

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 618**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2015 PCT/US2015/053837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16076970**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15782167 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3218347**

54 Título: **Procesos para producir ácido acético a partir de un medio de reacción que tiene bajo contenido de yoduro de etilo**

30 Prioridad:

14.11.2014 US 201462079979 P

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

23.02.2021

73 Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)**

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

72 Inventor/es:

**LIU, YAW-HWA y
SCATES, MARK O.**

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 807 618 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

Procesos para producir ácido acético a partir de un medio de reacción que tiene bajo contenido de yoduro de etilo

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a procesos para producir ácido acético y, en particular, a procesos para producir ácido acético a partir de un medio de reacción que tiene un bajo contenido de yoduro de etilo.

10 Antecedentes de la invención

Entre los procesos empleados actualmente para sintetizar ácido acético, uno de los más útiles comercialmente es la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono como se enseña en la patente de Estados Unidos núm. 3,769,329. El catalizador de la carbonilación contiene un catalizador metálico, como el rodio, que se disuelve o se dispersa de otro modo en un medio de reacción líquido o soportado sobre un sólido inerte, junto con un promotor de catalizador que contiene halógeno, como se ejemplifica con yoduro de metilo. El rodio puede introducirse en el sistema de reacción de muchas formas. Asimismo, debido a que la naturaleza del promotor de haluro no es generalmente crítica, pueden usarse una gran cantidad de promotores adecuados, la mayoría de los cuales son yoduros orgánicos. Más típicamente y útilmente, la reacción se realiza mediante burbujeo continuo de monóxido de carbono gaseoso a través de un medio de reacción líquido en el que se disuelve el catalizador.

Durante la carbonilación de metanol, se forman subproductos. Estos subproductos pueden incluir alcanos y materiales similares a alcanos. La patente de Estados Unidos núm. 5,371,286 enseña un método para mejorar la calidad de ciertos residuos mediante la modificación de la separación de alcanos y materiales similares a alcanos y las impurezas que contienen carbonilo del reciclaje durante la fabricación de ácido acético por la carbonilación de metanol. La mejora en la patente de Estados Unidos núm. 5,371,286 comprende operar una columna de destilación de la técnica anterior de una manera de reflujo y dividir el residuo a partir de la misma mediante la adición de agua. El método en la patente de Estados Unidos núm. 5,371,286 también reduce el volumen de eliminación de reactivos reciclables potencialmente valiosos. Se reivindican varias etapas en la patente de Estados Unidos núm. 5,371,286, que incluye la separación de un componente volátil tras provocar que el componente volátil refluya en una columna de reflujo, eliminar la parte volátil para su posterior procesamiento, separar un residuo en dos capas mediante la adición de agua y el reciclaje de una capa acuosa al reactor. Tal proceso se denomina en la presente descripción como un sistema de eliminación de alcanos.

Un subproducto adicional formado durante la carbonilación del metanol es el acetaldehído. La reducción de acetaldehído se ha descrito en la técnica. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos núm. 5,756,836 enseña un proceso para producir un ácido acético altamente purificado caracterizado porque el proceso comprende la etapa de hacer reaccionar continuamente metanol y/o una solución acuosa de acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor. Se realiza un tratamiento para limitar la concentración de compuestos insaturados en el ácido acético crudo obtenido en el proceso a 5 ppm en peso o menos, y el ácido acético crudo resultante se ozoniza. La patente '836 también enseña un proceso para producir un ácido acético altamente purificado, caracterizado por la etapa de hacer reaccionar continuamente metanol y/o una solución acuosa de acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor mientras se mantiene la concentración de acetaldehído en un fluido de reacción en el reactor a 1500 ppm en peso o menos. La concentración de acetaldehído se controla tras realizar dicha reacción con un contenido de agua no mayor de 10 % en peso y una concentración de acetaldehído de no más de 1500 ppm en peso para producir una mezcla de producto de ácido acético crudo; enviar la mezcla de producto de ácido acético crudo a una columna de destilación para producir una fracción de alto punto de ebullición y una fracción de bajo punto de ebullición; tratar la fracción de bajo punto de ebullición para reducir el contenido de acetaldehído en el mismo; y retornar la fracción de bajo punto de ebullición tratada al sistema de reacción.

La patente de Estados Unidos núm. 5,625,095 también sugiere que la concentración de acetaldehído debería reducirse. La patente '095 describe un ácido acético de alta pureza preparado tras hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de rodio, sales de yoduro y yoduro de metilo, en donde la concentración de acetaldehído en el líquido de reacción se mantiene a 400 ppm en peso o menos. Esto puede lograrse tras poner en contacto el líquido que contiene impurezas de carbonilo con agua para separar y eliminar las impurezas de carbonilo. Después de eso, el líquido puede retornarse al reactor. La patente de Estados Unidos núm. US 6,143,930 se dirige a la producción de metanol por carbonilación catalítica de metanol con un contenido final en ácido propiónico entre 130 y 150 ppm después del tratamiento por destilación.

La patente núm. GB 2 344 955 describe un proceso para la producción de ácido acético mediante la carbonilación continua en fase líquida de metanol y/o un derivado de reacción de este en presencia del catalizador de carbonilación de iridio. Se logra una concentración del subproducto ácido propiónico en el ácido acético recuperado de menos de 275 ppm tras mantener (a) una presión parcial de hidrógeno en el reactor de menos de 0,1 bar absoluto y (b) una concentración del catalizador de iridio en la composición de reacción líquida de menos de 1300 ppm medido como iridio metálico.

La patente de Estados Unidos núm. 6,573,403 enseña un proceso para producir ácido acético que comprende cargar los reactivos metanol, dimetil éter, acetato de metilo o cualquier mezcla de estos en un reactor que contiene: (1) un catalizador de carbonilación de rodio, (2) un yoduro de alquilo o bromuro de alquilo, y (3) un catalizador de hidrogenación, y poner en contacto los reactivos con monóxido de carbono e hidrógeno para producir ácido acético.

5 La patente '403 enseña además que la adición de compuestos de rutenio a las condiciones de la solución de reacción de carbonilación reduce efectivamente la formación de impurezas de carbonilo no deseadas al tiempo que aumenta la formación de etanol, acetato de etilo y yoduro de etilo como precursores para la formación de ácido propanoico valioso.

10 Los métodos adicionales para eliminar compuestos reductores de permanganato (PRC), incluido acetaldehído, se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 7,855,306 y 7,683,212. La patente '306 enseña un proceso para reducir y/o eliminar compuestos reductores de permanganato o sus precursores de corrientes intermedias durante la formación de ácido acético mediante dichos procesos de carbonilación. En particular, se describe un proceso en el que una corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición desde una columna de fracciones
15 ligeras se somete a una única destilación para obtener un destilado de cabeza que se somete a una extracción para eliminar y/o reducir selectivamente los PRC del proceso. Aunque los sistemas de eliminación de alcanos como se describen en la presente descripción pudieron eliminar alcanos, ya no eran necesarios con la introducción de un sistema de eliminación de permanganato como se describe en la patente núm. 7,855,306, ya que la eliminación de acetaldehído redujo la formación de los alcanos. La patente '212 enseña un método para producir ácido acético tras
20 hacer reaccionar continuamente metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de rodio, una sal de yoduro, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua; y por consiguiente producir ácido acético a una velocidad de producción de 11 mol/L-h o más mientras se mantiene el contenido de acetaldehído de una mezcla de reacción a 500 ppm en peso o menos, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de monóxido de carbono en una fase gaseosa de un reactor de 1,05 MPa o más y/o con un contenido de acetato de metilo de la mezcla de reacción
25 de 2 por ciento en peso o más para por consiguiente mantener la velocidad de producción de acetaldehído a 1/1500 o menos de la del ácido acético. La patente '212 enseña que este método puede reducir la producción de subproductos sin reducir la velocidad de reacción del ácido acético incluso con un contenido de agua bajo y una presión parcial de hidrógeno baja en un sistema de reacción.

30 Aunque las publicaciones descritas anteriormente se centran en suprimir o eliminar las impurezas de carbonilo, tales como alcanos, materiales similares a los alcanos, y acetaldehído de los sistemas de reacción de carbonilación, existe poca información sobre la eliminación o el control de la formación de yoduro de etilo, que puede formarse a partir de estas impurezas, especialmente en ausencia de un proceso de eliminación de alcanos. Por lo tanto, existe la necesidad de procesos mejorados para producir un medio de reacción que comprenda bajas cantidades de yoduro de etilo.

35 **Resumen de la invención**

En una modalidad, la presente invención se dirige a un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste
40 en metanol, dimetil éter, y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso, acetaldehído en una cantidad menor o igual a 1500 ppm en peso, y en donde el acetaldehído y el yoduro de etilo están presentes en el medio de reacción en una relación en peso de 2:1 a 20:1, y
45 mediante la separación del producto de ácido acético del medio de reacción, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso; en donde la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene al: ajustar al menos uno de A) la presión parcial de hidrógeno en el reactor, B) la concentración de acetato de metilo del medio de reacción; y/o C) la concentración de yoduro de metilo del medio de reacción; o eliminar acetaldehído de una corriente derivada del medio de reacción. Las etapas para producir un producto de ácido acético no comprenden un sistema de eliminación de alcanos para eliminar los alcanos del medio de reacción. Las etapas para producir el producto de ácido acético no comprenden eliminar el ácido propiónico y/o reducir la concentración de propiónico en el producto de ácido acético. El yoduro de etilo en el medio de reacción y el ácido propiónico en el producto de ácido acético pueden estar presentes en una relación en peso de 3:1 a 1:2. El medio de reacción puede comprender además agua en una cantidad de 0,1 a 14 % en peso. El reactor
50 puede mantenerse a una temperatura de 150 a 250 °C y una presión total de 25 a 40 atm. El medio de reacción puede comprender además acetaldehído en una cantidad inferior o igual a 150 ppm en peso. El metanol que puede introducirse en el reactor es una fuente de metanol que comprende etanol en una cantidad de 1 a 150 ppm en peso. El monóxido de carbono puede proporcionarse a partir de una fuente de monóxido de carbono que comprende hidrógeno. La presión parcial de hidrógeno puede mantenerse en el reactor de 0,3 a 2 atm. La concentración de acetato de metilo del medio de reacción puede mantenerse de 0,5 a 30 % en peso o de 1 a 25 % en peso. La concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción puede mantenerse mediante la eliminación de acetaldehído, que comprende: (a) separar al menos una parte del medio de reacción para proporcionar una corriente de vapor de destilado de cabeza que comprende ácido acético y un reciclaje líquido; (b) destilar la corriente de vapor de destilado de cabeza para producir un producto de ácido acético purificado y una primera corriente de destilado de cabeza que
60 comprende yoduro de metilo, agua, ácido acético, acetato de metilo, y acetaldehído; (c) destilar al menos una parte de la primera corriente de destilado de cabeza para formar una segunda corriente de destilado de cabeza y un residuo

de fase líquida, en donde la segunda corriente de destilado de cabeza se enriquece con acetaldehído con respecto a al menos una parte de la primera corriente de destilado de cabeza; y (d) extraer una parte de la segunda corriente de destilado de cabeza con agua para obtener una corriente acuosa de acetaldehído que comprende acetaldehído y un refinado que comprende yoduro de metilo. El yoduro de metilo del refinado puede retornarse, directa o indirectamente, al reactor. El proceso puede comprender además condensar y separar bifásicamente la primera corriente de destilado de cabeza para formar una fase líquida ligera y una fase pesada, en donde al menos una parte de la primera corriente de destilado de cabeza comprende la fase líquida pesada. El proceso puede comprender además condensar y separar bifásicamente la primera corriente de destilado de cabeza para formar una fase líquida ligera y una fase pesada, en donde al menos una parte de la primera corriente de destilado de cabeza comprende la fase líquida pesada. La primera corriente de destilado de cabeza puede introducirse en condiciones suficientes para evitar que se forme una fase que comprende una emulsión que contiene yoduro de etilo entre la fase líquida ligera y la fase líquida pesada. La fase líquida pesada puede comprender yoduro de etilo.

Breve descripción de los dibujos

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

La Figura 1 muestra un esquema de subproductos de reacción de ácido acético e impurezas derivadas de acetaldehído;

La Figura 2 muestra un esquema de un proceso de producción de ácido acético de acuerdo con la presente invención; y

La Figura 3 muestra una gráfica de la concentración de yoduro de etilo contra la concentración de acetaldehído en la mezcla de reacción.

Descripción detallada de la invención

Al principio, debe tenerse en cuenta que, en el desarrollo de cualquier modalidad real, se deben tomar numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos del desarrollador, como el cumplimiento de las restricciones relacionadas con el sistema y las relacionadas con el negocio, que variarán de una implementación a otra. Además, los procesos descritos en la presente descripción pueden comprender componentes distintos de los citados o específicamente mencionados, como es evidente para alguien que tenga una habilidad media o razonable en la técnica.

Debe entenderse que un intervalo de concentración enumerado o descrito como útil, adecuado, o similar, pretende que todas y cada una de las concentraciones dentro del intervalo, incluidos los puntos extremos, se considere como se ha declarado. Por ejemplo, un intervalo "de 1 a 10" debe leerse como que indica todos y cada uno de los números posibles a lo largo del continuo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10. Así, incluso si los puntos de datos específicos dentro del intervalo, o incluso si no hay puntos de datos dentro del intervalo, se identifican explícitamente o se refieren solo a unos pocos puntos de datos específicos, debe entenderse que los inventores aprecian y entienden que cualquiera y todos los puntos de datos dentro del intervalo deben considerarse especificados, y que los inventores tenían conocimiento del intervalo completo y de todos los puntos dentro del intervalo.

A lo largo de toda la descripción, incluidas las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a menos que se especifique de otra manera.

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

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

Para los fines de la presente descripción:
ácido acético puede abreviarse como "AcOH";
acetaldehído puede abreviarse como "AcH";
acetato de metilo puede abreviarse "MeAc";
metanol puede abreviarse "MeOH";
yoduro de metilo puede abreviarse como "MeI";
yoduro de hidrógeno puede abreviarse como "HI";
monóxido de carbono puede abreviarse "CO"; y
dimetil éter puede abreviarse "DME".

HI se refiere al yoduro de hidrógeno molecular o al ácido yodhídrico disociado cuando se ioniza al menos parcialmente en un medio polar, típicamente un medio que comprende al menos algo de agua. A menos que se especifique de otra

manera, los dos se mencionan indistintamente. A menos que se especifique de otra manera, la concentración de HI se determina mediante la titulación ácido-base mediante el uso de un criterio de valoración principal potenciométrico. En particular, la concentración de HI se determina mediante titulación con una solución estándar de acetato de litio hasta un criterio de valoración principal potenciométrico. Debe entenderse que, para los fines de la presente descripción, la concentración de HI no se determina por sustracción de una concentración de yoduro que se supone asociada con una medición de metales de corrosión u otros cationes no H⁺ del yoduro iónico total presente en una muestra.

Debe entenderse que la concentración de HI no se refiere a la concentración de iones yoduro. La concentración de HI se refiere específicamente a la concentración de HI determinada mediante titulación potenciométrica.

Este método de sustracción es un método poco confiable e impreciso para determinar concentraciones de HI relativamente más bajas (es decir, menos de aproximadamente 5 por ciento en peso) debido al hecho de que asume que todos los cationes diferentes de H⁺ (como los cationes de Fe, Ni, Cr, Mo) se asocian con el anión yoduro exclusivamente. En realidad, una parte significativa de los cationes metálicos en este proceso puede estar asociada con el anión acetato. Además, muchos de estos cationes metálicos tienen múltiples estados de valencia, lo que agrega aún más falta de confiabilidad a la suposición sobre la cantidad de anión yoduro que podría asociarse con estos metales. Finalmente, este método da lugar a una determinación no confiable de la concentración real de HI, especialmente en vista de la capacidad de realizar una titulación simple directamente representativa de la concentración de HI.

Para los fines de la presente descripción, un "destilado de cabeza" o "destilado" de una columna de destilación se refiere al menos a una de las fracciones condensables de ebullición inferior que sale en o cerca de la parte superior (por ejemplo, próxima a la parte superior) de la columna de destilación, y/o la forma condensada de esa corriente o composición. Obviamente, todas las fracciones son finalmente condensables, sin embargo, para los fines de la presente descripción, una fracción condensable es condensable en las condiciones presentes en el proceso, tal como lo entiende fácilmente un experto en la técnica. Los ejemplos de fracciones no condensables pueden incluir nitrógeno, hidrógeno, y similares. Del mismo modo, una corriente de destilado de cabeza puede tomarse justo debajo de la salida más alta de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción de ebullición más baja es una corriente no condensable o representa una corriente de mínimos, como se entendería fácilmente por una persona de habilidad en la técnica.

Los "fondos" o "residuos" de una columna de destilación se refieren a una o más de las fracciones de ebullición más alta que salen en o cerca del fondo de la columna de destilación, a las que también se hace referencia en la presente descripción como que fluyen desde el sumidero inferior de la columna. Debe entenderse que puede tomarse un residuo justo por encima de la salida del fondo de una columna de destilación, por ejemplo, en donde la fracción del fondo producida por la columna es una sal, un alquitrán inutilizable, un producto de desecho sólido o una corriente de mínimo como entendería fácilmente un experto en la técnica.

Para los fines de la presente descripción, las columnas de destilación comprenden una zona de destilación y una zona de sumidero del fondo. La zona de destilación incluye todo por encima de la zona del sumidero del fondo, es decir, entre la zona del sumidero del fondo y la parte superior de la columna. Para los fines de esta descripción, la zona del sumidero del fondo se refiere a la parte inferior de la columna de destilación en la que está presente un depósito de líquido de los componentes de más alta ebullición (por ejemplo, el fondo de una columna de destilación) desde el cual fluye la corriente de fondos o de residuo al salir de la columna. La zona del sumidero del fondo puede incluir calderas, equipos de control y similares.

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

El tiempo de residencia promedio se define como la suma total de todo el volumen de líquido retenido para una fase dada dentro de una zona de destilación dividido por el promedio de la velocidad de flujo a través de la zona de destilación. El volumen de retención para una fase dada puede incluir el volumen de líquido contenido en los diversos componentes internos de la columna, incluidos los colectores, distribuidores y similares, así como el líquido contenido en bandejas, dentro de tubos de bajada y/o en secciones de lechos estructurados empaquetados aleatoriamente.

Concentraciones de yoduro de etilo

La presente invención se refiere a procesos para producir ácido acético que comprende carbonilar al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo, en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción. Además de la reacción

de carbonilación en sí, se producen varias reacciones adicionales en el medio de reacción. Sin estar obligado por la teoría, la Figura 1 muestra varios subproductos e impurezas que pueden formarse en un proceso de carbonilación por hidrogenación y reacciones de condensación aldólica. Cuando el acetaldehído está presente en el medio de reacción, puede hidrogenarse a etanol, que después reacciona con ácido acético para formar acetato de etilo. El acetato de etilo puede reaccionar después con un yoduro para formar yoduro de etilo. El yoduro de etilo puede reaccionar después con el catalizador metálico y el monóxido de carbono para formar ácido propiónico. La concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede calcularse de acuerdo con la ecuación 1.

$$[\text{Ácido propiónico (ppm)}] \sim \frac{([\text{EtAc}] + [\text{EI}])}{([\text{MeAc}] + [\text{MeI}])} \quad \text{Ecuación 1}$$

Por lo tanto, aunque eliminar el acetaldehído de una corriente derivada del medio de reacción, que después se recicla al medio de reacción, puede conducir indirectamente a una reducción del yoduro de etilo, este es uno de los muchos factores involucrados en el control del contenido de yoduro de etilo. Por lo tanto, la eliminación de acetaldehído y los métodos para lograr este resultado no pueden correlacionarse directamente con el control o la reducción de yoduro de etilo. Como se muestra en la Ecuación 1, las concentraciones de acetato de etilo, acetato de metilo y yoduro de metilo tienen un efecto sobre la concentración de ácido propiónico. Además, el contenido de etanol en la fuente de metanol, la presión parcial de hidrógeno, y el contenido de hidrógeno en la fuente de monóxido de carbono afectan el contenido de yoduro de etilo y, en consecuencia, el contenido de ácido propiónico en el producto de ácido acético.

En vista de lo anterior, ahora se ha descubierto que el ácido acético puede producirse mediante la carbonilación de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso. El ácido acético después se separa del medio de reacción y el producto de ácido acético comprende menos de o igual a 250 ppm en peso de ácido propiónico. Se ha descubierto de manera sorprendente e inesperada que, al controlar la cantidad de yoduro de etilo en el medio de reacción, la cantidad de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede mantenerse a menos de o igual a 250 ppm en peso.

La concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene/controla para que sea menor o igual a 350 ppm en peso y mayor o igual a 1 ppm en peso, por ejemplo, mayor o igual a 5 ppm en peso, mayor o igual a 10 ppm en peso, mayor o igual a 20 ppm en peso, o mayor o igual a 25 ppm en peso.

En las modalidades, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético se mantiene por debajo de 250 ppm en peso tras mantener la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso sin eliminar y/o reducir el ácido propiónico del producto de ácido acético. Preferentemente, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético puede mantenerse en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso, por ejemplo, menor o igual a 225 ppm en peso, menor o igual a 200 ppm en peso, o menor o igual a 150 ppm en peso. Sin eliminar y/o reducir el ácido propiónico del producto de ácido acético, se entiende que el ácido propiónico no se elimina por separación, extracción, adsorción, o reacción fuera del reactor y/o tanque de venteo. En los procesos convencionales, esta eliminación de ácido propiónico implicaba una columna de fracciones pesadas en la que el producto de ácido acético se destilaba del ácido propiónico y se separaban otros compuestos orgánicos pesados que contienen grupos carbonilo, así como yoduros de alquilo. Convencionalmente, estas columnas de fracciones pesadas podrían eliminar y/o reducir el ácido propiónico del producto de ácido acético. Ventajosamente, tras controlar las concentraciones de yoduro de etilo en el medio de reacción, la presente invención elimina cualquier necesidad de eliminar y/o reducir por separado el ácido propiónico del producto de ácido acético.

Por lo tanto, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso, y se separa el producto de ácido acético del medio de reacción, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso, y el ácido propiónico no se elimina y/o reduce del producto de ácido acético por destilación, extracción o adsorción.

Debido a que los procesos descritos en la presente descripción pueden incluir la eliminación de acetaldehído, no se usa un sistema de eliminación de alcanos separado. En consecuencia, la concentración de yoduro de etilo comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso en el medio de reacción no se mantiene ni se controla mediante la eliminación de alcanos o mediante el uso de un sistema de eliminación de alcanos.

En modalidades, la relación en peso de yoduro de etilo en el medio de reacción a ácido propiónico en el producto de ácido acético puede variar de 3:1 a 1:2, o, por ejemplo, de 5:2 a 1:2, o de 2:1 a 1:2, o de 3:2 a 1:2. En una modalidad, se proporciona un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a

carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter, y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso y se separa el producto de ácido acético del medio de reacción, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad inferior o igual a 250 ppm en peso y en donde la relación en peso de yoduro de etilo en el medio de reacción a ácido propiónico en el producto de ácido acético puede variar de 3:1 a 1:2.

La relación en peso de acetaldehído a yoduro de etilo en el medio de reacción varía de 20:1 a 2:1, o, por ejemplo, de 15:1 a 2:1 o de 9:1 a 2:1. En algunas modalidades, el acetaldehído puede estar presente en el medio de reacción en cantidades menores o iguales a 1200 ppm en peso, menores o iguales a 900 ppm en peso, menores o iguales a 500 ppm en peso o menores o iguales a 400 ppm en peso. Además del acetaldehído, también puede haber otros compuestos reductores de permanganato ("PRC"), como acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y sus productos de condensación aldólicos.

En combinación con la eliminación de PRC, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene tras ajustar al menos uno de:

- A) presión parcial de hidrógeno en el reactor,
- B) concentración de acetato de metilo del medio de reacción; y/o
- C) concentración de yoduro de metilo del medio de reacción.

En una modalidad, la concentración de yoduro de etilo puede mantenerse en el medio de reacción tras mantener una presión parcial de hidrógeno relativamente alta de 0,3 a 2 atm. Aunque la presión parcial de hidrógeno no se mide directamente en el reactor, puede controlarse mediante el hidrógeno introducido en el reactor, la composición de ventilación del reactor y la producción de impurezas/subproductos. La presión parcial de hidrógeno alta es ventajosa para la estabilidad del catalizador de rodio en el medio de reacción. La estabilidad del catalizador de rodio en el medio de reacción es difícil de controlar cuando la presión parcial de hidrógeno es inferior a 0,3 atm. Para disminuir la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción, puede disminuirse la presión parcial de hidrógeno. En una modalidad, la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción puede disminuirse dentro del intervalo de 0,3 a 2 atm. Por ejemplo, si la presión parcial de hidrógeno es 1,7 atm y la concentración de yoduro de etilo es 800 ppm, la presión parcial de hidrógeno puede reducirse siempre que sea al menos de 0,3 atm. En otra modalidad, la concentración de yoduro de etilo se mantiene tras mantener la concentración de acetato de metilo del medio de reacción de 0,5 a 30 % en peso. En una modalidad, la concentración de yoduro de etilo puede mantenerse en el medio de reacción tras mantener la concentración de yoduro de metilo del medio de reacción de 1 a 25 % en peso. Para disminuir la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción, puede reducirse la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción. Por ejemplo, si la concentración de acetato de metilo es del 4 % en peso y la concentración de yoduro de etilo es de 800 ppm, la concentración de acetato de metilo puede reducirse siempre que sea al menos de 0,5 % en peso o 1 % en peso. En otra modalidad, la concentración de yoduro de etilo se mantiene tras mantener la concentración de yoduro de metilo del medio de reacción de 1 a 25 % en peso. Para disminuir la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción, puede reducirse la concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción. Por ejemplo, cuando la concentración de yoduro de metilo es del 4 % en peso y la concentración de yoduro de etilo es de 800 ppm, la concentración de yoduro de metilo puede reducirse siempre que sea mayor o igual al 1 % en peso. Por lo tanto, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter, y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador metálico, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso al ajustar al menos uno de: A) la presión parcial de hidrógeno en el reactor, B) la concentración de acetato de metilo del medio de reacción; y/o C) la concentración de yoduro de metilo del medio de reacción, y separar el producto de ácido acético del medio de reacción, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso.

Etapas de reacción de carbonilación

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

La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter y acetato de metilo. La corriente de alimentación que contiene metanol 101 puede derivarse en parte de una alimentación nueva o puede reciclarse del sistema. Al menos parte del metanol y/o el derivado reactivo de este pueden convertirse a, y por lo tanto, estar presentes como, acetato de metilo en el medio líquido mediante esterificación con ácido acético.

Las temperaturas de reacción típicas para la carbonilación pueden ser de 150 a 250 °C, con el intervalo de temperatura de 180 a 225 °C como intervalo preferido. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente, pero típicamente es de 2 a 30 atm, por ejemplo, de 3 a 10 atm. La presión parcial de hidrógeno en el reactor es típicamente de 0,3 a 2 atm, por ejemplo, de 0,3 a 1,9 atm. En modalidades, la presión parcial de hidrógeno en el reactor puede ser mayor o igual a 0,3 atm, por ejemplo, mayor o igual a 0,4 atm, mayor o igual a 0,45 atm, mayor o igual a 0,5 atm, mayor o igual a 0,6 atm, o mayor o igual a 0,7 atm. Se entiende que 1 atm es equivalente a aproximadamente 101,33 kPa y 14,70 psi. Debido a la presión parcial de los subproductos y la presión de vapor de los líquidos contenidos, la presión total del reactor puede variar de 15 a 40 atm. La velocidad de producción de ácido acético puede ser de 5 a 50 mol/L·h, por ejemplo, de 10 a 40 mol/L·h, y preferentemente de 15 a 35 mol/L·h.

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

El catalizador metálico es un catalizador de rodio. El catalizador de rodio puede añadirse en cualquier forma adecuada de modo que el rodio esté en la solución de catalizador como una mezcla de equilibrio que incluye el anión $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$, como es bien conocido en la técnica. Las sales de yoduro opcionalmente mantenidas en las mezclas de reacción de los procesos descritos en la presente descripción pueden estar en forma de una sal soluble de un metal alcalino o alcalinotérreo, sal de amonio cuaternario, fosfonio o mezclas de estos. En ciertas modalidades, el co-promotor del catalizador es yoduro de litio, acetato de litio o mezclas de estos. El copromotor de catalizador puede agregarse como una sal sin yoduro que generará una sal de yoduro. El co-promotor del catalizador puede introducirse directamente en el sistema de reacción. Alternativamente, la sal de yoduro puede generarse in situ, ya que, bajo las condiciones de funcionamiento del sistema de reacción, una amplia gama de precursores de sal sin yoduro reaccionará con yoduro de metilo o ácido yodhídrico en el medio de reacción para generar el co-promotor del catalizador correspondiente. Para detalles adicionales sobre la catálisis de rodio y la generación de sal de yoduro, ver las patentes de Estados Unidos núms. 5,001,259; 5,026,908; 5,144,068 y 7,005,541. La carbonilación de metanol que utiliza catalizador de iridio es bien conocida y generalmente se describe en las patentes de Estados Unidos núms. 5,942,460; 5,932,764; 5,883,295; 5,877,348; 5,877,347; y 5,696,284.

El promotor catalítico que contiene halógeno del sistema catalítico consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. Así, pueden usarse alquilo, arilo y haluros de alquilo o arilo sustituidos. Preferentemente, el promotor catalítico que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo. Incluso con mayor preferencia, el promotor catalítico que contiene halógeno está presente en forma de un haluro de alquilo en el cual el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol de alimentación, que está en proceso de carbonilación. Así, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro puede incluir haluro de metilo, y con mayor preferencia yoduro de metilo.

Los componentes del medio de reacción se mantienen dentro de límites definidos para asegurar una producción suficiente de ácido acético. El medio de reacción contiene una concentración del catalizador metálico, por ejemplo, catalizador de rodio, en una cantidad de 100 a 3000 ppm en peso, por ejemplo, de 400 a 2000 ppm en peso, o de 400 a 1500 ppm en peso como rodio. La concentración de agua en el medio de reacción se mantiene para que sea menor o igual a 14 % en peso, por ejemplo, de 0,1 % en peso a 14 % en peso, de 0,2 % en peso a 10 % en peso o de 0,25 % en peso a 5 % en peso. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones de poca agua y el medio de reacción contiene agua en una cantidad que es menor o igual a 4,1 % en peso, por ejemplo, menor o igual a 3,5 % en peso, menor o igual a 3 % en peso, o menor o igual a 2 % en peso. En términos de intervalos, el medio de reacción contiene agua en una cantidad de 0,1 a 3,5 % en peso, por ejemplo, de 0,1 a 3 % en peso o de 0,5 a 2,8 % en peso. La concentración de yoduro de metilo en el medio de reacción se mantiene del 1 a 25 % en peso, por ejemplo, del 5 a 20 % en peso, de 4 al 13,9 % en peso. La concentración de sal de yoduro, por ejemplo, yoduro de litio, en el medio de reacción se mantiene entre 1 y 25 % en peso, por ejemplo, entre 2 y 20 % en peso, entre 3 y 20 % en peso. La concentración de acetato de metilo en el medio de reacción se mantiene de 0,5 a 30% en peso, por ejemplo, de 0,3 a 20% en peso, de 0,6 a 4,1% en peso. La concentración de ácido acético en el medio de reacción es generalmente mayor o igual a 30 % en peso, por ejemplo, mayor o igual a 40 % en peso o mayor o igual a 50 % en peso. Las cantidades anteriores se basan en el peso total del medio de reacción.

En modalidades, el proceso para producir ácido acético incluye, además, introducir un compuesto de litio en el reactor para mantener la concentración de acetato de litio en una cantidad de 0,3 a 0,7 % en peso en el medio de reacción. En modalidades, se introduce una cantidad del compuesto de litio en el reactor para mantener la concentración de yoduro de hidrógeno en una cantidad de 0,1 a 1,3 % en peso en el medio de reacción. Otros han determinado el contenido de yoduro de hidrógeno indirectamente por cálculo. La publicación de Estados Unidos núm. 2013/0310603, por ejemplo, indica que la concentración de iones de yoduro puede calcularse tras restar la concentración de iones de yoduro derivada de la forma de sal de yoduro (incluidos los yoduros derivados de cocatalizadores y yoduro metálico) de la concentración total de iones de yoduro (I^-). Dichas técnicas de cálculo indirecto son típicamente inexactas, lo que da como resultado una pobre indicación de la concentración real de yoduro de hidrógeno debido en gran parte a las

inexactitudes de los métodos de medición de iones subyacentes. Además, esta técnica de cálculo indirecto no tiene en cuenta otras formas de yoduro porque los cationes metálicos se miden y se supone incorrectamente que están completamente asociados solo con aniones de yoduro, mientras que, de hecho, los cationes metálicos pueden estar asociados con otros aniones, como acetato y catalizador aniones. En contraste, la medición directa de la concentración de yoduro de hidrógeno como se describe en la presente descripción refleja ventajosamente la concentración real de yoduro de hidrógeno en el sistema, y puede dar como resultado una precisión tan baja como 0,01 %.

En modalidades, la concentración del catalizador de rodio se mantiene en una cantidad de 200 a 3000 ppm en peso en el medio de reacción, la concentración de agua se mantiene en una cantidad de 0,1 a 4,1 % en peso en el medio de reacción y la concentración de acetato de metilo se mantiene de 0,6 a 4,1 % en peso en el medio de reacción, basado en el peso total del medio de reacción presente dentro del reactor de carbonilación.

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

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



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

En modalidades, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene mayor o igual a 0,3 % en peso, mayor o igual a 0,35 % en peso, mayor o igual a 0,4 % en peso, mayor o igual a 0,45 % en peso, mayor o igual a 0,5 % en peso, y/o en modalidades, la concentración de acetato de litio en el medio de reacción se mantiene menor o igual a 0,7 % en peso, menor o igual a 0,65 % en peso, menor o igual a 0,6 % en peso, o menor o igual a 0,55 % en peso.

Se ha descubierto que un exceso de acetato de litio en el medio de reacción puede afectar negativamente a los otros compuestos en el medio de reacción, lo que conduce a una disminución de la productividad. Por el contrario, se ha descubierto que una concentración de acetato de litio en el medio de reacción por debajo de aproximadamente 0,3 % en peso es incapaz de mantener las concentraciones deseadas de yoduro de hidrógeno en el medio de reacción por debajo de 1,3 % en peso.

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

En algunas modalidades, las velocidades de reacción deseadas se obtienen incluso a bajas concentraciones de agua al mantener en el medio de reacción un éster del ácido carboxílico deseado y un alcohol, preferentemente el alcohol usado en la carbonilación, y un ion yoduro adicional que está por encima del ion yoduro que está presente como yoduro de hidrógeno. Un éster deseado es el acetato de metilo. El ion yoduro adicional es deseablemente una sal de yoduro, se prefiriere el yoduro de litio (LiI). Se ha encontrado, como se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 5,001,259, que, con bajas concentraciones de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de la velocidad solo cuando están presentes concentraciones relativamente altas de cada uno de estos componentes y que la promoción es mayor cuando ambos componentes están presentes simultáneamente.

La reacción de carbonilación de metanol a un producto de ácido acético puede llevarse a cabo tras poner en contacto la alimentación de metanol con monóxido de carbono gaseoso burbujeado a través de un medio de reacción con

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

En un proceso de carbonilación típico, el monóxido de carbono se introduce continuamente en el reactor de carbonilación, deseablemente por debajo del agitador, el cual puede usarse para agitar los contenidos. La alimentación gaseosa preferentemente se dispersa completamente a través del líquido de reacción por este medio de agitación. Deseablemente, la corriente de purga gaseosa 106 se descarga del reactor 105 para evitar la acumulación de subproductos gaseosos y para mantener una presión parcial establecida de monóxido de carbono a una presión total dada del reactor. En una modalidad, la corriente de purga gaseosa 106 contiene cantidades bajas de yoduro de hidrógeno, por ejemplo, menor o igual a 1 % en peso, menor o igual a 0,9 % en peso, menor o igual a 0,8 % en peso, menor o igual a 0,7 % en peso, o menor o igual a 0,5 % en peso. El yoduro de hidrógeno en exceso de estas cantidades puede aumentar la carga sobre el depurador para evitar que se purgue el yoduro de hidrógeno. La temperatura del reactor puede controlarse y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión total deseada del reactor. La corriente 106 que comprende el medio de reacción líquido sale del reactor 105.

El sistema de producción de ácido acético incluye preferentemente el sistema de separación 108 empleado para recuperar el ácido acético y reciclar el catalizador metálico, el yoduro de metilo, el acetato de metilo, y otros componentes del sistema dentro del proceso. Una o más de las corrientes de reciclaje pueden combinarse antes de introducirse en el reactor. El sistema de separación también controla preferentemente el contenido de agua y ácido acético en el reactor de carbonilación, así como también a lo largo del sistema, y facilita la eliminación de compuesto reductor de permanganato ("PRC"). Los PRC pueden incluir acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y sus productos de condensación aldólicos. En una modalidad, una prueba adecuada de permanganato de potasio es JIS K1351 (2007).

Tanque de venteo

El medio de reacción se extrae del reactor de carbonilación 105 a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y se proporciona al tanque de venteo 110 a través de la corriente 113. La separación rápida puede llevarse a cabo a una temperatura de 80 °C a 200 °C, bajo una presión absoluta de 1 a 10 atm. En el tanque de venteo 110, el medio de reacción se separa en una etapa de separación rápida para obtener una corriente de producto de vapor 112 que comprende ácido acético y una fase de catalizador menos volátil como un reciclaje líquido 111 que comprende una solución que contiene catalizador.

Además del ácido acético, la corriente de producto de vapor 112 también comprende yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, los PRC. Los gases disueltos que salen del reactor 105 y entran en el tanque de venteo 110 comprenden una parte del monóxido de carbono y pueden contener, además, subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno, y dióxido de carbono. Dichos gases disueltos salen del tanque de venteo 110 como parte de la corriente de producto de vapor 112. En una modalidad, el monóxido de carbono en la corriente de purga gaseosa 106 se alimenta a la base del tanque de venteo 110 para mejorar la estabilidad del rodio. La solución que contiene catalizador en el reciclaje líquido 111 puede ser predominantemente ácido acético y también contener el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo, y agua. La solución que contiene catalizador en el reciclaje líquido 111 se recicla al reactor, como se discutió anteriormente.

En una modalidad, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, acetaldehído, y yoduro de hidrógeno. En una modalidad, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 20 a 50 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, y agua en una cantidad menor o igual a 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. En otra modalidad, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 45 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a menos de 36 % en peso, acetato de metilo en una cantidad menor o igual a 9 % en peso, y agua en una cantidad menor o igual

a 15 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor. Con mayor preferencia, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 55 a 75 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 24 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 8 % en peso, y agua en una cantidad de 0,5 a 14 % en peso. En otra modalidad preferida adicional, la corriente de producto de vapor 112 comprende ácido acético en una cantidad de 60 a 70 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 25 a 35 % en peso, acetato de metilo en una cantidad de 0,5 a 6,5 % en peso, y agua en una cantidad de 1 a 8 % en peso. La concentración de acetaldehído en la corriente de producto de vapor puede estar en una cantidad de 0,005 a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, de 0,01 a 0,8 % en peso, o de 0,01 a 0,7 % en peso. En algunas modalidades, el acetaldehído puede estar presente en cantidades menores o iguales a 0,01 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 puede comprender yoduro de hidrógeno en una cantidad menor o igual a 1 % en peso, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor, por ejemplo, menor o igual a 0,5 % en peso, o menor o igual a 0,1 % en peso. La corriente de producto de vapor 112 preferentemente está sustancialmente libre de, es decir, contiene menos que o igual a 0,0001 % en peso, ácido propiónico, basado en el peso total de la corriente de producto de vapor.

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

Concentración y control de yoduro de etilo

Como se describe en la presente descripción, se desea un producto de ácido acético, preferentemente un producto de ácido acético que tenga una concentración de ácido propiónico menor o igual a 250 ppm en peso, por ejemplo, menor o igual a 225 ppm en peso o menor o igual a 200 ppm en peso. Ahora se ha descubierto que la concentración de ácido propiónico del producto de ácido acético puede controlarse al menos mediante el control de la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción. Se ha descubierto, además, que la formación de yoduro de etilo se afecta por numerosas variables, que incluye la concentración de acetaldehído, de acetato de etilo, de acetato de metilo y de yoduro de metilo en el medio de reacción. Además, el contenido de etanol en la fuente de metanol, la presión parcial de hidrógeno y el contenido de hidrógeno en la fuente de monóxido de carbono afectan el contenido de yoduro de etilo y, en consecuencia, el contenido de ácido propiónico en el producto de ácido acético. Otros componentes que pueden afectar el contenido de yoduro de etilo incluyen la concentración de catalizador y la concentración de agua en el medio de reacción. Sorprendentemente, el control y/o la manipulación de estas variables, como se discute en la presente descripción, da como resultado la concentración deseada de yoduro de etilo y, en consecuencia, el producto de ácido acético deseado.

Las condiciones de reacción se ajustan para mantener una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendido entre 1 y 350 ppm en peso o de 25 a 350 ppm en peso. La relación en peso de yoduro de etilo en el medio de reacción a ácido propiónico en el producto de ácido acético puede variar de 3:1 a 1:2, por ejemplo, de 5:2 a 1:2, de 2:1 a 1:2, o de 3:2 a 1:2.

En una modalidad, el medio de reacción comprende las concentraciones de agua, las concentraciones de acetato de metilo, las concentraciones de yoduro de metilo, las concentraciones de catalizador metálico y las concentraciones de yoduro de litio descritas en la presente descripción. Una o más de estas concentraciones pueden ajustarse para lograr la concentración deseada de yoduro de etilo, concentración de ácido propiónico y/o concentración de acetaldehído. Aunque puede que no haya una correlación entre la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción y el ajuste de una sola variable, generalmente, el yoduro de etilo se controla mediante el control de la velocidad de eliminación de acetaldehído y mediante el control de la presión parcial de hidrógeno. De manera similar, la temperatura de reacción y la concentración de hidrógeno en monóxido de carbono pueden ajustarse para mantener una concentración de yoduro de etilo comprendida entre 1 y 350 ppm en peso.

Por ejemplo, dado que el contenido de acetaldehído es un factor para determinar la concentración de yoduro de etilo y ácido propiónico, la concentración de acetaldehído en el medio de reacción se mantiene en una cantidad menor o igual a 1500 ppm en peso, por ejemplo, menor o igual a 1200 ppm en peso, menor igual o igual a 900 ppm en peso, menor o igual a 500 ppm en peso o menor o igual a 400 ppm en peso. Los sistemas de eliminación de acetaldehído adecuados para lograr estos resultados se describen en la presente descripción, que incluye la Figura 2. La concentración de acetaldehído en el medio de reacción puede controlarse por eliminación de acetaldehído de una corriente derivada del medio de reacción. Esto incluye las corrientes que están destinadas a ser recicladas al reactor y que se derivan de la corriente de destilado de cabeza de vapor, pero excluye la corriente del producto de ácido acético. La relación en peso de acetaldehído a yoduro de etilo en el medio de reacción varía de 20:1 a 2:1, por ejemplo, de 15:1 a 2:1 o de 9:1 a 2:1.

Como se muestra en la Figura 1, la formación o presencia de etanol también afecta la concentración de yoduro de etilo. Al menos una parte del etanol puede estar presente en la fuente de metanol, que puede comprender etanol en una cantidad de 1 a 150 ppm en peso, por ejemplo, de 1 a 100 ppm en peso, de 1 a 50 ppm en peso o de 1 a 25 ppm en peso. La concentración de etanol en la fuente de metanol puede variar. Opcionalmente, el metanol se purifica antes de alimentar al reactor de carbonilación. Por lo tanto, la concentración de etanol en la fuente de metanol puede ser menor que 1 ppm en peso, por ejemplo, sin etanol.

Recuperación de ácido acético

La destilación y recuperación del ácido acético no se limita particularmente para los fines de la presente invención. A diferencia de los métodos anteriores que recuperan ácido acético de la corriente de producto de vapor, la presente invención puede recuperar ácido acético a partir de la corriente de producto de vapor y/o de una corriente líquida condensada a partir de una parte de la corriente de producto de vapor enriquecida en ácido acético.

Como se muestra en la Figura 2, la corriente de producto de vapor 112 se dirige a una primera columna 120, también denominada columna de fracciones ligeras. La destilación produce una corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición 122, un producto de ácido acético purificado que preferentemente se elimina a través de una corriente lateral 124, y una corriente residual de alto punto de ebullición 121. En una modalidad, la corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición 122 comprende agua en una cantidad de 40 a 80 % en peso, acetato de metilo, yoduro de metilo, e impurezas de carbonilo que incluyen acetaldehído. La corriente lateral 124 puede comprender ácido acético en una cantidad de 85 a 98 % en peso, agua en una cantidad de 1 a 5 % en peso, yoduro de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, y acetato de metilo en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso. El ácido acético eliminado a través de la corriente lateral 124 se somete preferentemente a una purificación adicional, tal como en una segunda columna 125, también denominada columna de secado, y separa la corriente lateral 124 para formar la corriente de destilado de cabeza 126 compuesta principalmente de agua y la corriente de fondo 127 compuesta principalmente de ácido acético, por ejemplo, el producto de ácido acético. El ácido propiónico en la columna 125 se concentra con el producto de ácido acético en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso y no se elimina del producto de ácido acético. En algunas modalidades, el producto de ácido acético puede tomarse como una corriente lateral (no mostrada) a partir de la columna 125. Ventajosamente, esto evita la necesidad de una etapa de separación adicional para eliminar el ácido propiónico a partir del ácido acético. Por ejemplo, no se necesita la eliminación de fracciones pesadas.

La corriente de destilado de cabeza 126 puede comprender agua en una cantidad de 50 a 90 % en peso, por ejemplo, de 50 a 75 % en peso. El acetato de metilo y el yoduro de metilo también se eliminan de la corriente lateral y se concentran en la corriente de destilado de cabeza. La corriente de fondos de la columna de secado 127 comprende preferentemente ácido acético. En modalidades preferidas, la corriente de fondos de la columna de secado 127 comprende ácido acético en una cantidad mayor que 90 % en peso, por ejemplo, mayor que 95 % en peso o mayor que 98 % en peso y comprende ácido propiónico menor o igual a 250 ppm en peso. La corriente de fondos de la columna de secado 127 puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, tras pasar a través de una resina de intercambio iónico, antes de almacenarse o transportarse para uso comercial.

La corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición 122 separada de la primera columna 120 contiene un componente de reacción, tal como yoduro de metilo, acetato de metilo, y agua, y se prefiere retener estos componentes de reacción dentro del proceso. La corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición 122 se condensa en un intercambiador de calor para formar la corriente 133. Al menos una parte de la corriente 133 puede dirigirse a una unidad de eliminación de PRC 131, discutida en la presente descripción. Opcionalmente, una parte de la corriente 133 que se recicla al reactor 105 y/o refluye la primera columna 120. De manera similar, la corriente de destilado de cabeza 126 de la segunda columna 125 contiene un componente de reacción, tal como yoduro de metilo, acetato de metilo, y agua, y se prefiere retener estos componentes de reacción dentro del proceso. La corriente de destilado de cabeza 126 se condensa en un intercambiador de calor para formar la corriente 136, que se recicla al reactor 105 y/o refluye la segunda columna 125. Un componente de gas de escape puede descargarse a través de la línea 135 desde la corriente de vapor de destilado de cabeza condensada de bajo punto de ebullición 126. De manera similar a la corriente de vapor de destilado de cabeza condensada de bajo punto de ebullición en la corriente 133, la corriente de destilado de cabeza condensada en la corriente 136 también puede separarse para formar una fase acuosa y una fase orgánica, y estas fases pueden reciclarse o refluirse según sea necesario para mantener las concentraciones en el medio de reacción. En algunas modalidades, además del condensador, puede haber un decantador de destilado de cabeza para recoger la corriente de destilado de cabeza condensada 136. El tiempo de residencia promedio de la corriente de vapor de destilado de cabeza condensado de bajo punto de ebullición 136 en el decantador de destilado de cabeza puede ser mayor o igual a 1 minuto, por ejemplo, mayor o igual a 3 minutos, mayor o igual a 5 minutos, o mayor o igual a 10 minutos, y/o el tiempo de residencia promedio es menor o igual a 60 minutos, por ejemplo, menor o igual a 45 minutos, menor o igual a 30 minutos, o menor o igual a 25 minutos. Las altas cantidades de yoduro de etilo en el medio de reacción en exceso de 750 ppm en peso, que no se eliminan y después pueden llevarse a través del proceso de purificación, pueden provocar problemas cuando se introducen en el decantador mediante la formación de una tercera capa o emulsión entre las fases. Debido a que el yoduro de etilo no tiene un medio para eliminarse directamente en el proceso, es importante evitar la acumulación de yoduro de etilo en el medio de reacción. Altas cantidades de yoduro de etilo en el medio de reacción pueden concentrarse para formar

una emulsión indeseable en el decantador. La emulsión provoca una separación deficiente que no puede superarse fácilmente mediante el aumento del tiempo de residencia. En algunas modalidades, la tercera capa o emulsión también puede comprender alcanos. Sin embargo, los alcanos se controlan mediante el control del acetaldehído en el medio de reacción.

5 Por lo tanto, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter, y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador metálico, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo
10 mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción menor o igual a 750 ppm en peso, mediante la separación de un medio de reacción formado en un reactor en un tanque de venteo para formar un reciclaje líquido y una corriente de producto de vapor, por destilación de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición, tras condensar la corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la
15 corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera en un decantador en condiciones suficientes para evitar una emulsión entre la fase líquida pesada y una fase líquida ligera, y recuperar un producto de ácido acético de la corriente lateral, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso.

20 Para recuperar líquidos residuales de la corriente de ventilación, en las líneas particulares 106, 132, 135 y 122, estas líneas pueden alimentar a un depurador que funciona con metanol frío y/o ácido acético para eliminar el acetato de metilo y el yoduro de metilo. Un depurador adecuado se describe patente de Estados Unidos núm. 8,318,977.

25 Las columnas de destilación de la presente invención pueden ser una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de plato, una columna de relleno y otras. Las columnas de platos pueden incluir una columna de plato perforado, una columna de burbujeo, una columna de bandeja de Kittel, una bandeja uniflux o una columna de bandeja ondulada. Para una columna de platos, el número teórico de platos no está particularmente limitado y, en dependencia de la especie del componente a separar, puede incluir hasta 80 platos, por ejemplo, de 2 a 80, de 5 a 60, de 5 a 50, o con mayor preferencia de 7 a 35. La columna de destilación puede incluir una combinación de
30 diferentes aparatos de destilación. Por ejemplo, puede usarse una combinación de columna de burbujeo y columna de plato perforado, así como también una combinación de columna de plato perforado y una columna de relleno.

35 La temperatura y la presión de destilación en el sistema de destilación pueden seleccionarse adecuadamente en dependencia de la condición tal como la especie del ácido carboxílico objetivo y las especies de la columna de destilación, o el objetivo de eliminación seleccionado de la impureza de punto de ebullición inferior y la impureza de punto de ebullición más alto de acuerdo con la composición de la corriente de alimentación. Por ejemplo, en un caso donde la purificación del ácido acético se lleva a cabo por la columna de destilación, la presión interna de la columna de destilación (generalmente, la presión de la parte superior de la columna) puede ser de 0,01 a 1 MPa, por ejemplo, de 0,02 a 0,7 MPa, y con mayor preferencia de 0,05 a 0,5 MPa en términos de presión manométrica. Además, la
40 temperatura de destilación de la columna de destilación, es decir, la temperatura interna de la columna a la temperatura de la parte superior de la columna puede controlarse al ajustar la presión interna de la columna y, por ejemplo, puede ser de 20 a 200 °C, por ejemplo, de 50 a 180 °C, y con mayor preferencia de aproximadamente 100 a 160 °C.

45 El material de cada miembro o unidad asociada con el sistema de destilación, que incluye las columnas, válvulas, condensadores, recipientes, bombas, calderas y componentes internos, y varias líneas, cada una de las cuales se comunica con el sistema de destilación puede fabricarse de materiales adecuados, tales como vidrio, metal, cerámica, o combinaciones de estos, y no está particularmente limitada a uno específico. De acuerdo con la presente invención, el material del sistema de destilación anterior y de varias líneas es un metal de transición o una aleación a base de metal de transición tal como una aleación de hierro, por ejemplo, una aleación de acero inoxidable, níquel o aleación
50 de níquel, circonio o aleación de circonio, titanio o aleación de titanio, o aleación de aluminio. Las aleaciones a base de hierro adecuadas incluyen aquellas que contienen hierro como componente principal, por ejemplo, un acero inoxidable que comprenda, además, cromo, níquel, molibdeno y otros. Las aleaciones a base de níquel adecuadas incluyen aquellas que contienen níquel como componente principal y uno o más de cromo, hierro, cobalto, molibdeno, tungsteno, manganeso, y otros, por ejemplo, HASTELLOY™ e INCONEL™. Los metales resistentes a la corrosión
55 pueden ser particularmente adecuados como materiales para el sistema de destilación y de varias líneas.

Sistema de eliminación de PRC (PRS)

60 El destilado de cabeza condensado de la primera columna ya sea una parte de fase líquida ligera y/o fase líquida pesada, cuando se condensa y se introduce, puede separarse y dirigirse al acetaldehído o al sistema de eliminación de PRC para recuperar yoduro de metilo y acetato de metilo durante el proceso de eliminación de acetaldehído. Sin estar obligado por la teoría, el yoduro de etilo tiende a concentrarse en la fase líquida pesada. Por lo tanto, cuando se trata la fase líquida pesada con el sistema de eliminación de PRC, el yoduro de etilo puede reciclarse nuevamente al reactor. Cada una de la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada contiene PRC en una cantidad menor o igual a 1
65 % en peso, y el proceso puede incluir la eliminación de impurezas de carbonilo, como el acetaldehído.

Por lo tanto, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter, y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador metálico, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción menor o igual a 750 ppm en peso, tras separar la corriente de una parte del medio de reacción enriquecido en yoduro de metilo y que comprende yoduro de etilo y al menos un PRC para eliminar al menos un PRC de una corriente, y recuperar un producto de ácido acético del medio de reacción, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso.

Como se conoce en la técnica, los PRC deterioran la calidad del producto de ácido acético y pueden eliminarse en columnas y absorbedores de eliminación de impurezas adecuados como se describe en las patentes de Estados Unidos núms. 6,143,930; 6,339,171; 7,223,883; 7,223,886; 7,855,306; 7,884,237; 8 889 904; y la publicación de Estados Unidos núm. 2006/0011462. Las impurezas de carbonilo, como el acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores catalíticos de yoduro para formar yoduros de alquilo, por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo, etcétera. Además, debido a que muchas impurezas se originan con acetaldehído, es deseable eliminar las impurezas de carbonilo de al menos una de la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada. Como se describe en la presente descripción, cuando se usa un sistema de eliminación de PRC, no se usa un sistema de eliminación de alcanos.

La parte de la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada alimentada al sistema de eliminación de PRC o acetaldehído puede variar del 1 % al 99 % del flujo de masa de la fase líquida ligera 133 y/o de la fase líquida pesada 134, por ejemplo, de 1 a 50 %, de 2 a 45 %, de 5 a 40 %, de 5 a 30 % o de 5 a 20 %. Además, en algunas modalidades, una parte de la fase líquida ligera y de la fase líquida pesada puede alimentarse al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC. La parte de la fase líquida ligera que no alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede refluir a la primera columna o reciclarse al reactor, como se describe en la presente descripción. La parte de la fase líquida pesada que no alimenta al sistema de eliminación de acetaldehído o PRC puede reciclarse al reactor. Aunque una parte de la fase líquida pesada puede refluirse a la primera columna, es más deseable retornar la fase líquida pesada enriquecida con yoduro de metilo al reactor.

En una modalidad, una parte de la fase líquida ligera y/o la fase líquida pesada alimenta a una columna de destilación que enriquece el destilado de cabeza de esta para tener acetaldehído y yoduro de metilo. En dependencia de la configuración, puede haber dos columnas de destilación separadas, y el destilado de cabeza de la segunda columna puede enriquecerse en acetaldehído y yoduro de metilo. El dimetil éter, que puede formarse in situ, puede estar presente también en el destilado de cabeza. El destilado de cabeza puede estar sujeto a una o más etapas de extracción para eliminar un refinado enriquecido en yoduro de metilo y un extractante. Una parte del refinado puede retornarse a la columna de destilación, primera columna, decantador de destilado de cabeza y/o reactor. Por ejemplo, cuando la fase líquida pesada se trata en el sistema de eliminación de PRC, puede desearse retornar una parte del refinado a la columna de destilación o al reactor. Además, por ejemplo, cuando se trata la fase líquida ligera en el sistema de eliminación de PRC, puede desearse retornar una parte del refinado ya sea a la primera columna, al decantador de destilado de cabeza o al reactor. En algunas modalidades, el extractante puede destilarse adicionalmente para eliminar el agua, que retorna a una o más etapas de extracción. Los fondos de columna, que contienen más acetato de metilo y yoduro de metilo que la fase líquida ligera, pueden reciclarse también al reactor y/o refluirse a la primera columna.

El PRS puede contener una sola etapa de extracción o puede incluir múltiples etapas de extracción, como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos núm. 7,223,886 y opcionalmente incluye la extracción de múltiples etapas a contracorriente. De acuerdo con diversas modalidades, una o más corrientes derivadas de una o ambas (i) la columna de destilación de PRS y/o (ii) la etapa de extracción de PRS, por ejemplo, pueden retornarse al sistema, por ejemplo, una o ambas (i) la columna de eliminación de fracciones ligeras y/o (ii) la columna de secado del sistema de separación para el sistema de producción de ácido acético. Por ejemplo, una primera parte, por ejemplo, una parte alícuota, de una corriente de fondos de una columna PRS puede dirigirse a la columna de fracciones ligeras 120 para su procesamiento posterior, o una segunda parte, por ejemplo, una parte alícuota, de una corriente de fondos de una columna PRS puede dirigirse a la columna de secado 125, preferentemente a la parte superior de la columna de secado 125, para su procesamiento posterior. Como otro ejemplo, un refinado de una unidad de extracción del PRS, que notablemente contiene yoduro de metilo, puede retornarse al sistema, por ejemplo, a una columna de fracciones ligeras o columna de secado o el refinado puede agregarse directamente al decantador 140 y/o puede retornarse al reactor 105.

Para los fines de la presente descripción y reivindicaciones, las corrientes de destilados de cabeza y los decantadores de destilado de cabeza de la columna de eliminación de fracciones ligeras y de la columna de secado se consideran parte de la columna de eliminación de fracciones ligeras y de la columna de secado.

Como se indicó anteriormente, cualquier fase de la corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición 133 puede procesarse posteriormente para eliminar los PRC.

Para los fines de la presente descripción, debe entenderse que el término "parte alícuota" se refiere a ambos: (i) una parte de una corriente principal que tiene la misma composición que la corriente principal de la cual se deriva, y (ii) una corriente que comprende una parte de una corriente principal que tiene la misma composición que la corriente principal de la que se deriva y una o más corrientes adicionales que se han combinado con la misma. Así, dirigir una corriente de retorno que comprende una parte alícuota de una corriente de destilación de fondos del PRS a la columna de fracciones ligeras abarca la transferencia directa de una parte de la corriente de destilación de fondos del PRS a la columna de fracciones ligeras así como también la transferencia de una corriente derivada que comprende (i) una parte de la corriente de destilación de fondos del PRS y (ii) una o más corrientes adicionales que se combinan con la misma antes de la introducción en la columna de fracciones ligeras. Una "parte alícuota" no incluiría, por ejemplo, corrientes formadas en una etapa de destilación o una etapa de separación de fases, que no serían iguales en composición a la corriente principal de la que se derivan ni derivadas de dicha corriente.

Un experto en la técnica que tenga el beneficio de esta descripción puede diseñar y operar una columna de destilación del PRS para lograr los resultados deseados. En consecuencia, la práctica de este proceso no se limita necesariamente a las características específicas de una columna de destilación particular o a las características de operación de la misma, tales como el número total de etapas, el punto de alimentación, la relación de reflujo, la temperatura de alimentación, la temperatura de reflujo, el perfil de temperatura de la columna, y similares.

En algunos casos, puede ser ventajoso eliminar los PRC, principalmente aldehídos como el acetaldehído, de una corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición de una columna de destilación de fracciones ligeras, con mayor preferencia a partir de la fase ligera condensada de una corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición 133 desde la columna de destilación de fracciones ligeras 120.

Una o más de las corrientes desde PRS 131 pueden retornarse al sistema, por ejemplo, reciclarse, ya sea directa o indirectamente. El PRS incluye preferentemente al menos una columna de destilación y al menos una columna de extracción para reducir y/o eliminar los PRC. La publicación de la patente de Estados Unidos núm. 2011/0288333 describe varias modalidades de PRS que pueden emplearse con el presente proceso.

En una modalidad, como se muestra en la Figura 2, PRS 131 comprende una columna 145, un acumulador 150, y un extractor 155. Al menos una parte de la corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición 133 se dirige al decantador 140 para formar una corriente de fase pesada 141, y una fase ligera 142. Opcionalmente, una parte de la corriente 142 se retorna a la columna 120 a través de la corriente 142'. Además, una parte de la fase pesada 141 puede retornarse al reactor 105. Opcionalmente, una corriente de deslizamiento (no mostrada), por ejemplo, de 5 a 40 % en volumen o de 5 a 20 % en volumen de la fase pesada 141 se dirige al PRS 131. Un componente de gas de escape puede descargarse a través de la línea 132 del decantador 140. En otras modalidades (no mostradas), una parte mayor de la fase pesada 141 puede dirigirse a PRS, por ejemplo, de 40 a 100 % en volumen de fase pesada, de 60 a 100 % en volumen o de 80 a 100 % en volumen. En estas modalidades, la fase ligera 142 puede someterse a reflujo a la columna 120 u opcionalmente, una corriente de deslizamiento de la fase ligera 142 puede dirigirse al PRS, por ejemplo, de 5 a 40 % en volumen o de 5 a 20 % en volumen,

Al menos una parte de la fase ligera 142 se dirige a la columna 145 para formar una corriente de vapor de destilado de cabeza 146 y una corriente de proceso inferior 147 que comprende agua, acetato de metilo, metanol, y mezclas de estos. La corriente de vapor de destilado de cabeza 146 se pasa a través de un condensador y se recoge en el acumulador 150. Una parte de la corriente de vapor de destilado de cabeza condensada puede retornarse a la columna 145 a través de la línea 151. Otra parte de la corriente de vapor de destilado de cabeza condensada se dirige al extractor 155 a través de la línea 152 para formar la corriente de desechos 156 que comprende al menos un PRC, por ejemplo, acetaldehído, y la corriente de proceso 157 que comprende yoduro de metilo. Puede proporcionarse una corriente acuosa al extractor 155 a través de la línea 158 en un lugar para obtener un flujo a contracorriente.

El DME puede estar presente en el PRS en una cantidad suficiente para reducir la solubilidad del yoduro de metilo en la fase acuosa extraída. La reducción de la cantidad de yoduro de metilo en la fase acuosa extraída reduce las pérdidas de yoduro de metilo en la corriente de desechos 156. En algunas modalidades, esto puede permitir múltiples extracciones como se describe en las patentes de Estados Unidos núms. 7,223,886, y 8,076,507. La cantidad de DME puede variar en dependencia de las concentraciones de yoduro de metilo, y en algunas modalidades, la cantidad de DME puede variar de 3 a 9 % en peso, por ejemplo, de 4 a 8 % en peso. El DME puede estar presente en el PRS, formado en el PRS mediante la adición de agua al PRS (generalmente mediante la adición de agua a la columna 145) o mediante la adición al PRS (generalmente mediante la adición de DME aguas arriba del extractor 155).

Por lo tanto, en una modalidad, se proporciona un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter, y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso, mediante la separación de un medio de reacción formado en un reactor en un tanque de venteo para formar un reciclaje líquido y una corriente de producto de vapor, mediante la destilación de la corriente de producto de vapor en una primera columna para obtener una corriente lateral y una corriente de vapor de destilado de cabeza

de bajo punto de ebullición, tras condensar la corriente de vapor de destilado de cabeza de bajo punto de ebullición y separar bifásicamente la corriente condensada para formar una fase líquida pesada y una fase líquida ligera, por separación de una parte de la fase líquida pesada para eliminar el acetaldehído u otros PRC, y recuperar un producto de ácido acético de la corriente lateral, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso.

Segunda columna

El ácido acético eliminado a través de la corriente lateral 123 se somete preferentemente a una purificación adicional, tal como en una segunda columna 125, también denominada columna de secado, y se separa la corriente lateral 123 para formar una corriente de destilado de cabeza acuosa 126 compuesta principalmente de agua y la corriente de producto 127 compuesta principalmente de ácido acético. El agua de la corriente lateral se concentra en la corriente de destilado de cabeza acuoso y el destilado de cabeza acuoso comprende una cantidad mayor o igual a 90 % de agua en la corriente lateral, por ejemplo, mayor o igual a 95 %, mayor o igual a 97 %, mayor o igual a 99 %. La corriente de destilado de cabeza acuosa 126 puede comprender agua en una cantidad de 50 a 75 % en peso. En modalidades, la corriente de destilado de cabeza acuosa puede comprender agua en una cantidad menor o igual a 75 % en peso, por ejemplo, menor o igual a 70 % en peso, menor o igual a 65 % en peso. El acetato de metilo y el yoduro de metilo también se eliminan de la corriente lateral y se concentran en la corriente de destilado de cabeza. La corriente de producto 127 preferentemente comprende o consiste esencialmente en ácido acético y puede retirarse en el fondo de la segunda columna 125 o una corriente lateral cerca del fondo. Cuando se retira como una corriente lateral cerca del fondo, la corriente lateral puede ser una corriente líquida o de vapor. En modalidades preferidas, la corriente de producto 127 comprende ácido acético en una cantidad mayor que 90 % en peso, por ejemplo, mayor que 95 % en peso o mayor que 98 % en peso. La corriente de producto 127 puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, tras pasar a través de una resina de intercambio iónico, antes de almacenarse o transportarse para su uso comercial.

Lecho protector

Las corrientes de ácido carboxílico, por ejemplo, las corrientes de ácido acético, que están contaminadas con haluros y/o metales de corrosión pueden ponerse en contacto con la composición de resina de intercambio iónico en una amplia gama de condiciones de funcionamiento. Preferentemente, la composición de resina de intercambio iónico se proporciona en un lecho protector. El uso de lechos protectores para purificar corrientes de ácido carboxílico contaminadas está bien documentado en la técnica, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos núms. 4,615,806; 5,653,853; 5,731,252; y 6,225,498. Generalmente, una corriente de ácido carboxílico líquido contaminado se pone en contacto con la composición de resina de intercambio iónico, que preferentemente está dispuesta en el lecho protector. Los contaminantes de haluro, por ejemplo, los contaminantes de yoduro reaccionan con el metal para formar yoduros metálicos. En algunas modalidades, las porciones hidrocarbonadas, por ejemplo, los grupos metilo, que pueden estar asociados con el yoduro pueden esterificar el ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso del ácido acético contaminado con yoduro de metilo, se produciría acetato de metilo como un subproducto de la eliminación del yoduro. La formación de este producto de esterificación típicamente no tiene un efecto perjudicial sobre la corriente de ácido carboxílico tratada.

En una modalidad, la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico intercambiada con metal y puede comprender al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, mercurio, paladio y rodio. En una modalidad, al menos el 1 % de los sitios de intercambio ácido fuertes de dicha resina intercambiada con metal están ocupados por plata. En otra modalidad, al menos el 1 % de los sitios de intercambio ácido fuertes de dicha resina intercambiada con metal están ocupados por mercurio. El proceso puede comprender además tratar el producto de ácido acético purificado con una resina de intercambio catiónico para recuperar plata, mercurio, paladio o rodio.

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

La configuración del lecho protector dentro de un tren de purificación de ácido acético puede variar ampliamente. Por ejemplo, el lecho protector puede configurarse después de una columna de secado. Adicional o alternativamente, el protector puede configurarse después de una columna de eliminación de fracciones pesadas o una columna de acabado. Preferentemente, el lecho protector se configura en una posición en donde la temperatura de la corriente del producto de ácido acético es baja, por ejemplo, inferior a 120 °C o inferior a 100 °C. Además de las ventajas discutidas anteriormente, la operación a temperatura más baja proporciona menos corrosión en comparación con la operación a temperatura más alta. La operación a temperaturas más bajas proporciona menos formación de contaminantes metálicos de corrosión, que, como se discutió anteriormente, puede disminuir la vida útil general de la resina. Además, debido a que las temperaturas de operación más bajas dan como resultado menos corrosión, los recipientes ventajosamente no necesitan estar hechos de metales caros resistentes a la corrosión, y pueden usarse metales de menor grado, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable estándar.

Ejemplos

La presente invención se entenderá mejor a la vista de los ejemplos siguientes no limitantes.

Ejemplo 1: Muestras A-C

El monóxido de carbono y el metanol, una mezcla de catalizador de rodio que comprende un catalizador de rodio, yoduro de metilo, yoduro de litio y acetato de metilo, se alimentaron a una microunidad. El metanol contenía de 5 a 15 ppm en peso de etanol. La temperatura se mantuvo constante al igual que la presión de reacción, mientras que se variaron otras condiciones y componentes. Se midieron las concentraciones de acetaldehído y yoduro de etilo y se presentan en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo 2: Muestras D-F

El monóxido de carbono, el metanol, una mezcla de catalizador de rodio que comprende un catalizador de rodio, yoduro de metilo, yoduro de litio y acetato de metilo se alimentaron a una planta piloto. La temperatura se mantuvo esencialmente constante (dentro de 2 °C entre todos los ejemplos) mientras que se variaron otras condiciones y componentes. Se midieron las concentraciones de acetaldehído y yoduro de etilo y se presentan en la Tabla 1 a continuación. Los ejemplos D-F son ejemplos comparativos mientras que las muestras A-C son inventivas.

Tabla 1: Concentración de acetaldehído y yoduro de etilo en la mezcla de reacción

Muestra	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Presión parcial de H ₂ (atm)	MeI (% en peso)	MeOAc (% en peso)	H ₂ en CO (% en moles)	AcH (ppm en peso)	EI (ppm en peso)	Relación de peso AcH:EI
A	195	28	0,27	11,2	2,9	0,005	560	64	8,75
B	195	28	0,35	11,4	2,5	0,19	880	185	4,76
C	195	28	0,5	11,3	2,8	0,28	1342	283	4,74
D	196	26	0,27	11,8	3,2	0,19	900	380	2,37
E	196	28,5	0,35	12,5	3	0,06	850	380	2,24
F	198	27	0,40	11,4	2,6	0,11	1750	879	1,99

Como se muestra en la Tabla 1 y como se grafica en la Figura 3, las muestras A-F indican que la relación entre la concentración de acetaldehído y la concentración de yoduro de etilo es altamente inconsistente e impredecible. Mediante la comparación de las muestras A con C, realizada en la microunidad, es evidente la tendencia entre el aumento de yoduro de etilo con el aumento de acetaldehído, el aumento de la presión parcial de hidrógeno y el hidrógeno en el monóxido de carbono. Esta tendencia también se observa tras comparar la Muestra D con la F, realizada en una planta piloto.

Ejemplo 3

La mezcla de reacción de cada una de las Muestras A-F se retiró del reactor y se hizo pasar a través de un tanque de venteo, una columna de fracciones ligeras y una columna de secado como se describe en la Figura 2. No se realizó la eliminación de las fracciones pesadas del ácido propiónico, o de cualquier componente que tuviera un punto de ebullición más alto que el ácido acético. Se midió la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación, en comparación con la concentración de acetaldehído y la concentración de yoduro de etilo en la mezcla de reacción.

Tabla 2: Concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético

Muestra	AcH (ppm en peso)	EI (ppm en peso)	HOPr (ppm en peso)	Relación de peso EI:HOPr
5				
A	560	64	117	0,55
B	880	185	159	1,16
C	1342	283	250	1,13
10				
D	900	380	260	1,46
E	850	380	236	1,61
F	1750	879	327	2,7

- 15 Como se muestra en la Tabla 2, cuando el contenido de yoduro de etilo es menor que 350 ppm en peso y la concentración de acetaldehído es menor que 1500 ppm en peso, la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético es menor que 250 ppm en peso

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un producto de ácido acético, que comprende las etapas de someter a carbonilación continua al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metanol, dimetil éter, y acetato de metilo con monóxido de carbono en un reactor en presencia de agua, un catalizador de rodio, yoduro de metilo y una sal de haluro para formar un medio de reacción, en donde la carbonilación se lleva a cabo mientras se mantiene una concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción comprendida entre 1 ppm en peso y 350 ppm en peso, acetaldehído en una cantidad menor o igual a 1500 ppm en peso, y en donde el acetaldehído y el yoduro de etilo están presentes en el medio de reacción en una relación en peso de 2:1 a 20:1, y separar el producto de ácido acético del medio de reacción, en donde el producto de ácido acético comprende ácido propiónico en una cantidad menor o igual a 250 ppm en peso; en donde la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene al: ajustar al menos uno de A) la presión parcial de hidrógeno en el reactor, B) la concentración de acetato de metilo del medio de reacción; y/o C) la concentración de yoduro de metilo del medio de reacción, o eliminar acetaldehído a partir de una corriente derivada del medio de reacción.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde las etapas no comprenden eliminar el ácido propiónico y/o reducir la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde las etapas no comprenden un sistema de eliminación de alcanos para eliminar alcanos del medio de reacción.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción es de 25 a 350 ppm en peso.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el yoduro de etilo en el medio de reacción y el ácido propiónico en el producto de ácido acético están presentes en una relación en peso de 3:1 a 1:2.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el medio de reacción comprende agua en una cantidad de 0,1 a 14 % en peso.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el reactor se mantiene a una temperatura de 150 a 250 °C y una presión total de 25 a 40 atm.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el metanol que se introduce en el reactor es una fuente de metanol que comprende etanol en una cantidad de 1 a 150 ppm en peso.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la concentración de yoduro de etilo en el medio de reacción se mantiene al: ajustar al menos uno de A) la presión parcial de hidrógeno en el reactor, y B) el contenido de hidrógeno en la fuente de monóxido de carbono, y separar el producto de ácido acético del medio de reacción.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde la presión parcial de hidrógeno se mantiene en el reactor de 0,3 a 2 atm.
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde la concentración de acetato de metilo del medio de reacción se mantiene de 0,5 a 30 % en peso.
12. El proceso de la reivindicación 1, en donde la concentración de acetato de metilo del medio de reacción se mantiene de 1 a 25 % en peso.

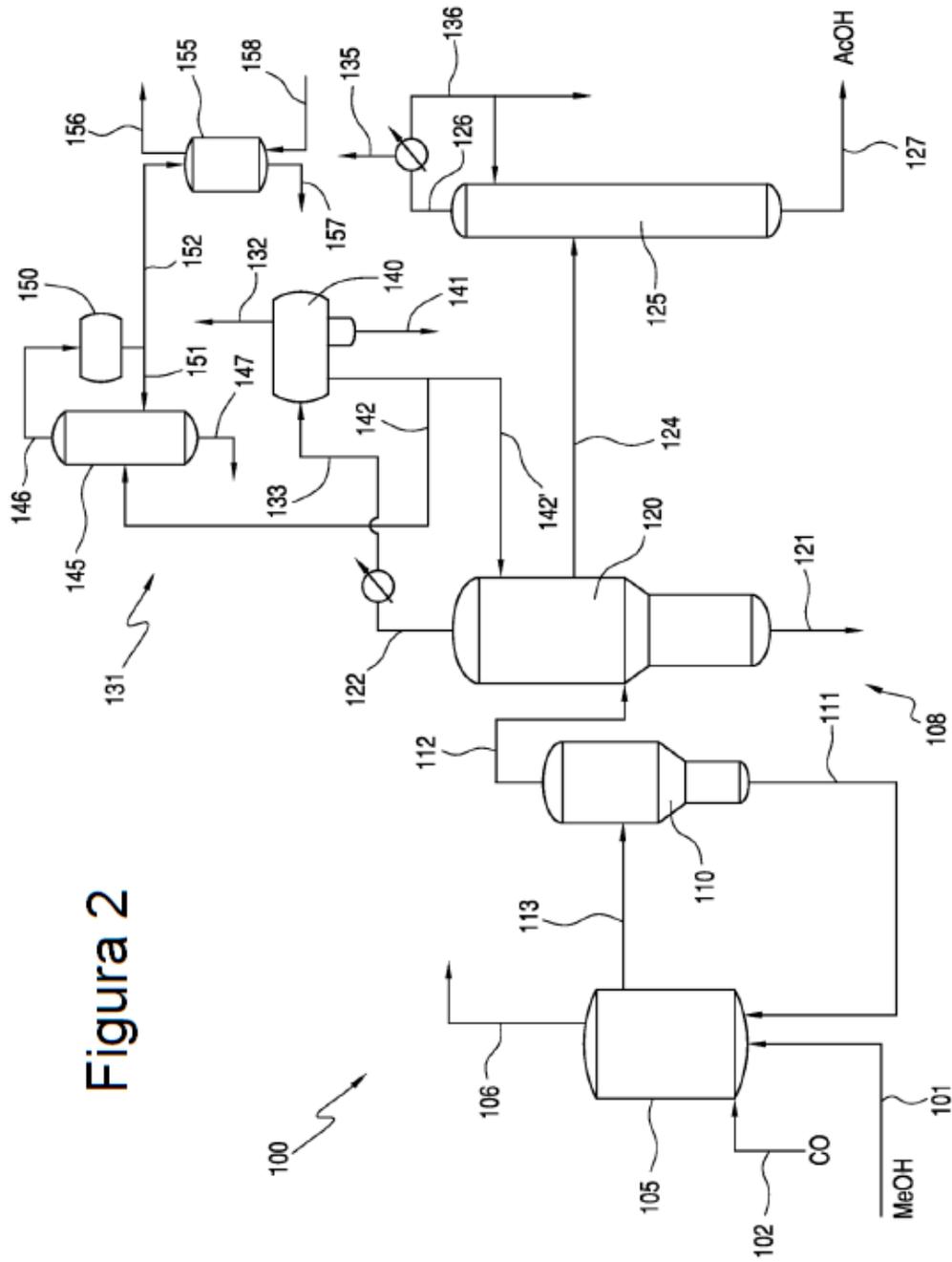


Figure 2

Figura 3

