



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0919090-2 B1

(22) Data do Depósito: 18/08/2009

(45) Data de Concessão: 16/01/2018



(54) Título: "PROCESSO PARA PRODUZIR ÁCIDO ACÉTICO"

(51) Int.Cl.: C07C 51/44; C07C 53/08

(30) Prioridade Unionista: 11/09/2008 US 12/283,329

(73) Titular(es): LYONDELLBASELL ACETYS, LLC.

(72) Inventor(es): WAYNE J. BRTKO; MICHAEL E. FITZPATRICK; BRIAN A. SALISBURY

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PRODUZIR ÁCIDO ACÉTICO**".

CAMPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à preparação de ácido acético por carbonilação de metanol. Mais particularmente, a invenção refere-se a um processo de produção de ácido acético que elimina o uso do tanque de expansão.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A produção de ácido acético por carbonilação de metanol é conhecida (vide patente nº US 5.817.869). No atual processo de produção de ácido acético, uma mistura reativa é retirada do reator e é separada por um tanque de expansão em uma fração líquida que compreende o catalisador e o estabilizador do catalisador e uma fração vapor que compreende o produto ácido acético, os reagentes, água, iodeto de metila, e impurezas geradas durante a reação de carbonilação. A fração líquida é então reciclada para o reator de carbonilação. A fração vapor é então passada para uma assim denominada "destilação de frações leves". A destilação de frações leves separa o ácido acético de outros componentes.

A destilação das frações leves separa uma fração do topo que compreende iodeto de metila, água, metanol, e acetato de metila de uma corrente de ácido acético que compreende ácido acético, uma pequena quantidade de água, e impurezas pesadas. A corrente de ácido acético é passada para uma coluna de sagem para remover água e depois ser submetida a uma assim denominada "destilação de frações pesadas", para remover as impurezas pesadas, tal como ácido propiônico.

Um problema associado ao atual processo é que o catalisador, usualmente os metais onerosos ródio ou irídio, não pode ser removido completamente porque ele fica retido na fase vapor ou afixado sobre a parede do tanque de expansão.

Outro problema associado ao atual processo é que os catalisadores são frequentemente desativados durante a vaporização instantânea no tanque de expansão. Os catalisadores ródio e irídio precisam de uma alta

concentração de água para estabilizar. Durante a vaporização instantânea, uma quantidade significativa de água se vai com a fase vapor, e assim sendo, os catalisadores ródio e irídio se tornam instáveis devido à falta de água suficiente.

5 Além disso, os equipamentos para a produção de ácido acético requerem alta resistência à corrosão. O tanque de expansão é frequentemente construído a partir de metais resistentes à corrosão, tais como Hatelloy® B-2 e zircônio 702. Estes metais são muito onerosos.

Um novo processo para produzir ácido acético é necessário. Idealmente, o processo eliminaria o tanque de expansão.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é um processo para produzir ácido acético. O processo compreende carbonilar metanol para formar uma mistura reativa que compreende um catalisador, estabilizador do catalisador, ácido acético, metanol, iodeto de metila, acetato de metila, água e monóxido de carbono, e introduzir pelo menos uma parte da mistura reativa em uma coluna de destilação para separar em uma corrente do fundo que compreende o catalisador e o estabilizador do catalisador, uma corrente de retirada lateral que compreende ácido acético e água, e uma corrente do topo que compreende metanol, acetato de metila, iodeto de metila, e água. O processo da invenção elimina o uso do tanque de expansão.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da invenção compreende carbonilar metanol. A reação de carbonilação é realizada na presença de um catalisador de carbonilação e um estabilizador do catalisador. Os catalisadores de carbonilação apropriados incluem aqueles conhecidos na indústria de ácido acético. Os exemplos de catalisadores de carbonilação apropriados incluem catalisadores de ródio e catalisadores de irídio.

Os catalisadores de ródio apropriados estão enunciados, por exemplo, na patente nº US 5.817.869. Os catalisadores de ródio apropriados incluem ródio metálico e compostos de ródio. De preferência, os compostos de ródio são selecionados no grupo que consiste em sais de ródio, óxidos de

ródio, acetatos de ródio, compostos organo-ródio, compostos de coordenação de ródio, e similares, e misturas deles. Mais preferivelmente, os compostos de ródio são selecionados no grupo que consiste em $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{I}_2$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Br}_2$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, $[\text{H}] \text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$, e similares, e misturas deles. Mais preferivelmente, os compostos de ródio são selecionados no grupo que consiste em $[\text{H}] \text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$, $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, e similares, e misturas deles.

Os catalisadores de irídio apropriados estão enunciados, por exemplo, na patente nº US 5.932.764. Os catalisadores de irídio apropriados incluem irídio metálico, e compostos de irídio. Os exemplos de compostos de irídio apropriados incluem IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Ir}(\text{OAc})_3$, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$, e $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$. De preferência, os compostos de irídio são selecionados no grupos que consiste em acetatos, oxalatos, acetoacetatos, e similares, e misturas deles. Mais preferivelmente, os compostos de irídio são acetatos.

O catalisador de irídeo é, de preferência, usado como um co-catalisador. Os co-catalisadores preferidos incluem metais e compostos metálicos selecionados no grupo que consiste em ósmio, rênio, rutênio, cádmio, mercúrio, zinco, gálio, índio, e tungstênio, seus compostos, similares, e misturas deles. Os co-catalisadores mais preferidos são selecionados no grupo que consiste em compostos de rutênio e compostos de ósmio. Os co-catalisadores ainda mais preferidos são compostos de rutênio. De preferência, os co-catalisadores são acetatos.

A reação de carbonilação é realizada na presença de um estabilizador do catalisador. Os estabilizadores dos catalisadores apropriados incluem aqueles conhecidos pela indústria. Em geral, há dois tipos de estabilizadores de catalisadores. O primeiro tipo de estabilizador de catalisador é um sal iodeto de metal, tal como iodeto de lítio. O segundo tipo de estabilizador de catalisador é um estabilizador diferente de sal. Os estabilizadores diferentes de sais apropriados são óxidos de metais do Grupo VA pentava-

lentes (vide patente nº US 5.817.869). Os óxidos de fosfina são mais preferidos. Os óxidos de trifenilfosfina são mais preferidos.

5 A reação de carbonilação é realizada, de preferência, na presença de água. De preferência, a concentração de água presente é entre cerca de 2% em peso e cerca de 14% em peso, baseado no peso total do meio da reação. Mais preferivelmente, a concentração de água é entre cerca de 2% em peso e cerca de 10% em peso. Ainda mais preferivelmente, a concentração de água é entre cerca de 4% em peso e cerca de 8% em peso.

10 A reação de carbonilação é realizada, de preferência, na presença de acetato de metila. O acetato de metila pode ser formado *in situ*. Caso desejável, o acetato de metila pode ser adicionado como uma matéria-prima à mistura reativa. De preferência, a concentração de acetato de metila é entre cerca de 2% em peso e cerca de 20% em peso, baseado no peso total do meio da reação. Mais preferivelmente, a concentração de acetato de metila é entre cerca de 2% em peso e cerca de 16% em peso. Ainda mais preferivelmente, a concentração de acetato de metila é entre cerca de 2% em peso e cerca de 8% em peso. Alternativamente, o acetato de metila ou uma mistura de acetato de metila e metanol das correntes de subprodutos da hidrólise ou metanólise de poli(acetato de vinila) pode ser usada para a reação de carbonilação.

25 A reação de carbonilação é realizada na presença de iodeto de metila. O iodeto de metila é um promotor do catalisador. De preferência, a concentração do iodeto de metila é entre cerca de 0,6% em peso e cerca de 36% em peso, baseado no peso total do meio da reação. Mais preferivelmente, a concentração do iodeto de metila é entre cerca de 4% em peso e cerca de 24% em peso. Ainda mais preferivelmente, a concentração do iodeto de metila é entre cerca de 6% em peso e cerca de 20% em peso. Alternativamente, o iodeto de metila pode ser gerado no reator de carbonilação adicionando iodeto de hidrogênio (HI).

30 Metanol e monóxido de carbono são alimentados para o reator de carbonilação. O metanol alimentado para a reação de carbonilação pode

advir de uma fábrica de metanol a partir de gás de síntese ou qualquer outra origem. O metanol não reage diretamente com o monóxido de carbono para formar ácido acético. Ele é convertido em iodeto de metila pelo iodeto de hidrogênio presente no reator de ácido acético e depois reage com monóxido de carbono e água para dar ácido acético e regenerar o iodeto de hidrogênio. O monóxido de carbono não apenas se torna parte da molécula de ácido acético, mas ele também desempenha um papel importante na formação e estabilidade do catalisador ativo.

A reação de carbonilação é realizada, de preferência, em uma temperatura dentro da faixa de cerca de 150°C a cerca de 250°C. Mais preferivelmente, a reação é realizada em uma temperatura dentro da faixa de cerca de 150°C a cerca de 200°C. A reação de carbonilação é realizada, de preferência, sob uma pressão na faixa de cerca de 1.573 kPa (220 psig) a cerca de 7.150 kPa (1.000 psig). Mais preferivelmente, a reação é realizada sob uma pressão dentro da faixa de cerca de 2.145 kPa (300 psig) a cerca de 3.575 kPa (500 psig).

A mistura reativa é retirada do reator e, ao invés de entrar em um tanque de expansão, é enviada diretamente para uma coluna de destilação para separar em pelo menos três correntes: uma corrente líquida do fundo, uma corrente líquida de retirada lateral, e uma corrente de vapor do topo.

De preferência, a coluna de destilação tem pelo menos 10 estágios reais. Mais preferivelmente, a coluna de destilação tem pelo menos 14 estágios reais. Ainda mais preferivelmente, a coluna de destilação tem pelo menos 18 estágios. Um estágio real é igual a aproximadamente 0,6 estágio teórico. As bandejas reais podem ser bandejas ou enchimento. A mistura reativa é alimentada para a coluna de destilação no fundo ou no primeiro estágio da coluna.

A coluna de destilação é operada, de preferência, em uma pressão no topo dentro da faixa de 1,4 kg/cm² (20 psia) a 2,8 kg/cm² (40 psia). Mais preferivelmente, a pressão no topo fica dentro da faixa de 1,75 kg/cm² (25 psia) a 2,45 kg/cm² (35 psia). De preferência, a temperatura do topo fica

dentro da faixa de 95°C a 135°C. Mais preferivelmente, a temperatura do topo fica dentro da faixa de 100°C a 125°C. Ainda mais preferivelmente, a temperatura do topo fica dentro da faixa de 110°C a 120°C. O vapor do topo compreende água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, iodeto de metila, acetato de metila, metanol e ácido acético.

A coluna de destilação é operada, de preferência, em uma pressão do fundo dentro da faixa de 1,75 kg/cm² (25 psia) a 3,15 kg/cm² (45 psia). Mais preferivelmente, a pressão do fundo fica dentro da faixa de 2,10 kg/cm² (30 psia) a 2,80 kg/cm² (40 psia). De preferência, a temperatura do fundo fica dentro da faixa de 115°C a 155°C. Mais preferivelmente, a temperatura do fundo fica dentro da faixa de 125°C a 135°C. A corrente do fundo compreende o catalisador, o estabilizador do catalisador, ácido acético e água.

Uma retirada lateral líquida é, de preferência, operada em uma pressão dentro da faixa de 1,75 kg/cm² (25 psia) a 3,15 kg/cm² (45 psia). Mais preferivelmente, a pressão da retirada lateral fica dentro da faixa de 2,10 kg/cm² (30 psia) a 2,80 kg/cm² (40 psia). De preferência, a temperatura da retirada lateral fica dentro da faixa de 110°C a 140°C. Mais preferivelmente, a temperatura da retirada lateral fica dentro da faixa de 120°C a 130°C. A retirada lateral é, de preferência, retirada entre o quinto e o oitavo estágio. A corrente da retirada lateral é um ácido acético bruto que compreende ácido acético, água e impurezas tais como ácido propiônico.

A corrente do topo da coluna de destilação é, de preferência, condensada e separada em um decantador para dar uma fase aquosa leve e uma fase orgânica pesada. A fase orgânica pesada compreende iodeto de metila e acetato de metila. A fase aquosa leve compreende predominantemente água (mais do que 50%), ácido acético, e acetato de metila. A fase aquosa reflui para o topo da coluna de destilação ou uma parte dela é opcionalmente reciclada para a reação de carbonilação.

A corrente da retirada lateral é opcionalmente submetida a uma purificação adicional, tal como secagem/destilação para remover água e frações pesadas da destilação para remover impurezas pesadas tais como ácido propiônico.

O exemplo que se segue meramente ilustra a invenção. Os versados nessas técnicas devem conhecer muitas variações que estão dentro do espírito da invenção e escopo das reivindicações.

EXEMPLO

5 Este processo da invenção é modelado por Aspen Plus e os resultados são como se segue. Como ilustrado na figura 1, uma mistura de carbonilação (100 partes em peso) que compreende 6,7% de água, 0,13% de monóxido de carbono, 0,09% de dióxido de carbono, 2,70% de iodeto de hidrogênio, 12,91% de iodeto de metila, 2,85% de acetato de metila, 0,02%
10 de metanol, 65,57% de ácido acético, 0,04% de ácido propiônico, 9,28% de um estabilizador de catalisador e 0,04% de um catalisador, é alimentada para uma coluna de destilação no estágio 1. A coluna de destilação tem 11 estágios teóricos ou 18 estágios reais.

O topo da coluna de destilação está a 2,29 kg/cm² (32,7 psia) e
15 116°C. O vapor do topo (20,6 partes em peso) compreende água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, iodeto de metila, acetato de metila, metanol e ácido acético. A corrente do topo é resfriada até 38°C e o condensado escoa para um decantador para separação de líquidos.

A fase pesada do decantador resultante (12,8 partes em peso),
20 que compreende 0,46% de água, 0,02% de monóxido de carbono, 0,27% de dióxido de carbono, 88,83% de iodeto de metila, 8,34% acetato de metila, e 2,08% de ácido acético, recicla para o reator. Uma parte da fase leve (1,8 partes em peso), que compreende 54,15% de água, 0,09% de dióxido de carbono, 3,43% de iodeto de metila, 8,03% de acetato de metila, 0,36% de
25 metanol e 33,94% de ácido acético, também recicla para o reator. O restante da fase leve (6,3 partes em peso) é refluída para o topo da coluna de destilação.

O fundo da coluna de destilação opera a 2,48 kg/cm² (35,4 psia) e 132°C. A corrente do fundo (67,5 partes em peso) compreende 5,58% de
30 água, 0,04% de monóxido de carbono, 0,30% de dióxido de carbono, 3,99% de iodeto de hidrogênio, 1,23% de iodeto de metila, 1,84% de acetato de metila, 0,01% de metanol, 73,18% de ácido acético, 0,05% de ácido propiô-

nico, 13,72% de estabilizador do catalisador e 0,06% de catalisador. A corrente recicla para o reator.

5 Uma retirada lateral líquida (19,1 partes em peso) a 2,44 kg/cm² (34,9 psia) e 127°C é retirada pelo sexto estágio contado a partir do fundo da coluna de destilação. Esta corrente compreende 8,82% de água, 0,04% de iodeto de hidrogênio, 3,80% de iodeto de metila, 2,22% de acetato de metila, 0,02% de metanol, 85,06% de ácido acético, e 0,04% de ácido propi-
10 ônico. A maior parte (94%) da corrente é um ácido acético bruto que escoar para a jusante do equipamento para secagem e recuperação de ácido acético puro. Os restantes 6% da corrente reflui na seção da coluna de destilação abaixo da retirada lateral líquida.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir ácido acético, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) carbonilar metanol na presença de um catalisador, estabilizador do catalisador, água e iodeto de metila, para formar uma mistura da reação que compreende o catalisador, estabilizador do catalisador, ácido acético, metanol, iodeto de metila, acetato de metila e água; e

(b) destilar a mistura da reação para separar uma corrente do fundo que compreende o catalisador e o estabilizador do catalisador, uma corrente de retirada lateral que compreende ácido acético e água, e uma corrente do topo que compreende metanol, acetato de metila, iodeto de metila, e água e

sendo que a corrente do fundo da etapa (b) é reciclada para a carbonilação da etapa (a); ou

sendo que a corrente do topo da etapa (b) é reciclada para a carbonilação da etapa (a).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente do topo é separada em fases de uma fase aquosa leve que compreende água, ácido acético e acetato de metila, e uma fase orgânica pesada que compreende iodeto de metila e acetato de metila.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a fase orgânica pesada é reciclada para a carbonilação da etapa (a).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a fase aquosa leve é reciclada para a destilação da etapa (b) ou para a carbonilação da etapa (a).

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda destilar a corrente da retirada lateral para remover a água.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é selecionado no grupo que consiste em catalisadores de ródio e catalisadores de irídio.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que o catalisador é um catalisador de ródio.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o estabilizador do catalisador é selecionado no grupo que consiste em óxidos de metais pentavalentes do Grupo VA, sais iodetos de metais, e misturas deles.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o estabilizador do catalisador é um óxido de fosfina.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o estabilizador do catalisador é óxido de trifenilfosfina.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o estabilizador do catalisador é um sal iodeto de metal.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o estabilizador do catalisador é iodeto de lítio.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de água na etapa (a) é de até 10% em peso da mistura reativa.

FIG. 1

