separa la corriente de vapor del evaporador 2 en una parte del condensado y una parte gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La parte 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 2a a través de las líneas 22 y 23 y se recircula. La parte 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. Ya que la reacción para producir ácido acético en la etapa de reacción que se mencionó anteriormente es una reacción exotérmica, una parte del calor acumulado en la mezcla de reacción se transfiere al vapor generado desde la mezcla de reacción en la etapa de evaporación (etapa instantánea). La parte del condensado generada por el enfriamiento de este vapor en el condensador 2a se recircula 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 retira de manera eficiente en el condensador 2a.

La columna de destilación 3 es una unidad para realizar la primera etapa de destilación y sirve como la denominada

columna de retirada del componente con punto de ebullición más bajo en la presente realización. La primera etapa de destilación es la etapa para someter la corriente de vapor introducida de manera continua a la columna de destilación 3 para tratamiento de destilación para separar y retirar 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 los 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 los platos. En el interior de la columna de destilación 3, la presión superior de columna se ajusta a, por ejemplo, de 80 a 160 kPa y la presión del fondo de la columna es más alta que la presión superior de columna y se ajusta a, por ejemplo, de 85 a 180 kPa. En el interior de la columna de destilación 3, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura menor al punto de ebullición del ácido acético en la presión superior de la columna fijada y se ajusta a 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 del fondo de la columna fijada y se ajusta a 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 la columna de la columna de destilación 3, un vapor como la corriente superior se extrae de manera continua a la línea 24. Desde el fondo de la columna de la columna de destilación 3, una fracción del fondo se extrae de manera continua a la línea 25. 3b indica un evaporador. Desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y el fondo de la columna de la columna de destilación 3, la corriente de ácido acético (primera corriente de ácido acético; líquido) como una corriente lateral se extrae de manera continua a través de la línea 27.

El vapor extraído desde la parte superior de la 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 del fondo 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 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 parte del condensado y una parte gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La parte del condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se introduce de manera continua al decantador 4 desde el condensador 3a a través de la línea 28. La parte 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 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, y ácido fórmico. En la presente realización, una parte de la fase acuosa se somete a reflujo en la columna de destilación 3 a través de la línea 29, y otra parte de la fase acuosa se introduce al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 29, 30 y 23, y se recircula. Una parte de la fase orgánica se introduce en el recipiente de reacción 1 a través de las líneas 31 y 23 y se recircula. Otra parte de la fase orgánica y/o una parte restante de la fase acuosa se introduce al sistema de separación y retirada del acetaldehído 9 a través de las líneas 31 y 50 y/o las líneas 30 y 51.

En la etapa de separación y retirada del acetaldehído utilizando el sistema de separación y retirada del acetaldehído 9, el acetaldehído contenido en la fase orgánica y/o la fase acuosa se separa y se retira mediante 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 recirculan 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 retirada del acetaldehído. Según este flujo, en el caso de tratar, por ejemplo, la fase orgánica en la etapa de separación y retirada del acetaldehído, la fase orgánica se alimenta a una columna de destilación (primera columna de retirada del acetaldehído) 91 a través de una línea 101 y se separa mediante 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 parte del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 91 (línea 104), y la parte 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 retirada 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 parte del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación

93 (línea 114), y la parte 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 del fondo de la primera columna de retirada del acetaldehído 91, un 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 del fondo de la segunda columna de retirada del acetaldehído 93 se recirculan al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 103, 111 y 113, respectivamente, o se recirculan a un área apropiada del procedimiento y se vuelven a utilizar. Por ejemplo, el refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna de extracción 92, puede recircularse a la columna de destilación 91 a través de una línea 110. El líquido de la línea 113 se descarga normalmente 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 retirada del acetaldehído, por ejemplo, la fase acuosa se alimenta a la columna de destilación (primera columna de retirada 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 parte del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 91 (línea 104), y la parte 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 columna de destilación (segunda columna de retirada 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 parte del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 93 (línea 114), y la parte 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 del fondo de la primera columna de retirada del acetaldehído 91, un 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 del fondo de la segunda columna de retirada del acetaldehído 93 se recirculan al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 103, 111 y 113, respectivamente, o se recirculan a un área apropiada del procedimiento y se vuelven a utilizar. Por ejemplo, el refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna de extracción 92, puede recircularse a la columna de destilación 91 a través de la línea 110. El líquido de la línea 113 se descarga normalmente a la parte exterior como descarga de agua. Un gas que no se ha condensado en el condensador 91a o 93a (línea 106 ó 116) se somete a tratamiento por absorción en el sistema de depuración 8 o se desecha.

El acetaldehído derivado de la corriente del procedimiento que contiene al menos el agua, el ácido acético (AC), el yoduro de metilo (MeI) y el acetaldehído (AD) también puede separarse y retirarse mediante el uso de destilación extractiva, 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 procedimiento se alimenta a una columna de destilación (columna de destilación extractiva). 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 la que el yoduro de metilo y acetaldehído en la columna de destilación se concentran. Un líquido (extracto) que cae desde la zona de concentración se extrae 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 cae de la zona de concentración puede extraerse 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 cae de la zona de concentración se coloca en esta columna de destilación de manera que un líquido (extracto) recibido por esta unidad puede extraerse 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, el acetaldehído puede extraerse con una concentración alta de un concentrado de yoduro de metilo y el acetaldehído utilizando un disolvente de extracción (normalmente, agua). Además, la región entre el sitio de introducción del disolvente de extracción y el sitio de corte lateral se utiliza como una zona de extracción. Por tanto, el acetaldehído puede extraerse de manera eficiente con una pequeña cantidad del disolvente de extracción. Por tanto, por ejemplo, el número de platos en la columna de destilación puede disminuirse de manera drástica en comparación con un método para extraer un extracto por destilación extractiva desde el fondo de la columna de la columna de destilación (columna de destilación extractiva). 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 disminuirse en comparación con un método para combinar la destilación por retirada de aldehído de la figura 2 con una extracción de agua utilizando una pequeña cantidad de un disolvente de extracción. Por 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 del fondo (fracción del fondo de la 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 del fondo. La fase orgánica (fase

de yoduro de metilo) obtenida por la separación de la corriente lateral puede recircularse a esta columna de destilación. En este caso, la posición de recirculación de la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral es preferiblemente más baja que la posición de extracción 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 de procedimiento puede introducirse a esta columna de destilación (columna de destilación extractiva). 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 extracción 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. También, la posición de introducción del disolvente miscible es preferiblemente inferior a una posición de recirculación en el caso en el que la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recircula a esta columna de destilación. La fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recircula 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 disminuirse, y la concentración del acetato de metilo en la fase acuosa obtenida por la separación del extracto puede reducirse. Por 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 extractiva) es, por ejemplo, de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, de manera adicionalmente preferible de 3 a 30, de manera particularmente preferible de 5 a 20. El acetaldehído puede separarse y retirarse 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 extractiva para uso en la retirada 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 procedimiento) (anterior/posterior) puede seleccionarse desde el intervalo de 0,0001/100 a 100/100 y normalmente 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, de manera adicionalmente preferible de 0,1/100 a 5/100. La temperatura superior de la columna de la columna de destilación (columna de destilación extractiva) es, por ejemplo, de 15 a 120°C, preferiblemente de 20 a 90°C, más preferiblemente de 20 a 80°C, de manera adicionalmente preferible de 25 a 70°C. La presión superior de la columna es, del orden de, por ejemplo, 0,1 a 0,5 MPa en cuanto a la presión absoluta. Otras condiciones para la columna de destilación (columna de destilación extractiva) pueden ser las mismas como aquéllas para una columna de destilación o una columna de destilación extractiva para uso en la retirada del acetaldehído convencional.

La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que muestra otro ejemplo del sistema de separación y retirada del acetaldehído utilizando una destilación extractiva descrita anteriormente. En este ejemplo, la fase orgánica y/o la fase acuosa (mezcla de carga) obtenidas por la separación de la corriente del procedimiento se alimenta a una parte media (posición entre la parte superior de la columna y el fondo de la 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 extractiva se realice en la columna de destilación 94 (columna de destilación extractiva). Una bandeja de chimenea 200 para recibir un líquido (extracto) que cae desde una zona de concentración en la que 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 extractiva, preferiblemente toda la cantidad, del líquido en la bandeja de la chimenea 200 se extrae, 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 separe en 2 fases en un decantador 96. La fase acuosa en el decantador 96 se alimenta a una columna de destilación 97 (columna de retirada 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 parte del condensado (principalmente, acetaldehído y yoduro de metilo) se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 97, y la parte restante se desecha o se alimenta a una columna de destilación 98 (columna de destilación extractiva) a través de una línea 220. El agua se introduce a la misma desde cerca de la parte superior de la columna de la columna de destilación 98 a través de una línea 222, seguido por destilación extractiva. 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 parte del condensado (principalmente, yoduro de metilo) se somete a reflujo en la parte superior de la columna, y la parte restante se recircula 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 recircula 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 parte de la fase acuosa del decantador 95 y la fase orgánica del decantador 96 se recirculan a la columna de destilación 94 a través de las líneas 213 y 210 y las líneas 214 y 210, respectivamente, pero no pueden recircularse. Una parte de la fase acuosa del decantador 95 puede utilizarse como un disolvente de extracción (agua) en la columna de destilación 94. Una parte de la fase acuosa del decantador 96 puede recircularse 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 procedimiento 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 recirculación 210. Una fracción del fondo de la columna de destilación 94 se recircula al sistema de reacción. Un vapor en la parte superior de la 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 la 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 del fondo (el agua es un componente principal) de la columna de destilación 97 y una fracción del fondo (el agua que contiene una pequeña cantidad de acetaldehído) de la columna de destilación 98 (columna de destilación extractiva) se descargan a la parte exterior del sistema a través de las líneas 218 y 224, respectivamente, o se recirculan al sistema de reacción. Un gas que no se ha condensado en el condensador 94a, 97a o 98a (línea 211, 221 ó 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 retirada del acetaldehído utilizando una destilación extractiva descrita anteriormente. En este ejemplo, un condensado de un vapor de la parte superior de la 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 en la parte superior de la columna de la columna de destilación 94 a través de la línea 206. Los otros puntos son los mismos como 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 retirada del acetaldehído utilizando una destilación extractiva descrita anteriormente. En este ejemplo, toda la cantidad de un líquido en la bandeja de la chimenea 200 se extrae, se introduce directamente al enfriador 95a a través de la línea 208 sin la parte media del decantador 95, se enfría, y se alimenta al decantador 96. Los otros puntos son los mismos como en el ejemplo de la figura 4.

En la figura 1 descrita anteriormente, la parte 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 parte 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 parte de líquido que contiene los componentes útiles tal como yoduro de metilo se recircula en el recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de recirculación 48 y 23 y se vuelve a utilizar.

La fracción inferior extraída del fondo de la 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 del fondo también contiene, por ejemplo, ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua. En la presente realización, una parte de dicha fracción del fondo se introduce de manera continua al evaporador 2 a través de las líneas 25 y 26 y se recircula, y otra parte de la fracción del fondo se introduce de manera continua al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 25 y 23 y se recircula.

La primera corriente de ácido acético que se extrae de manera continua como una corriente lateral de la columna de destilación 3 se enriquece más 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. Además, la primera corriente de ácido acético puede contener, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico. La primera corriente de ácido acético tiene una concentración de yoduro de metilo de, por ejemplo, no más del 8% en masa (del 0,1 al 8% en masa), preferiblemente del 0,2 al 5% en masa; una concentración de agua de, por ejemplo, no más del 8% en masa (del 0,1 al 8% en masa), preferiblemente del 0,2 al 5% en masa; y una concentración de acetato de metilo de, por ejemplo, no más del 8% en masa (del 0,1 al 8% en masa), preferiblemente del 0,2 al 5% en masa. La posición de conexión de la línea 27 a la columna de destilación 3 puede ser, como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 21 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 a la columna de destilación 3 o puede ser igual a la posición de conexión de la línea 21 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. La primera corriente de ácido acético extraída como una corriente lateral de la columna de destilación 3, la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 3 o el condensado del vapor en el fondo de columna de la columna de destilación 3 puede introducirse de manera directa y continua en la columna de destilación descrita a continuación sin usar la columna de destilación 5 (etapa de deshidratación).

- 5 A la primera corriente de ácido acético que fluye a través de la línea 27, puede alimentarse o añadirse hidróxido de potasio 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 disminuirse 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 atribuible al yoduro de hidrógeno. En este procedimiento, el hidróxido de potasio puede alimentarse o añadirse a un sitio apropiado en el que está presente el yoduro de hidrógeno. El hidróxido de potasio añadido durante el procedimiento también reacciona con ácido acético para formar acetato de potasio.
- 10 La columna de destilación 5 es una unidad para realizar la segunda etapa de destilación y sirve como la 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 introducida continuamente a la columna de destilación 5. En la columna de destilación 5, se prefiere que, como se especifica en la presente invención, la primera corriente de ácido acético alimentada a través de la línea 27 se destile en condiciones que impliquen una temperatura del fondo de columna de no más de 165°C para obtener ácido acético purificado. 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 la columna de destilación 5, el número teórico de los 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 los platos. En el interior de la columna de destilación 5 en la segunda etapa de destilación, se prefiere que la presión de la parte superior de columna y la presión del fondo de columna se deben establecer según la composición de la fracción del fondo de columna tal como la temperatura del fondo de columna no es más de 165°C. La presión superior de columna se establece, por ejemplo, de 0,10 a 0,28 MPaG, preferiblemente de 0,15 a 0,23 MPaG, y aún más preferiblemente de 0,17 a 0,21 MPaG. La presión del fondo de columna es más alta que la presión superior de columna y es, por ejemplo, de 0,13 a 0,31 MPa, preferiblemente de 0,18 a 0,26 MPa y más preferiblemente de 0,20 a 0,24 MPa. En el interior de la columna de destilación 5 en la segunda etapa de destilación, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y más baja que el punto de ebullición del ácido acético a la presión superior de la columna fijada y se ajusta de 110 a 160°C, y la temperatura del fondo de columna es, por ejemplo, una temperatura de no menos que el punto de ebullición del ácido acético en la presión del fondo de columna establecida y se ajusta a de 120 a 165°C (preferiblemente de 125 a 160°C, de manera adicionalmente preferible de 130 a 155°C).
- 20 Un vapor como una corriente superior se extrae de manera continua de la línea 33 desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 5. Una fracción del fondo se extrae de manera continua de la línea 34 desde el fondo de columna de la columna de destilación 5. 5b indica un evaporador. Una corriente lateral (líquido o gas) puede extraerse manera continua a la línea 34 desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y el fondo de la columna de la columna de destilación 5.
- 25 El vapor extraído desde la parte superior de la 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 del fondo 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 y ácido fórmico. Dicho vapor se introduce de manera continua al condensador 5a a través de la línea 33.
- 30 El condensador 5a separa el vapor de la columna de destilación 5 en una parte del condensado y una parte gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La parte del condensado contiene, por ejemplo, agua y ácido acético. Una parte de la parte del condensado se somete a reflujo de manera continua en la columna de destilación 5 desde el condensador 5a a través de la línea 35. Otra parte de la parte 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 y se recircula. La parte 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 parte gaseosa que ha entrado al sistema de depuración 8 se absorbe en 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 parte de líquido que contiene los componentes útiles tal como yoduro de metilo se recircula en el recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de recirculación 48 y 23 y se vuelve a utilizar.
- 35 La fracción del fondo (o la corriente lateral) extraída de la parte inferior de la columna de la columna de destilación 5 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 de la columna de destilación 5 y contiene, por ejemplo, ácido propiónico, acetato de potasio (en el caso de alimentar hidróxido de potasio a la línea 27, etc.), y el catalizador y cocatalizador arrastrados mencionados anteriormente. Esta fracción del fondo también puede contener ácido acético. Dicha fracción del fondo se introduce de manera continua en forma de la segunda corriente de ácido acético a la siguiente columna de destilación 6 a través de la línea 34.

Esta segunda corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético introducida continuamente 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. También, la segunda corriente de ácido acético puede contener, como se describió anteriormente, además del ácido acético, por ejemplo, ácido propiónico y yoduro de hidrógeno. En la presente realización, en el caso de extraer 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 a la columna de destilación 5 en la dirección de altura de la columna de destilación 5.

A la segunda corriente de ácido acético que fluye a través de la línea 34, puede alimentarse o añadirse 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 disminuirse 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 atribuible 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 retirada 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 tratamiento de purificación de la segunda corriente de ácido acético continuamente introducida a la columna de destilación 6. En la columna de destilación 6, se prefiere que, como se especifica en la presente invención, la segunda corriente de ácido acético alimentada a través de la línea 34 se destile involucren condiciones que impliquen una temperatura del fondo de columna de no más de 165°C para obtener ácido acético purificado. 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 los 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 los platos. En el interior de la columna de destilación 6 en la tercera etapa de destilación, se prefiere que la presión de la parte superior de columna y la presión del fondo de columna deben establecerse según la composición de la fracción del fondo de columna tal como la temperatura del fondo de columna no es más de 165°C. La presión superior de columna se establece a, por ejemplo, de 0,005 a 0,24 MPaG, preferiblemente de 0,01 a 0,22 MPaG, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,20 MPaG, de manera particularmente preferible de 0,04 a 0,19 MPaG. La presión del fondo de columna es más alta que la presión superior de columna, y es, por ejemplo, no menos de 0,01 MPaG y menos de 0,255 MPaG, preferiblemente de 0,02 a 0,24 MPaG, más preferiblemente de 0,03 a 0,23 MPaG, y de manera particularmente preferible de 0,05 a 0,21 MPaG. 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 160°C, y la temperatura del fondo de columna es, por ejemplo, una temperatura mayor que la del punto de ebullición del ácido acético en la presión del fondo de columna establecida y se establece de 70 a 165°C (preferiblemente de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130 a 155°C).

Un vapor como una corriente superior se extrae de manera continua de la línea 38 desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 6. Una fracción del fondo se extrae de manera continua de la línea 39 desde el fondo de columna de la columna de destilación 6. 6b indica un evaporador. Una corriente lateral (líquido o gas) se extrae de manera continua a la línea 46 desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y el fondo de la columna de la columna de destilación 6. La posición de conexión de la línea 46 a la columna de destilación 6 puede ser, como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 34 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 a la columna de destilación 6 o puede ser igual a la posición de conexión de la línea 34 a la columna de destilación 6.

El vapor extraído desde la parte superior de la 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 del fondo 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 parte del condensado y una parte gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La parte 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. Por lo menos una parte de la parte del condensado se somete a reflujo de manera continua en la columna de destilación 6 desde el condensador 6a a través de la línea 40. Una parte (destilado) de la parte del condensado puede recircularse 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 parte (destilado) de la parte del condensado puede recircularse 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. También, una parte (destilado) de la parte del condensado puede recircularse al recipiente de reacción 1 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 44 y 23. Además, como se mencionó anteriormente, una parte 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 parte gaseosa después de la absorción de una parte útil se descarga a la parte exterior del aparato. Luego, una parte de líquido que contiene los componentes útiles se introduce o se recircula al recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de recirculación 48 y 23 y se vuelve a utilizar. Además, una parte del destilado del condensador 6a puede conducir a diversas bombas (no mostradas) que funcionan en el aparato, a través de líneas (no mostradas) y se utiliza como disoluciones de sellado en estas bombas. Además, una parte del destilado del condensador 6a puede extraerse de manera constante a la parte exterior del aparato a través de una línea de extracción fija a la línea 40, o puede extraerse de manera no constante a la parte exterior del aparato según sea necesario. En el caso en el que una parte (destilado) de la parte del condensado se retire del sistema de tratamiento por destilación en la columna de destilación 6, la cantidad de 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 parte 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.
- La fracción del fondo extraída del fondo de columna de la columna de destilación 6 a través de la línea 39 contiene una cantidad más grande de los componentes que tienen un punto de ebullición más alto (componentes con punto de ebullición más alto) que la del ácido acético en comparación con la corriente superior de la columna de destilación 6 y contiene, por ejemplo, acetato tal como acetato de potasio (en el caso de suministrar un álcali tal como un hidróxido de potasio a la línea 34), anhídrido acético y ácido propiónico. También, la fracción del fondo extraída del fondo de la 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 y 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. En la presente realización, dicha fracción del fondo se descarga a la parte exterior de aparato de producción de ácido acético.
- En la presente invención, las concentraciones más bajas de acetato, anhídrido acético y ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 6 son más preferidas desde el punto de vista de suprimir la corrosión de la columna de destilación. La concentración de acetato en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 6 es, por ejemplo, de 1 ppm en masa al 34% en masa, preferiblemente de 100 ppm en masa al 25% en masa, más preferiblemente de 0,1 ppm al 20% en masa (por ejemplo, del 1 al 15% en masa). La concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 6 es, por ejemplo, de 1 ppm en masa al 91% en masa, preferiblemente de 10 ppm en masa al 74% en masa, más preferiblemente de 100 ppm en masa al 44% en masa, incluso más preferiblemente de 0,1 ppm al 20% en masa, de manera particularmente preferible de 0,2 ppm al 10% en masa (por ejemplo, de 0,5 al 5% en masa). La concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 6 es, por ejemplo, de 100 ppm en masa al 91% en masa, preferiblemente del 0,1 al 75% en masa, más preferiblemente del 0,3 a 55% en masa, incluso más preferiblemente del 0,5 a 29% en masa, de manera particularmente preferible del 1 al 15% en masa. La concentración de acetato en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 6 puede reducirse, por ejemplo, disminuyendo la cantidad de un álcali añadido para su uso en la neutralización del yoduro de hidrógeno. Además, la concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 6 puede disminuirse, por ejemplo, hidrolizando el anhídrido acético mediante la adición de agua en la tubería o en un aparato colocado aguas arriba de la columna de destilación 6, o en la columna de destilación 6. La concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de destilación 6 puede reducirse, por ejemplo, mediante la reducción de la producción del ácido propiónico subproducto en un recipiente de reacción al cambiar las condiciones de reacción, la separación y la retirada del acetaldehído responsable de la producción del ácido propiónico subproducto a partir de una disolución de procedimiento durante la recirculación de una parte de la disolución de procedimiento al sistema de reacción, seguido de la recirculación del sistema de reacción o disposición de una columna de destilación o un evaporador (columna de retirada de ácido propiónico) para la separación y retirada de ácido propiónico aguas arriba de la columna de destilación 6.
- La corriente lateral extraída 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 extracción 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 a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6. En otra realización, la posición de



extracción 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 a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6. Un simple destilador (evaporador) puede utilizarse en lugar de la columna de destilación 6. También, la columna de destilación 6 puede omitirse siempre y cuando la retirada de las impurezas en la columna de destilación 5 se realice de manera adecuada.

La columna de resina de intercambio de iones 7 es una unidad de purificación para realizar la etapa de retirada por adsorción. Esta etapa de eliminación por adsorción es una etapa para purificar adicionalmente el ácido acético mediante la retirada por adsorción de, principalmente, yoduros de alquilo (yoduro de hexilo, yoduro de decilo) contenidos en una cantidad muy pequeña en la tercera corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna de resina de intercambio iónico 7. 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 parte de los protones de salida en un grupo de intercambio tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo carboxilo o un grupo ácido fosfónico se sustituye por un metal tal como plata o cobre. En la etapa de retirada 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 en la resina de intercambio de iones y se retiran 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 m<sup>3</sup> del volumen de la resina (m<sup>3</sup>/h)] es, por ejemplo, de 3 a 15 m<sup>3</sup>/h·m<sup>3</sup> (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 en 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 no menor que 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 ser retenida en un tanque de producto (no mostrado).

En este aparato de producción de ácido acético, una columna del producto así denominada 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 desde la columna de resina de intercambio de iones 7. En una columna de producto de este tipo también, se prefiere que, como se especifica en la presente invención, la cuarta corriente de ácido acético alimentada a través de la línea 47 se destile en condiciones que impliquen una temperatura del fondo de columna de no más de 165°C para obtener ácido acético purificado. En el caso en el que se dispone una columna del producto de este tipo, 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 la columna del producto, el número teórico de los platos de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50, y la razón de reflujo es, por ejemplo, de 0,5 a 3000 de acuerdo con el número teórico de los platos. En el interior de la columna de producto en la etapa de purificación, se prefiere que la presión de la parte superior de columna y la presión del fondo de columna deben establecerse según la composición de la fracción del fondo de columna tal como la temperatura del fondo de columna no es más de 165°C. La presión superior de columna se establece, por ejemplo, de 0,005 a 0,24 MPaG, preferiblemente de 0,01 a 0,22 MPaG, de manera adicionalmente preferible de 0,02 a 0,20 MPaG, de manera particularmente preferible de 0,04 a 0,19 MPaG. La presión del fondo de columna es más alta que la presión superior de columna, y es, por ejemplo, no menos de 0,01 MPaG y menos de 0,255 MPaG, preferiblemente de 0,02 a 0,24 MPaG, más preferiblemente de 0,03 a 0,23 MPaG, y de manera particularmente preferible de 0,05 a 0,21 MPaG. En el interior de la columna de producto en la etapa de purificación, la temperatura superior de 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 a la presión superior de la columna fijada y se ajusta a de 50 a 160°C, y la temperatura del fondo de columna es, por ejemplo, una temperatura mayor que el punto de ebullición del ácido acético a la presión del fondo de columna establecida y se establece a de 70 a 165°C (preferiblemente de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130 a 155°C). Un simple destilador (evaporador) puede utilizarse en lugar de la columna de producto o la columna de acabado.

En el caso de disponer la columna del producto, toda o una parte de la cuarta corriente de ácido acético (líquido) de la columna de resina de intercambio de iones 7 se introduce continuamente en 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 extrae de manera continua de la parte superior de la columna de dicha columna del producto. Este vapor se separa en una parte del condensado y una parte gaseosa en un condensador predeterminado. Una parte de la parte del condensado se somete a reflujo de manera continua en la columna del producto, y otra parte de la parte del condensado puede recircularse al recipiente de reacción 1 o desecharse a la parte exterior del sistema, o ambos. La parte gaseosa se alimenta al sistema de depuración 8. Una fracción del fondo que contiene una cantidad muy

pequeña de componentes con punto de ebullición más alto se extrae de manera continua del fondo de la columna de la columna del producto. Esta fracción del fondo se recircula 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 extrae de manera continua como una quinta corriente de ácido acético desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y el fondo de la columna de la columna del producto. La posición de extracción 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 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 en 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 no menor que 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 mostrado). 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.

En la presente invención, las concentraciones más bajas de acetato, anhídrido acético y ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de producto son más preferidas desde el punto de vista de suprimir la corrosión de la columna de destilación. La concentración de acetato en la fracción del fondo de columna de la columna de producto es, por ejemplo, de 0,1 ppb en masa al 1% en masa, preferiblemente de 1 ppb en masa al 0,1% en masa, más preferiblemente de 10 ppb en masa al 0,01% en masa (por ejemplo, de 100 ppb en masa al 0,001% en masa). La concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna de la columna de producto es, por ejemplo, de 0,1 ppm en masa al 60% en masa, preferiblemente de 1 ppm en masa al 10% en masa, más preferiblemente de 10 ppm en masa al 2% en masa. (por ejemplo, de 50 ppm en masa al 0,5% en masa), o incluso puede ser del 0,2 al 10% en masa (por ejemplo, del 0,5 al 5% en masa). La concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de producto es, por ejemplo, de 1 ppm en masa al 10% en masa, preferiblemente de 10 ppm en masa al 5% en masa, más preferiblemente de 50 ppm en masa al 1% en masa (por ejemplo, de 100 ppm en masa al 0,1% en masa). La concentración de acetato en la fracción del fondo de columna de la columna de producto puede reducirse, por ejemplo, disminuyendo la cantidad de un álcali añadido para usarse en la neutralización del yoduro de hidrógeno. Además, la concentración de anhídrido acético en la fracción del fondo de columna de la columna de producto puede disminuirse, por ejemplo, hidrolizando el anhídrido acético mediante la adición de agua en la tubería o en un aparato colocado aguas arriba de la columna de producto, o en la columna de producto. La concentración de ácido propiónico en la fracción del fondo de columna de la columna de producto puede reducirse, por ejemplo, mediante la reducción de la producción del ácido propiónico subproducto en un recipiente de reacción cambiando las condiciones de reacción, la separación y la retirada del acetaldehído responsable de la producción del ácido propiónico subproducto a partir de una disolución de procedimiento durante la recirculación de una parte de la disolución de procedimiento al sistema de reacción, seguido de la recirculación del sistema de reacción o disposición de una columna de destilación o un evaporador (columna de retirada de ácido propiónico) para la separación de ácido propiónico y retirada aguas arriba de la columna de producto.

En las realizaciones descritas anteriormente, entre la columna de destilación 5, la columna de destilación 6 y la columna de producto, por ejemplo, la temperatura del fondo de columna de la columna de destilación 5 puede ajustarse a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C). La temperatura del fondo de columna de la columna de destilación 6 puede ajustarse a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C). La temperatura del fondo de columna de la columna de producto puede ajustarse a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C). Las temperaturas del fondo de columna de la columna de destilación 5 y la columna de destilación 6 puede ajustarse a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C). Las temperaturas del fondo de columna de la columna de destilación 6 y la columna de producto puede ajustarse a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C). Las temperaturas del fondo de columna de las tres columnas de destilación, es decir, la columna de destilación 5, la columna de destilación 6 y la columna de producto, pueden ajustarse a no más de 165°C (por ejemplo, menos de 165°C). Cada una de sus temperaturas de fondo de columna es preferiblemente no más de 160°C, más preferiblemente no más de 155°C, de manera particularmente preferible no más de 150°C (por ejemplo, no más de 140°C). Como se describió anteriormente, la columna de destilación 6 y la columna de producto (particularmente la última) pueden omitirse.

## 55 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.

### Ejemplo comparativo 1

Se colocaron 459 g de ácido propiónico y 46 g de ácido acético en un autoclave de circonio de 1000 ml y una probeta para ensayos (tamaño: 36 mm x 25 mm x 2,5 mm) de circonio (Zr), una aleación a base de níquel Hastelloy B2 (fabricada por Oda Koki Co., Ltd., "HB2"), una aleación a base de níquel Hastelloy C (fabricada por Oda Koki Co.,

## ES 2 772 755 T3

5 Ltd., "HC276"), o acero inoxidable SUS316 (fabricado por Umetoku Inc., "SUS316") ya que cada material se colocó en el autoclave, que luego se cubrió con una tapa. El líquido en el autoclave se burbujeó con nitrógeno para purgar el oxígeno disuelto en el líquido. Luego, la operación de aumentar la presión atmosférica con nitrógeno a 1 MPaG, que luego se redujo a la presión atmosférica, se llevó a cabo tres veces. Luego, se introdujo gas nitrógeno a 4 MPaG, y la presión se descargó hasta la presión atmosférica. Luego, el autoclave se calentó en un baño de aceite de tal manera que la temperatura del líquido en el autoclave fue de 165°C. La presión estática después del calentamiento se cambió a 131 kPaG. Después de un lapso de 500 horas en condiciones estáticas, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se descargó la presión. Luego, la probeta para ensayos se sacó de la misma y se calculó su tasa de corrosión por medición del peso. La presencia o ausencia de corrosión local se determinó por inspección del aspecto. La composición de alimentación, las condiciones para la prueba de corrosión y los resultados de la misma se muestran en las tablas 1 y 2. "G" en la unidad de presión representa la presión manométrica.

### Ejemplo comparativo 2

15 Una prueba de corrosión se realizó de la misma forma que en el ejemplo comparativo 1 salvo que la composición de alimentación se cambió al 100% de ácido acético. La composición de alimentación, las condiciones para la prueba de corrosión y los resultados de la misma se muestran en las tablas 1 y 2.

### Ejemplos 1 a 15

20 Una prueba de corrosión se realizó de la misma forma que en el ejemplo comparativo 1 salvo que se cambiaron la composición de alimentación y la temperatura. La composición de suministro, las condiciones para la prueba de corrosión y los resultados de la misma se muestran en las tablas 1 y 2.

En todos los ejemplos comparativos y ejemplos, la corrosión parcial o similar no se produjo en las probetas para ensayos, y solo se encontró una corrosión uniforme general. En la tabla 2, la unidad "mm/Y" significa la tasa de corrosión (cantidad de disminución de grosor) de cada probeta para ensayos por año convertida a mm.

Tabla 1

	Acetato de	Anhídrido	Ácido	Ácido	Temperatura	Presión
	potasio	acético	propiónico	acético		
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	°C	kPaG
Ejemplo Comparativo 1	0	0	92,1	7,9	165,2	131
Ejemplo Comparativo 2	0	0	0	100	165,1	255
Ejemplo 1	0	0	91,8	8,2	160,5	93
Ejemplo 2	0	0	0	100	160,2	217
Ejemplo 3	34,1	0	0	65,9	155,1	91
Ejemplo 4	0	91,1	0	8,9	154,8	89
Ejemplo 5	0	0	75,3	24,7	155,3	90
Ejemplo 6	0	0	0	100	155,1	181
Ejemplo 7	23,2	0	0	76,8	150,5	92
Ejemplo 8	0	74,3	0	25,7	150,3	90
Ejemplo 9	0	0	55,4	44,6	150,9	93
Ejemplo 10	0	0	0	100	150	147
Ejemplo 11	12,6	0	0	87,4	144,3	88
Ejemplo 12	0	44,8	0	55,2	144,7	90
Ejemplo 13	0	0	29	71	144,6	91
Ejemplo 14	0	0	0	100	145,2	117
Ejemplo 15	0	0	0	100	140,1	90

Tabla 2

	Resultados de la prueba de corrosión			
	Zr	HB2	HC276	SUS316
	mm/y	mm/y	mm/y	mm/y
Ejemplo Comparativo 1	0,000	0,05	0,12	0,22
Ejemplo Comparativo 2	0,000	0,05	0,12	0,21
Ejemplo 1	0,000	0,04	0,082	0,17
Ejemplo 2	0,000	0,04	0,081	0,15
Ejemplo 3	0,000	0,028	0,049	0,105
Ejemplo 4	0,000	0,03	0,05	0,113
Ejemplo 5	0,000	0,029	0,051	0,095
Ejemplo 6	0,000	0,027	0,048	0,092
Ejemplo 7	0,000	0,020	0,030	0,049
Ejemplo 8	0,000	0,020	0,034	0,053
Ejemplo 9	0,000	0,021	0,033	0,051
Ejemplo 10	0,000	0,019	0,03	0,030
Ejemplo 11	0,000	0,009	0,018	0,031
Ejemplo 12	0,000	0,008	0,016	0,029
Ejemplo 13	0,000	0,008	0,015	0,023
Ejemplo 14	0,000	0,007	0,013	0,025
Ejemplo 15	0,000	0,000	0,005	0,011

#### Discusión de resultados

A través de los ejemplos comparativos y ejemplos, el circonio (Zr) mostró una resistencia completa a la corrosión en todas las muestras.

- 5 A partir de los resultados de los ejemplos comparativos 1 y 2, la tasa de corrosión estuvo en un nivel en el que solo un material duradero (por ejemplo, Zr) igual o superior a HB2 puede usarse a una temperatura de más de la temperatura de 165°C. En los ejemplos 1 a 15, HB2 mostró una resistencia a la corrosión favorable en todas las muestras. Además, el HC276 mostró una resistencia a la corrosión suficiente para su uso, aunque no en la medida de HB2. HC276 fue utilizable dependiendo de una condición a 165°C y estuvo en un nivel utilizable a 160°C.
- 10 SUS316 fue utilizable en las condiciones de los ejemplos 5 a 15 que implican una temperatura de no más de 155°C, fue utilizable dependiendo de las condiciones a 160°C y no fue utilizable a una temperatura de más de 165°C. En todas las condiciones, la composición contaminada con acetato de potasio en los ejemplos 3, 7 y 11 tiende a empeorar ligeramente la corrosión en comparación con los datos de corrosión obtenidos a las mismas temperaturas que el ácido acético puro solo en el ejemplo comparativo 2 y en los ejemplos 2, 6, 10 y 14. Más bien, es evidente
- 15 que la corrosión está notablemente influida por la temperatura. La composición contaminada con anhídrido acético en los ejemplos 4, 8 y 12 tuvo una influencia ligeramente mayor en la tasa de corrosión que en los datos de ácido acético puro. La composición contaminada con ácido propiónico en el ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1, 5, 9 y 13 estuvo en un nivel equivalente al ácido acético puro.

20 Todas las condiciones, excepto el ejemplo comparativo 2 y los ejemplos 2, 6, 10 y 14, llevan a un punto de ebullición a la misma presión en el orden de 90 kPa. Bajo la misma presión de funcionamiento, la tasa de corrosión se reduce con respecto al ácido acético puro, con la disminución de la concentración de acetato de potasio, anhídrido acético o ácido propiónico, lo que resulta en un aumento del punto de ebullición. Además, incluso para el ácido acético puro, la corrosión aumenta a medida que el punto de ebullición se eleva por un aumento de la presión. Por tanto, el funcionamiento usando un material adecuado y económico que tiene resistencia a la corrosión se logra combinando

25 el control de concentración de las impurezas de punto de ebullición más alto con el control de la presión de funcionamiento. También se encontró que la tasa de corrosión varía ligeramente dependiendo de las impurezas contaminantes, incluso a la misma temperatura. Por consiguiente, los equipos hechos de un material inferior pueden diseñarse realizando no solo el control de la temperatura basado en el control de la presión, sino también el control de las concentraciones de impurezas y reduciéndose así la tasa de corrosión.

30 A una presión de funcionamiento más baja, la temperatura de funcionamiento se reduce de modo que se reduce la corrosividad. Sin embargo, dado que la densidad del gas disminuye, el diámetro de la columna de una columna de destilación, etc., aumenta, lo que resulta en una deseconomía. En consecuencia, se prefiere establecer el límite inferior de la presión de funcionamiento, desde el punto de vista de la economía.

35 En general, los precios de los materiales disminuyen en el orden de Zr > HB2 > HC276 > SUS, y su resistencia a la corrosión también se reduce en este orden. Una guía para las tasas de corrosión y la selección de materiales es la que se describe a continuación. Los siguientes criterios se dan como una mera guía y varían según el grosor inicial de un material y la frecuencia de renovación.

Menos de 0,05 mm/Y: adecuado para su uso

De 0,05 a 0,1 mm/Y: a un nivel utilizable

De 0,1 mm/Y a 0,2 mm/Y: utilizable dependiendo de las condiciones

Más de 0,2 mm/Y: no apto para usarse

**Aplicabilidad industrial**

- 5 El método para producir ácido acético de la presente invención puede utilizarse como un método industrial para producir ácido acético por un procedimiento de carbonilación de un método de metanol (procedimiento de ácido acético de un método de metanol).

**Lista de números de referencia**

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

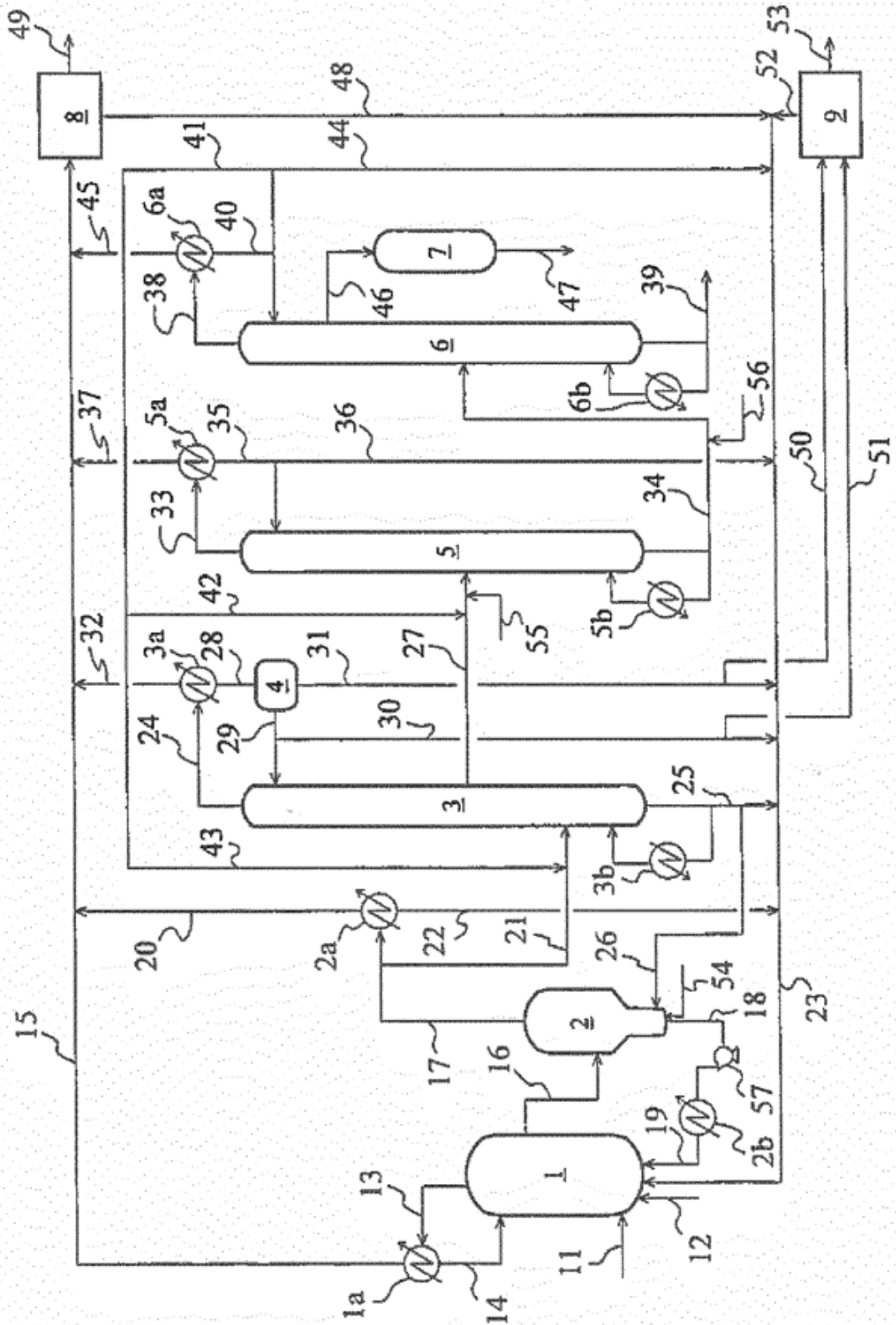
## REIVINDICACIONES

1. Método para producir ácido acético, que comprende una etapa de reacción de carbonilación para hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético,
- 5 una etapa de evaporación para separar de la mezcla de reacción obtenida en la etapa de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual, una etapa de retirada del componente con punto de ebullición más bajo para separar de la corriente de vapor mediante destilación en una corriente superior rica en componente con punto de ebullición más bajo y una corriente de ácido acético rica en ácido acético, y
- 10 una etapa de destilación de ácido acético para destilar la corriente de ácido acético para purificar el ácido acético, en el que la etapa de destilación de ácido acético tiene al menos una etapa de destilación de una disolución de ácido acético bruto que contiene ácido acético y una impureza que tiene punto de ebullición más alto que el del ácido acético para purificar el ácido acético, la al menos una etapa de destilación de la disolución de ácido acético bruto que se realiza en condiciones que implican una temperatura de fondo de columna de una columna de destilación de no más de 165°C y una presión de fondo de columna de la columna de destilación de menos de 0,255 MPaG.
- 15 2. Método para producir ácido acético según la reivindicación 1, en el que la concentración en la disolución de ácido acético bruto no es menos del 90% en masa.
- 20 3. Método para producir ácido acético según la reivindicación 1 ó 2, en el que la impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un acetato, anhídrido acético y ácido propiónico.
4. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una concentración de acetato de una fracción del fondo de columna de la columna de destilación no es más del 34% en masa.
- 25 5. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la concentración de anhídrido acético de la fracción de fondo de columna de la columna de destilación no es más del 90% en masa.
6. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que una concentración de ácido propiónico de la fracción de fondo de columna de la columna de destilación es no más del 90% en masa.
- 30 7. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la destilación de la disolución de ácido acético bruto se realiza en condiciones que implican una presión de fondo de columna de la columna de destilación de no menos de 0,01 MPaG y menos de 0,255 MPaG.
- 35 8. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de destilación de ácido acético tiene al menos una etapa de destilación en la que la concentración de ácido acético en la disolución de ácido acético bruto que va a someterse a la destilación es no menos del 97% en masa, y en todas las etapas, la destilación de la disolución de ácido acético bruto se realiza en condiciones que implican una temperatura de fondo de columna de la columna de destilación de no más de 165°C.
- 40 9. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que un material para la columna de destilación es al menos un material seleccionado del grupo que consiste en una aleación a base de níquel, acero inoxidable, aluminio y titanio.
- 45 10. Método para producir ácido acético según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la fracción del fondo de columna de la columna de destilación tiene una concentración de acetato de no más del 34% en masa, una concentración de anhídrido acético de no más del 90% en masa y una concentración de ácido propiónico de no más del 90% en masa, la presión del fondo de columna de la columna de destilación es menos de 0,255 MPa, el material para la columna de destilación es al menos un material seleccionado del grupo que consiste en una aleación a base de níquel, acero inoxidable, aluminio y titanio, y la temperatura de fondo de columna es menos de 165°C.
- 50 11. Método para producir ácido acético, que comprende la etapa de destilación de una disolución de ácido acético bruto que contiene ácido acético y una impureza que tiene un punto de ebullición más alto que el del ácido acético para purificar el ácido acético, siendo la concentración de ácido acético en la disolución de ácido acético bruto menos del 90% en masa, en el que la destilación de la disolución de ácido acético bruto

## ES 2 772 755 T3

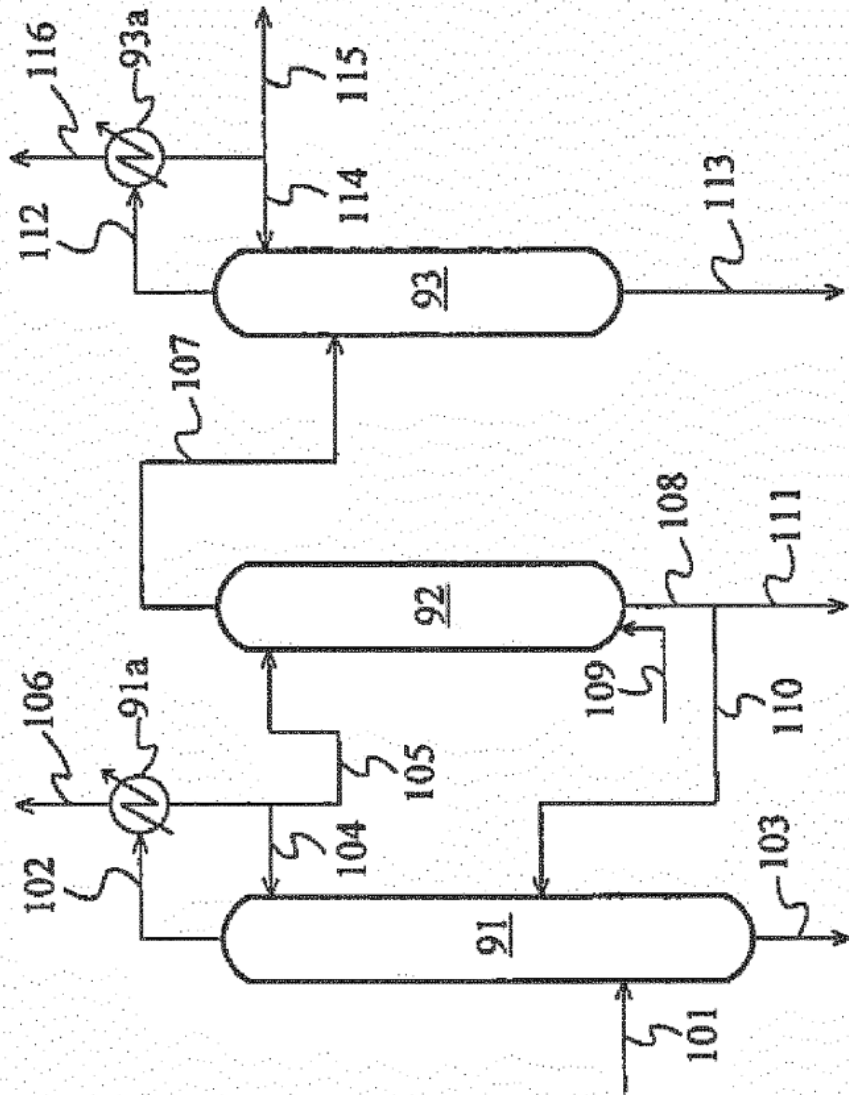
se realiza en condiciones que implican una temperatura de fondo de columna de una columna de destilación de no más de 165°C y una presión de fondo de columna de la columna de destilación de no menos de 0,01 MPaG y menos de 0,255 MPaG.

[Figura 1]

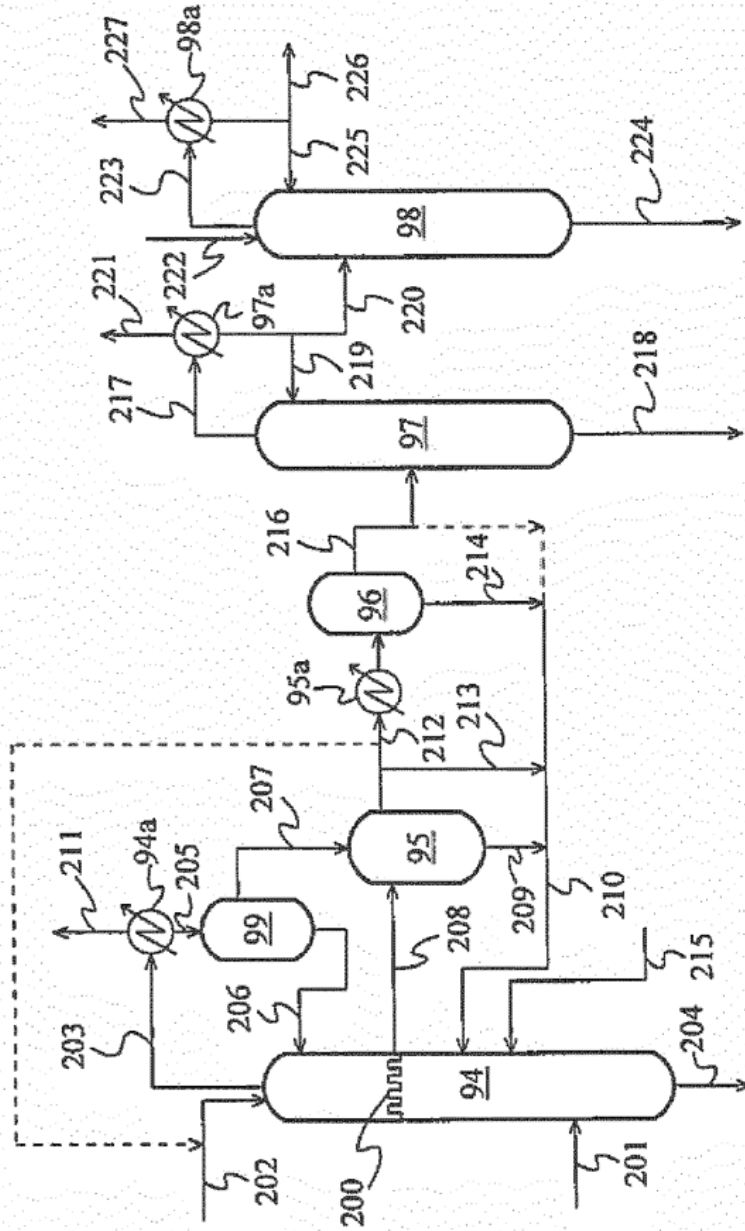




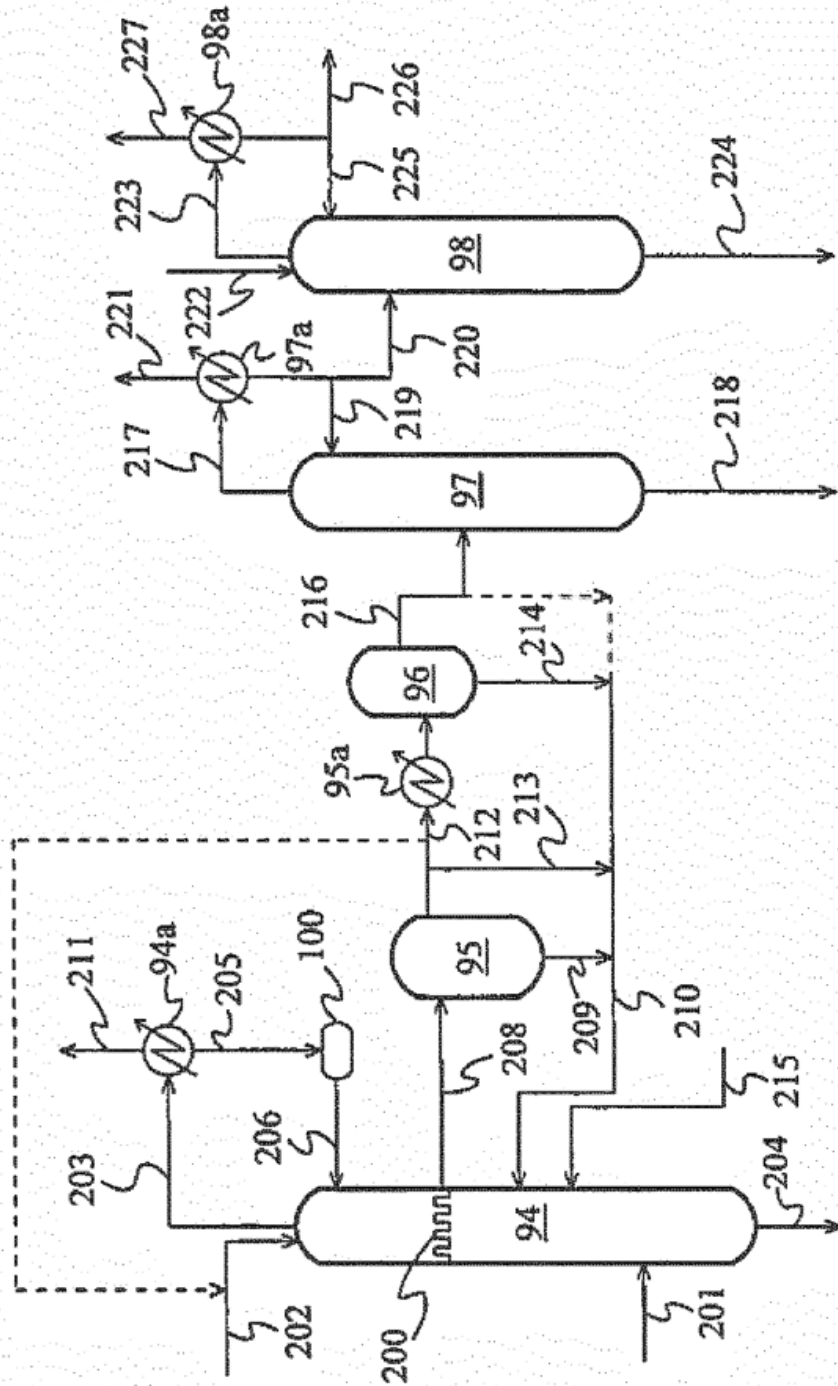
[Figura 2]



[Figura 3]



[Figura 4]



[Figura 5]

