

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 867 879**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 51/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2018** **PCT/JP2018/018647**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2019** **WO19220522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2018** **E 18855163 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.03.2021** **EP 3587387**

54 Título: **Método de producción de ácido acético**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
21.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHIMIZU, MASAHIKO

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 867 879 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de producción de ácido acético

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a métodos para producir ácido acético.

10 **Antecedentes de la técnica**

Un proceso de carbonilación de metanol (proceso de metanol-ácido acético) es conocido como un proceso para producir industrialmente ácido acético. Con este proceso, un producto de ácido acético se produce típicamente permitiendo que el metanol reaccione con el monóxido de carbono en presencia de un catalizador en un reactor, para formar ácido acético en una mezcla de reacción, evaporando la mezcla de reacción usando un evaporador en una fase de vapor y purificando la fase de vapor a través de una columna de extremos ligeros, y posteriormente a través de una columna de deshidratación para dar un producto de ácido acético. Como alternativa, el producto de la columna de deshidratación se suministra además a una posterior columna de extremos pesados y, en algunos casos, una posterior columna de producto para dar un producto de ácido acético.

En tal proceso de producción de ácido acético, el ácido fórmico se produce como subproducto en el reactor. La cantidad mínima de ácido fórmico es favorable porque el ácido fórmico reduce la pureza de un producto de ácido acético. La Bibliografía de Patentes 1 y 2 describe cada una que el ácido fórmico se forma a través de la reacción del monóxido de carbono con agua; y, por lo tanto, la concentración de ácido fórmico en el producto de ácido acético puede disminuirse controlando la concentración de agua en un medio de reacción a un nivel bajo. Sin embargo, existe el problema de que un catalizador tiende a volverse inestable si se reduce la concentración de agua en el medio de reacción.

PTL 3 se refiere a un método para producir ácido acético, que comprende las etapas de:

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 de esta manera producir ácido acético a una tasa de producción de 11 mol/l · h o más mientras se mantiene el contenido de acetaldehído de una mezcla de reacción en 500 ppm o menos, en donde 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 del 2 por ciento en peso o más para mantener de esta manera la tasa de producción de acetaldehído a 1/1500 o menos que la del ácido acético.

35 **Lista de citas****Bibliografía de patentes**

PTL 1: Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N.º 2008/0293966
PTL 2: Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N.º 2008/0293967
PTL 3: EP 1 832 569 A1

45 **Sumario de la invención****Problema técnico**

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método capaz de reducir la concentración de ácido fórmico en el producto de ácido acético mediante un enfoque sencillo.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir ácido acético capaz de prevenir eficazmente la corrosión local del equipo de producción de ácido acético y un método para producir ácido acético capaz de suprimir eficazmente la coloración del producto de ácido acético.

55 **Solución al problema**

La materia objeto de la presente invención es como se establece en las reivindicaciones adjuntas. Para conseguir el objeto, el presente inventor ha llevado a cabo estudios diligentes para descubrir un mecanismo subyacente a la formación de ácido fórmico y, en consecuencia, ha adquirido el conocimiento de que: se forma más de un poco de ácido fórmico, principalmente, en un reactor, un evaporador y una columna de extremos ligeros donde están presentes hidrógeno y dióxido de carbono; a una presión parcial de hidrógeno y una presión parcial de dióxido de carbono más altas, se forma más ácido fórmico; a una temperatura más alta, se suprime la formación de ácido fórmico; la presencia de la reacción de equilibrio de $H_2 + CO_2 \leftrightarrow HCOOH$ se predice a partir de estas. Además, el presente inventor también obtuvo el conocimiento de que el oxígeno se mezcla en la corriente del proceso debido a diversos factores, tales como los componentes que se introducirán en el proceso desde el exterior, el formaldehído que se forma en presencia de metanol y oxígeno y el ácido fórmico que se forma en presencia del formaldehído y el oxígeno formados. Por

consiguiente, el presente inventor llevó a cabo más estudios y descubrió que: para suprimir la formación de ácido fórmico, es deseable mantener una presión parcial de hidrógeno baja, una presión parcial de dióxido de carbono baja, una temperatura alta y una presión parcial de oxígeno baja; el ácido fórmico puede descomponerse reciclando un líquido de proceso que contiene el ácido fórmico a un reactor, un evaporador o una columna de destilación y manteniendo una presión parcial de hidrógeno baja, una presión parcial de dióxido de carbono baja y una temperatura alta; debido a que el ácido fórmico tiene un punto de ebullición más bajo que el del ácido acético y, por lo tanto, se concentra en la parte superior de cada columna de destilación, un líquido de cabeza de la columna de destilación se recicla al sistema de reacción o una columna de destilación colocada corriente arriba de la columna de destilación de tal manera que el ácido fórmico pueda descomponerse. La presente invención se basa en estos descubrimientos y se ha completado mediante estudios adicionales.

Específicamente, la presente invención proporciona un proceso para producir ácido acético, que comprende una etapa de reacción de hacer reaccionar metanol y monóxido de carbono en presencia de un catalizador, comprendiendo el método al menos una etapa seleccionada de una etapa que satisface la siguiente condición de funcionamiento (i) y una etapa que satisface la siguiente condición de funcionamiento (ii) en un proceso de producción de ácido acético y controlando una concentración de oxígeno en una realización que satisface al menos uno seleccionado de los siguientes (iii) y (iv) para uno o más procesos:

- i) condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de menos de 500 kPa (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 70 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 150 °C;
- (ii) condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C;
- (iii) la concentración de oxígeno en una fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen; y
- (iv) la concentración de oxígeno en una fase líquida es menos de 7×10^{-5} g/g.

La condición de funcionamiento (ii) puede implicar una presión parcial de hidrógeno de 1 kPa o menos (presión absoluta) y una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 2 kPa (presión absoluta).

El método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención puede tener una etapa de reacción que satisfaga la condición de funcionamiento (i). En este caso, una mezcla de reacción líquida en la etapa de reacción puede tener una concentración de ácido acético del 30 por ciento en masa o más y una concentración de ácido fórmico de 102 ppm en masa o menos. También, la mezcla de reacción líquida en la etapa de reacción puede tener una concentración de ácido acético del 50 al 90 por ciento en masa, una concentración de catalizador metálico (en términos de metal) de 200 a 10000 ppm en masa, una concentración de yoduro de metilo del 1 al 20 por ciento en masa, una concentración de yoduro iónico del 1 al 25 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,1 al 15 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,1 al 30 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 102 ppm en masa o menos.

El método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención puede tener una etapa de evaporación o una etapa de destilación que satisfaga la condición de funcionamiento (ii). Un líquido de carga a un evaporador en la etapa de evaporación puede tener una concentración de ácido acético del 50 al 90 por ciento en masa, una concentración de catalizador metálico (en términos de metal) de 200 a 10000 ppm en masa, una concentración de yoduro de metilo del 1 al 20 por ciento en masa, una concentración de yoduro iónico del 1 al 25 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,1 al 15 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,1 al 30 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 10000 ppm en masa o menos. También, un líquido de carga a una columna de destilación en la etapa de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 30 por ciento en masa o más y una concentración de ácido fórmico de 5 ppm en masa o más. Adicionalmente, un líquido de carga a una columna de destilación en la etapa de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 40 al 85 por ciento en masa, una concentración de yoduro de metilo del 2 al 50 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,2 al 20 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,2 al 50 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 5 a 10000 ppm en masa o menos. Por otra parte, un líquido de carga a una columna de destilación en la etapa de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 80 al 99,9 por ciento en masa, una concentración de yoduro de metilo del 0,01 al 16 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,05 al 18 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,01 al 16 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 5 a 10000 ppm en masa o menos. También, un líquido de carga a una columna de destilación en la etapa de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 99,1 al 99,999 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 5 a 9000 ppm en masa.

En el anterior (iii), se prefiere que una relación de oxígeno a monóxido de carbono en la fase gaseosa sea del 2 por ciento en volumen o menos. Además, en el anterior (iv), se prefiere que la relación de oxígeno a monóxido de carbono en la fase líquida sea del 2 por ciento en volumen o menos.

En los anteriores (iii) y/o (iv), se prefiere que al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un gas que contiene oxígeno, un compuesto que contiene oxígeno y un agente generador de oxígeno se introduzcan para

que sea la concentración de oxígeno en la fase gaseosa en el anterior (iii) de 1 ppt en volumen o más y/o la concentración de oxígeno en la fase líquida en el anterior (iv) de $0,1 \times 10^{-9}$ g/g o más.

En los anteriores (iii) y/o (iv), se prefiere que la concentración de oxígeno sea una concentración de 0,25 moles o menos con respecto a un total de 1 mol de yoduro de hidrógeno y yoduro de metilo.

En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención, la fase gaseosa en el anterior (iii) y/o la fase líquida en el anterior (iv) puede ser una fase gaseosa y/o una fase líquida en la etapa de reacción, la etapa de evaporación o la etapa de destilación.

En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención, el proceso de producción de ácido acético tiene una etapa de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador para producir ácido acético y puede tener una etapa de evaporación para separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de residuos y una etapa de retirada de extremos ligeros para separar la corriente de vapor en una corriente de cabeza rica en extremos ligeros y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético sometiendo la corriente de vapor a destilación, o además de estas etapas, comprende además al menos una etapa de entre las siguientes (a) a (d):

(a) una etapa de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por destilación en una corriente de cabeza rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético;

(b) una etapa de retirada de extremos pesados de separar la primera o la segunda corrientes de ácido acético por destilación en una corriente de colas rica en extremos pesados y una tercera corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la corriente de ácido acético antes de someterse a destilación;

(c) una etapa de retirada por adsorción del tratamiento de la primera, la segunda o la tercera corrientes de ácido acético con una resina de intercambio iónico para obtener una cuarta corriente de ácido acético; y

(d) una etapa de producto de destilar la primera, la segunda, la tercera o la cuarta corrientes de ácido acético para obtener una quinta corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que las corrientes de ácido acético antes de someterlas a destilación.

En este caso, la etapa de carbonilación puede satisfacer la condición de funcionamiento (i). Además, al menos una etapa seleccionada de la etapa de evaporación, la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de deshidratación, la etapa de retirada de extremos pesados y la etapa de producto pueden satisfacer la condición de funcionamiento (ii).

En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención, se prefiere que un tiempo de retención en la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) o la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii) sea de 1 minuto o más.

En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención, se prefiere que la fase gaseosa y/o la fase líquida en al menos una etapa seleccionada de la etapa de carbonilación, la etapa de evaporación, la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de deshidratación, la etapa de retirada de extremos pesados y la etapa de producto sea una fase gaseosa en el anterior (iii) y/o una fase líquida en el anterior (iv).

En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención, un líquido de proceso que tiene una concentración de ácido fórmico de 10 ppm en masa o más puede reciclarse a una etapa que satisfaga las condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de menos de 500 kPa (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 70 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C.

En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención, el proceso de producción de ácido acético puede tener al menos una etapa de destilación, y un líquido de cabeza de una columna de destilación en la al menos una etapa de destilación puede reciclarse a la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) y/o a la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii). En este caso, la etapa a la que se recicla el líquido de cabeza de una columna de destilación puede ser la etapa de reacción y/o la etapa de evaporación o una etapa de destilación posicionada antes de la etapa de destilación asociada a la columna de destilación.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, puede suprimirse la formación de ácido fórmico o puede descomponerse eficazmente el ácido fórmico formado, debido a tener una etapa que satisface condiciones de funcionamiento particulares. Por lo tanto, puede reducirse una concentración de ácido fórmico en un producto de ácido acético de una forma sencilla.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo que ilustra la producción de ácido acético de acuerdo con una realización de la

presente invención;

La FIGURA 2 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído de acuerdo con una realización;

La FIGURA 3 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído de acuerdo con otra realización;

La FIGURA 4 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído de acuerdo con aún otra realización; y

La FIGURA 5 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído de acuerdo con todavía otra realización.

Descripción de las realizaciones

El método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención comprende una etapa de reacción de hacer reaccionar metanol y monóxido de carbono en presencia de un catalizador y comprende al menos una etapa seleccionada de una etapa que satisface la siguiente condición de funcionamiento

(i) y una etapa que satisface la siguiente condición de funcionamiento (ii) en un proceso de producción de ácido acético y controlar una concentración de oxígeno en una realización que satisface al menos uno seleccionado de los siguientes (iii) y (iv) para uno o más procesos:

(i) condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de menos de 500 kPa (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 70 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 150 °C;

(ii) condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C;

(iii) la concentración de oxígeno en una fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen; y

(iv) la concentración de oxígeno en una fase líquida es menos de 7×10^{-5} g/g.

La condición de funcionamiento (i) en la etapa que satisface la condición de funcionamiento mencionada anteriormente (i) son condiciones de funcionamiento durante el funcionamiento continuo en el método para producir ácido acético mediante funcionamiento continuo. Por ejemplo, en caso un caso de que las condiciones del proceso puedan fluctuar, las condiciones de funcionamiento son condiciones de funcionamiento en una condición estable que difícilmente cambia. Lo mismo se aplica a las condiciones de funcionamiento que satisfacen el anterior (ii), las condiciones de funcionamiento que satisfacen el anterior (iii) y las condiciones de funcionamiento que satisfacen el anterior (iv).

En la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) o la condición de funcionamiento (ii), la formación de ácido fórmico se suprime eficazmente, mientras que el ácido fórmico en un líquido de suministro para la etapa se descompone eficazmente. Esto se debe presumiblemente a que la reacción de equilibrio de $H_2 + CO_2 \leftrightarrow HCOOH$ existe, y este equilibrio se desplaza hacia el lado izquierdo en las condiciones de funcionamiento descritas anteriormente. La etapa que satisface las condiciones de funcionamiento anteriores puede ser cualquiera de la etapa de reacción, las diversas etapas incluidas en la etapa de separación (a describir más adelante) (por ejemplo, etapa de evaporación, etapa de destilación) o una etapa no incluida en la etapa de separación. En la presente memoria descriptiva, "etapa de destilación" significa una etapa de destilación del ácido acético, por ejemplo, una etapa de retirada de extremos ligeros, una etapa de deshidratación, una etapa de retirada de extremos ligeros-agua, una etapa de retirada de extremos pesados, una etapa de producto (a describir más adelante).

En la presente memoria descriptiva, la "presión parcial de hidrógeno" y la "presión parcial de dióxido de carbono" significan las presiones parciales de estos componentes en una porción de fase gaseosa en un aparato o equipo (un reactor, un evaporador, una columna de destilación) para su uso en la etapa. En la columna de destilación, las presiones parciales en una porción de fase gaseosa de al menos una placa (por ejemplo, una placa inferior, una placa de suministro o una placa superior) puede caer dentro del intervalo descrito anteriormente. Se prefiere que las presiones parciales en una porción de fase gaseosa de cada placa desde la placa de suministro hasta la placa superior caigan dentro del intervalo descrito anteriormente. Se prefiere más que las presiones parciales en una porción de fase gaseosa de cada placa desde la placa inferior hasta la placa superior caigan dentro del intervalo descrito anteriormente. La "temperatura de funcionamiento" significa la temperatura de una porción de la fase líquida o una porción de la fase gaseosa en un aparato o equipo (un reactor, un evaporador, una columna de destilación) para su uso en la etapa. En la columna de destilación, la temperatura de una porción de la fase líquida o una porción de la fase gaseosa de al menos una placa (por ejemplo, una placa inferior, una placa de suministro o una placa superior) puede caer dentro del intervalo descrito anteriormente. Se prefiere que la temperatura de una porción de la fase líquida o una porción de la fase gaseosa de cada placa desde la placa de suministro hasta la placa superior caigan dentro del intervalo descrito anteriormente. Se prefiere más que la temperatura de una porción de la fase líquida o una porción de la fase gaseosa de cada placa desde la placa inferior hasta la placa superior caigan dentro del intervalo descrito

anteriormente.

En la condición de funcionamiento (i), la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) puede ser menos de 500 kPa y es preferentemente 400 kPa o menos, más preferentemente 300 kPa o menos, además preferentemente 200 kPa o menos y en particular preferentemente 150 kPa o menos. Aunque el límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, desde la perspectiva de aumentar la actividad catalítica con hidrógeno, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) puede ser más de 1 kPa (o más de 5 kPa). La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) puede ser menos de 70 kPa y es preferentemente 60 kPa o menos, más preferentemente 50 kPa o menos, además preferentemente 40 kPa o menos y en particular preferentemente 30 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa. El dióxido de carbono y el hidrógeno están presentes en el monóxido de carbono usado como materia prima para la reacción de carbonilación de metanol, y también se producen en el reactor mediante la reacción de desplazamiento de agua gaseosa, y por lo tanto es económicamente desventajoso usar una materia prima de monóxido de carbono en el cual el dióxido de carbono y la presión parcial de hidrógeno se han reducido demasiado. Por lo tanto, el límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (valor absoluto) puede ser 2 kPa (o 20 kPa). La temperatura de funcionamiento puede ser una temperatura de más de 150 °C y es, por ejemplo, más de 160 °C, preferentemente más de 175 °C, más preferentemente 178 °C o más, más preferentemente 181 °C o más y en particular preferentemente 184 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 250 °C, preferentemente 230 °C y más preferentemente 200 °C.

En la condición de funcionamiento (ii), la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) puede ser 5 kPa o menos y es preferentemente 4 kPa o menos, más preferentemente 3 kPa o menos, además preferentemente 2 kPa o menos y en particular preferentemente 1 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, pero debido a que es económicamente desventajoso retirar completamente el hidrógeno que puede mezclarse en la mezcla de reacción, el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) puede ser menos de 20 kPa y es preferentemente 18 kPa o menos, más preferentemente 16 kPa o menos, además preferentemente 14 kPa o menos y en particular preferentemente 12 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero debido a que es económicamente desventajoso retirar completamente el dióxido de carbono que puede mezclarse en la mezcla de reacción, el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La temperatura de funcionamiento puede ser una temperatura de más de 100 °C y es preferentemente de 102 °C o más, más preferentemente 104 °C o más, incluso más preferentemente 106 °C o más y en particular preferentemente 112 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 250 °C, preferentemente 200 °C, más preferentemente 175 °C.

En la condición de funcionamiento (ii), la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) puede ser 1 kPa o menos y la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) puede ser menos de 2 kPa. En este caso, el límite superior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es preferentemente 0,9 kPa, más preferentemente 0,8 kPa. El límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. El límite superior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es preferentemente 1,8 kPa, más preferentemente 1,5 kPa, además preferentemente 1,0 kPa y en particular preferentemente 0,5 kPa. El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa.

Los ejemplos de la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) incluyen una etapa de reacción. En este caso, se prefiere que una mezcla de reacción líquida en la etapa de reacción tenga una concentración de ácido acético del 30 por ciento en masa o más (por ejemplo, del 30 al 90 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de 102 ppm en masa o menos (de 0 a 102 ppm en masa). Además preferentemente, la mezcla de reacción líquida en la etapa de reacción tiene una concentración de ácido acético del 50 al 90 por ciento en masa (por ejemplo, del 60 al 80 por ciento en masa), una concentración de catalizador metálico (en términos de metal) de 200 a 10000 ppm en masa (por ejemplo, de 300 a 5000 ppm en masa, preferentemente de 400 a 2000 ppm en masa), una concentración de yoduro de metilo del 1 al 20 por ciento en masa (por ejemplo, del 5 al 15 por ciento en masa), una concentración de yoduro iónico del 1 al 25 por ciento en masa (por ejemplo, del 5 al 20 por ciento en masa), una concentración de agua del 0,1 al 15 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,8 al 10 por ciento en masa), una concentración de acetato de metilo del 0,1 al 30 por ciento en masa (por ejemplo, del 1 al 10 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de 102 ppm en masa o menos (por ejemplo, de 0 a 85 ppm en masa).

Los ejemplos de la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii) incluyen una etapa de evaporación y una etapa de destilación. La etapa de destilación puede ser una etapa que se incluye en la etapa de separación descrita más adelante, o puede ser una etapa que no está incluida en la etapa de separación descrita más adelante. En la etapa de evaporación que satisface la condición de funcionamiento (ii), un líquido de carga a un evaporador puede tener una concentración de ácido acético del 50 al 90 por ciento en masa (por ejemplo, del 60 al 80 por ciento en masa), una concentración de catalizador metálico (en términos de metal) de 200 a 10000 ppm en masa (por ejemplo, de 300 a 5000 ppm en masa, preferentemente de 400 a 2000 ppm en masa), una concentración de yoduro de metilo del 1 al 20 por ciento en masa (por ejemplo, del 5 al 15 por ciento en masa), una concentración de yoduro iónico del 1 al 25 por ciento en masa (por ejemplo, del 5 al 20 por ciento en masa), una concentración de agua del 0,1 al 15 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,8 al 10 por ciento en masa), una concentración de acetato de metilo del 0,1 al 30 por ciento en masa (por ejemplo, del 1 al 10 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de

10000 ppm en masa o menos (por ejemplo, de 0 a 1000 ppm en masa, preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, más preferentemente de 15 a 200 ppm en masa, además preferentemente de 20 a 100 ppm en masa).

En la etapa de destilación que satisface la condición de funcionamiento (ii), un líquido de carga a una columna de destilación en la cual se lleva a cabo la etapa de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 30 por ciento en masa o más (por ejemplo, del 30 al 99,999 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de 1 ppm en masa o más (por ejemplo, 5 ppm en masa o más, preferentemente de 5 a 10000 ppm en masa). También, en la etapa de destilación, un líquido de carga a una columna de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 40 al 85 por ciento en masa (por ejemplo, del 50 al 75 por ciento en masa), una concentración de yoduro de metilo del 2 al 50 por ciento en masa (por ejemplo, del 5 al 30 por ciento en masa), una concentración de agua del 0,2 al 20 por ciento en masa (por ejemplo, del 1 al 15 por ciento en masa), una concentración de acetato de metilo del 0,2 al 50 por ciento en masa (por ejemplo, del 2 al 30 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de 1 ppm en masa o más (por ejemplo, de 5 a 10000 ppm en masa, preferentemente de 10 a 1000 ppm en masa, más preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, además preferentemente de 15 a 200 ppm en masa, en particular preferentemente de 20 a 100 ppm en masa). Adicionalmente, en la etapa de destilación, un líquido de carga a una columna de destilación en la cual se lleva a cabo la etapa de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 80 al 99,9 por ciento en masa (por ejemplo, del 90 al 99,9 por ciento en masa, preferentemente del 93 al 99 por ciento en masa), una concentración de yoduro de metilo del 0,01 al 16 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,1 al 8 por ciento en masa, preferentemente del 0,2 al 5 por ciento en masa), una concentración de agua del 0,05 al 18 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,1 al 8 por ciento en masa, preferentemente del 0,2 al 5 por ciento en masa), una concentración de acetato de metilo del 0,01 al 16 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,1 al 8 por ciento en masa, preferentemente del 0,2 al 5 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico del 1 por ciento en masa o más (por ejemplo, de 5 a 10000 ppm en masa, preferentemente, por ejemplo, de 10 a 1000 ppm en masa, más preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, además preferentemente de 15 a 200 ppm en masa, en particular preferentemente de 20 a 100 ppm en masa). Por otra parte, en la etapa de destilación, un líquido de carga a una columna de destilación en la cual se lleva a cabo la etapa de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 99,1 al 99,999 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico del 1 por ciento en masa o más (por ejemplo, de 5 a 9000 ppm en masa, preferentemente de 10 a 1000 ppm en masa, más preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, además preferentemente de 15 a 200 ppm en masa, en particular preferentemente de 20 a 100 ppm en masa).

Además, controlando la concentración de oxígeno en uno o más procesos de acuerdo con una realización de los anteriores (iii) o (iv), la formación de ácido fórmico se suprime eficazmente. Esto se debe presumiblemente a que cuando el metanol derivado de una fuente de metanol (por ejemplo, metanol, acetato de metilo o éter dimetílico) o metanol en el proceso reacciona con oxígeno, se forma formaldehído mediante una reacción de oxidación ($\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$) y si el formaldehído formado reacciona adicionalmente con oxígeno, se esperaría que una reacción de oxidación ($\text{HCHO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$) procediera a formar ácido fórmico. El proceso de controlar la concentración de oxígeno puede ser cualquiera de la etapa de reacción, las diversas etapas incluidas en la etapa de separación (a describir más adelante) (por ejemplo, etapa de evaporación, etapa de destilación) o una etapa no incluida en la etapa de separación.

En los anteriores (iii) y (iv), la fase gaseosa o la fase líquida que controla la concentración de oxígeno significa una fase gaseosa o una fase líquida en al menos un proceso entre todas las fases gaseosas y fases líquidas en el proceso de producción de ácido acético. Por ejemplo, la fase gaseosa puede ser una fase gaseosa en al menos uno de cualquiera de los aparatos y equipos en el proceso de producción de ácido acético, o puede ser un gas de escape a suministrar al sistema depurador. La fase gaseosa puede incluso ser una fase gaseosa en al menos uno de los reactores, evaporadores y columnas de destilación en el proceso de producción de ácido acético. Además, la fase gaseosa o la fase líquida puede tener una concentración en la porción de la fase gaseosa o la porción de la fase líquida de al menos una placa (por ejemplo, placa inferior, placa de suministro o la placa superior) en una columna de destilación dentro del intervalo descrito anteriormente. Sin embargo, se prefiere que la concentración de la porción de la fase gaseosa o la porción de la fase líquida de cada placa entre la placa de suministro y la placa superior esté dentro del intervalo descrito anteriormente y se prefiere más que la concentración de la porción de fase gaseosa o la porción de fase líquida de cada placa entre la placa inferior y la placa superior estar dentro del intervalo descrito anteriormente.

En la presente memoria descriptiva, el término "proceso" significa una etapa para realizar una función de unidad de proceso tales como reacción, evaporación, destilación, enfriamiento, condensación, separación, almacenamiento, absorción o un aparato o pieza de equipo para realizar dicha función de unidad de proceso, en el aparato de producción de ácido acético. Por ejemplo, los ejemplos del aparato o equipo incluyen una tubería, un reactor, un evaporador, una columna de destilación. También, "líquido de proceso" significa la fase líquida en el proceso y "corriente de proceso" significa la fase líquida o la fase gaseosa en el proceso.

La concentración de oxígeno en la fase gaseosa puede medirse usando un medidor de concentración de oxígeno conocido, por ejemplo, un analizador de oxígeno del tipo de presión magnética para un proceso a prueba de explosiones (nombre comercial "MPA-51d/p", fabricado por Horiba, Ltd.), un medidor de concentración de oxígeno de tipo zirconia independiente (nombres comerciales "ZR402G" y "ZR22G", fabricado por Yokogawa Electric Corporation) y un analizador de gas de tipo láser (nombre comercial "SITRANS SL", fabricado por Siemens AG) usando luz infrarroja

cercana.

La concentración de oxígeno en la fase líquida puede medirse usando un medidor de concentración de oxígeno conocido (sensor de oxígeno disuelto), por ejemplo, los modelos "DO", "OC", "ODM" y "OBM" fabricados por DKK-Toa Corporation, el "DO meter" fabricado por Iijima Electronics Industry Co., Ltd., un medidor de concentración de oxígeno fabricado por Mettler, que es capaz de medir incluso las concentraciones de oxígeno disuelto en agua y disolventes (metanol), y el "OX Model" fabricado por Yokogawa Electric Corporation para medir la concentración de oxígeno en el gas.

La concentración de oxígeno de una fase gaseosa o una fase líquida cuya concentración de oxígeno es menos del valor límite de medición puede medirse utilizando un método convencional (por ejemplo, un método de adsorción selectiva de oxígeno con un adsorbente, un método para permitir que el oxígeno penetre selectivamente en una membrana selectivamente permeable tales como una membrana enriquecida con oxígeno, un método de destilación de separación en componentes ligeros y componentes pesados, un método de extracción) para generar un componente condensado enriquecido en oxígeno de la fase gaseosa o la fase líquida, medir la concentración de oxígeno de ese componente condensado y convertir el valor medido en la concentración de oxígeno de la fase gaseosa o la fase líquida.

En la presente memoria descriptiva, la cantidad total de la mezcla que forma cada fase de la fase gaseosa y la fase líquida es del 100 % incluyendo las impurezas. Si la mezcla que forma la fase gaseosa contiene un componente condensable, incluso si está en estado gaseoso en las condiciones de proceso (temperatura y presión), la composición de la mezcla de la fase gaseosa puede no medirse con precisión en las condiciones del proceso como resultado de la disminución de la temperatura debido al muestreo, provocando que el componente condensable se licúe a temperatura y presión habituales (25 °C, 1 atm ≈ 0.1 MPa). Por lo tanto, la composición de la mezcla que forma la fase gaseosa se expresa en términos del volumen o la masa de la mezcla de la fase gaseosa a una temperatura de 25 °C. También, la composición de la mezcla (mezcla líquida) que forma la fase líquida se expresa en términos de masa.

En el proceso de producción de ácido acético, el agua está presente como resultado de la carga de agua o debido a la formación de agua por reacciones secundarias. Por ejemplo, se carga agua en el proceso de reacción y una corriente de cabeza rica en extremos ligeros de la columna de extremos ligeros (columna divisoria) se destila en la columna de eliminación de acetaldehído en el sistema de separación y retirada de acetaldehído para producir una corriente de cabeza rica en acetaldehído. Se usa agua para la extracción de esta corriente de cabeza rica en acetaldehído (en una columna de extracción, columna de destilación extractiva). Además, en la columna de deshidratación, puede usarse una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino para retirar el yoduro de hidrógeno. También se disuelve una cantidad traza de oxígeno en el agua en los dos casos mencionados anteriormente y ese oxígeno se mezcla en la corriente del proceso usando dicha agua.

Además, en el proceso de producción de ácido acético por carbonilación, dispositivos tales como tanques, tanques de retención, bombas, instrumentos de medición (medidor de nivel líquido, medidor de presión), están dispuestos entre el reactor y la columna de producto. Para evitar la licuefacción debido al reflujo de una corriente de proceso (por ejemplo, corriente de ácido acético) a los instrumentos de medición, y para evitar que el monóxido de carbono se escape del eje de agitación del reactor, las porciones de sellado de alta presión pueden purgarse con gas nitrógeno. Como resultado, el gas nitrógeno se carga en el proceso a partir de la purga de los instrumentos con gas nitrógeno, y si la parte de sellado del eje de agitación está sellada a presión, una parte del gas nitrógeno puede filtrarse al interior del reactor a través de la parte del sello. Tal gas de nitrógeno también contiene una cantidad traza de oxígeno.

Además, cuando hay oxígeno presente en el proceso, además de la reacción de formación de ácido fórmico anteriormente mencionada que procede, el oxígeno reacciona con yoduro de hidrógeno y yoduro de metilo en el proceso para liberar yodo a través de una reacción de oxidación ($2\text{HI} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CH}_3\text{I} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{I}_2$). También se descubrió que si el yodo producido se adhiere o se pega a las paredes del aparato, el equipo o las tuberías, la parte adherida se corroe selectiva o localmente, provocando corrosión por picaduras y corrosión en manchas, que forman agujeros. Normalmente, el yoduro de hidrógeno se condensa en la parte superior de la columna de la columna de extremos ligeros, la columna de deshidratación, la columna de extremos pesados y la columna de producto cuando la concentración de humedad de la atmósfera es del 5 por ciento en masa o menos. Por otro lado, también se descubrió que dado que el yodo tiene un punto de ebullición más alto que el yoduro de hidrógeno, por ejemplo, el yodo se descarga junto con una fracción de alto punto de ebullición de la columna de destilación (por ejemplo, la corriente de corte lateral de la columna de extremos ligeros, la corriente de fondo de la columna de deshidratación, la corriente de corte lateral de la columna de producto) y que el yodo se mezcla en el producto de ácido acético, aumentando la concentración de yodo en el producto o, en algunos casos, provocando la coloración de rojo parduzco a marrón rojizo peculiar del yodo. Cuando el yodo se mezcla en el producto de ácido acético, inhibe la actividad catalítica durante la producción de derivados del ácido acético tales como el acetato de vinilo. Por lo tanto, es generalmente necesario manejar la concentración de yodo en el producto de ácido acético a una concentración extremadamente baja de 10 ppb en masa o menos. Además, como se ha descrito anteriormente, puede añadirse metanol o un hidróxido de metal alcalino (hidróxido de potasio) a una pieza del equipo, tales como una columna de deshidratación, para retirar una pequeña cantidad de yoduro de hidrógeno como yoduro de metilo o yoduro alcalino (yoduro de potasio). Incluso en tal método, cuando el yodo se genera a partir de yoduro de hidrógeno y/o yoduro de

metilo, el yodo no puede retirarse. Aunque la concentración de yoduro de hidrógeno disminuye en los procesos posteriores del equipo tales como la columna de deshidratación, el yoduro de hidrógeno se produce por reacción inversa cuando una corriente de proceso mezclada con yodo se expone a una atmósfera reductora. Por lo tanto, si las paredes del aparato, el equipo o las tuberías están hechos de un metal que tiene baja resistencia a la corrosión (por ejemplo, material de baja calidad SUS, Material Hastelloy C), en lugar de la corrosión local por el yodo, puede producirse una corrosión uniforme por el yoduro de hidrógeno.

Ya que el proceso de carbonilación del metanol (en particular el sistema de reacción) es habitualmente un sistema presurizado, la concentración de oxígeno en cada corriente de proceso en el aparato de producción de ácido acético puede ajustarse controlando las concentraciones de oxígeno de las materias primas y de cada línea de carga. Por ejemplo, la concentración de oxígeno en el monóxido de carbono puede controlarse haciendo funcionar apropiadamente el proceso de producción de monóxido de carbono, por ejemplo, controlando la cantidad cargada de oxígeno y/o la cantidad cargada de vapor en relación con la materia prima de monóxido de carbono (carbón, gas natural, aceite pesado, asfalto) para oxidar completa o parcialmente la materia prima de monóxido de carbono con oxígeno. Como alternativa, puede medirse la concentración de oxígeno en el monóxido de carbono purificado y puede hacerse una determinación con respecto a si usar el monóxido de carbono basándose en el valor medido. Todavía adicionalmente, la concentración de oxígeno en el monóxido de carbono puede controlarse proporcionando un control de retroalimentación sobre el proceso de producción de monóxido de carbono en función del valor medido o la concentración de oxígeno en el monóxido de carbono puede controlarse introduciendo un gas inerte en función del valor medido.

Igualmente para el metanol, puede medirse la concentración de oxígeno disuelto y puede determinarse si debe usarse el metanol basándose en el valor medido o puede controlarse la concentración de oxígeno disuelto calentando basándose en el valor medido. Además, para el agua, soluciones acuosas (solución acuosa alcalina (solución acuosa de hidróxido de metal alcalino), solución acuosa de hipofosfito sódico) que se cargará también en el proceso (sistema de reacción) igualmente, puede medirse la concentración de oxígeno disuelto y puede determinarse si deben usarse esas materias primas basándose en el valor medido. Todavía adicionalmente, también pueden usarse agua o soluciones acuosas (por ejemplo, agua o soluciones acuosas cuya concentración de oxígeno se ha reducido por ebullición) cuya concentración de oxígeno disuelto se ha controlado mediante calentamiento basándose en el valor medido.

Además, también puede entenderse que para que los gases y líquidos a cargar en los procesos, la concentración de oxígeno puede medirse de la misma manera que la descrita anteriormente y la concentración de oxígeno de las corrientes de proceso puede controlarse o gestionarse basándose en el valor medido.

Además, la concentración de oxígeno en las corrientes de proceso puede controlarse utilizando, por ejemplo, un método en el cual la cantidad de gas nitrógeno de purga en las corrientes de proceso se establece en la cantidad mínima necesaria, o un método en el cual el gas de purga se cambia a purga con gas monóxido de carbono o purga con otro gas inerte.

En los procesos de presión reducida, la concentración de oxígeno en las corrientes de proceso a presión reducida puede gestionarse, manteniendo la hermeticidad para mantener la presión de funcionamiento, controlando a una presión diana mientras se introduce un gas inerte y después iniciando la función mientras al mismo tiempo se mide la concentración de oxígeno en el gas de escape de una bomba de vacío.

Las concentraciones de oxígeno en la fase gaseosa y la fase líquida pueden monitorizarse continuamente detectando la concentración de oxígeno usando un medidor de concentración de oxígeno (sensor de oxígeno) instalado en un lugar arbitrario, tales como una columna de destilación o un tubo en el equipo de producción de ácido acético, y monitorizando el valor medido, o tomando muestras del lugar arbitrario mencionado anteriormente y analizando periódicamente la concentración de oxígeno. También, la concentración de oxígeno puede controlarse comparando el valor medido del medidor de concentración de oxígeno con el valor de referencia del límite superior (umbral) y cuando el valor medido alcanza el umbral, introducir automáticamente un fluido que tiene una baja concentración de oxígeno en la corriente del proceso o cambiar el fluido que se va a introducir a un fluido que tiene una baja concentración de oxígeno. Adicionalmente, cuando la concentración de oxígeno ha disminuido demasiado (cuando se alcanza el umbral que sirve como el valor de referencia límite inferior), puede introducirse una fuente de oxígeno en la corriente de proceso.

En el anterior (iii), la concentración de oxígeno en la fase gaseosa puede ser menos del 7 por ciento en volumen y es preferentemente el 6,5 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 6 por ciento en volumen o menos), más preferentemente el 5,5 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 5 por ciento en volumen o menos), además preferentemente el 3 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 1 por ciento en volumen o menos), en particular preferentemente el 0,5 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 0,1 por ciento en volumen o menos), y en especial preferentemente el 0,01 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 0,001 por ciento en volumen o menos o el 0,0001 por ciento en volumen o menos). El límite inferior de la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es el 0 por ciento en volumen, pero puede ser 1 ppt en volumen o más (por ejemplo, 100 ppt en volumen o más) y preferentemente 1 ppb en volumen o más (por ejemplo, 100 ppb en volumen o más). Cuando la concentración de

oxígeno es demasiado alta, el yodo se genera en el proceso y el aparato y el equipo pueden corroerse. También, si la concentración de oxígeno es demasiado alta, el formaldehído y ácido fórmico se forman en el proceso y puede aumentar la concentración de ácido fórmico en el producto de ácido acético. Además, si se selecciona una condición en la cual la concentración de oxígeno es demasiado baja, la materia prima monóxido de carbono, la materia prima metanol, el agua que se introducirá en el proceso y el gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) usado para purgar los instrumentos tales como los medidores de nivel de líquido y los manómetros, deben tener una concentración extremadamente baja de oxígeno u oxígeno disuelto, lo cual es económicamente desventajoso.

En el anterior (iv), la concentración de oxígeno en la fase líquida puede ser menos de 7×10^{-5} g/g y es preferentemente 2×10^{-5} g/g o menos (por ejemplo, 1×10^{-5} g/g o menos), más preferentemente $0,5 \times 10^{-5}$ g/g o menos (por ejemplo, $0,1 \times 10^{-5}$ g/g o menos), más preferentemente $0,05 \times 10^{-5}$ g/g o menos (por ejemplo, $0,01 \times 10^{-5}$ g/g o menos), y en particular preferentemente $0,001 \times 10^{-5}$ g/g o menos (por ejemplo, $0,0001 \times 10^{-5}$ g/g o menos). El límite inferior de la concentración de oxígeno en la fase líquida es 0 g/g, pero puede ser de $0,1 \times 10^{-9}$ g/g o más. También se observa que para las fases líquidas, tales como el líquido de proceso presurizado y el líquido de proceso de alta temperatura, es posible que la concentración de oxígeno no se pueda medir con precisión debido a dificultades de muestreo, de vaporización de oxígeno. En esos casos, puede medirse la concentración de oxígeno en la fase líquida en una pluralidad de condiciones con temperatura y/o presión variables y puede determinarse la concentración de oxígeno en la fase líquida a la temperatura y presión reales del proceso como un valor estimado (valor estimado basado en un experimento). Como alternativa, la concentración de oxígeno en la fase líquida puede calcularse usando Aspen (plus) (fabricado por Aspen Technology, Inc.). Cuando la concentración de oxígeno es demasiado alta, el yodo se genera en el proceso y el aparato y el equipo pueden corroerse. También, si la concentración de oxígeno es demasiado alta, el formaldehído y ácido fórmico se forman en el proceso y puede aumentar la concentración de ácido fórmico en el producto de ácido acético. Además, si se seleccionan unas condiciones en las cuales la concentración de oxígeno es demasiado baja, la materia prima monóxido de carbono, la materia prima metanol, el agua que se introducirá en el proceso y el gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) usado para purgar los instrumentos tales como los medidores de nivel de líquido y los manómetros, deben tener una concentración extremadamente baja de oxígeno u oxígeno disuelto, lo cual es económicamente desventajoso.

La relación de oxígeno a monóxido de carbono en la fase gaseosa en el anterior (iii) y/o en la fase líquida en el anterior (iv) es, por ejemplo, el 2 por ciento en volumen o menos y preferentemente el 1 por ciento en volumen o menos.

Al controlar la concentración de oxígeno en los anteriores (iii) y/o (iv), se prefiere que al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un gas que contiene oxígeno, un compuesto que contiene oxígeno y un agente generador de oxígeno se introduzcan y la concentración de oxígeno en la fase gaseosa en el anterior (iii) sea 1 ppt en volumen o más y/o la concentración de oxígeno en la fase líquida en el anterior (iv) sea $0,1 \times 10^{-9}$ g/g o más.

Se prefiere que la concentración de oxígeno sea lo más baja posible. Sin embargo, si la concentración de oxígeno es demasiado baja, la naturaleza reductora de la atmósfera es demasiado fuerte, que puede aumentar la velocidad de corrosión del aparato y el equipo en el aparato de producción de ácido acético, tales como las columnas y tuberías de destilación. Por lo tanto, para controlar la concentración de oxígeno, al menos una fuente de oxígeno seleccionada del grupo que consiste en un gas que contiene oxígeno, un compuesto que contiene oxígeno y un agente generador de oxígeno pueden introducirse en el proceso para controlar la concentración de oxígeno en la corriente del proceso.

Los ejemplos del gas que contiene oxígeno incluyen aire. Los ejemplos del compuesto que contiene oxígeno incluyen ozono. Los ejemplos del agente generador de oxígeno incluyen ácido peracético, peróxido de hidrógeno. Estas fuentes de oxígeno pueden usarse solas o en combinación de dos o más.

Desde la perspectiva de suprimir la generación de yodo, en los anteriores (iii) y (iv), la concentración de oxígeno en la corriente del proceso con respecto a un total de 1 mol de yoduro de hidrógeno y yoduro de metilo puede ser aproximadamente, por ejemplo, 0,25 moles o menos (por ejemplo, 0,2 moles o menos), preferentemente 0,1 mol o menos (por ejemplo, 0,05 mol o menos), más preferentemente 0,01 mol o menos (por ejemplo, 1×10^{-3} mol o menos) y en particular preferentemente 1×10^{-4} mol o menos (por ejemplo, 1×10^{-5} mol o menos) e incluso puede ser 1×10^{-6} o menos (por ejemplo, 1×10^{-7} mol o menos).

La relación de oxígeno a monóxido de carbono (O_2/CO) en el flujo del proceso es, por ejemplo, el 7 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 5 por ciento en volumen o menos), preferentemente el 2 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 1 por ciento en volumen o menos), más preferentemente el 0,5 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 0,1 por ciento en volumen o menos), además preferentemente el 0,01 por ciento en volumen o menos (por ejemplo, el 0,001 por ciento en volumen o menos), y en particular preferentemente el 0,0001 por ciento en volumen o menos (por ejemplo el 0,00001 por ciento en volumen o menos).

Con respecto al anterior (iv), la concentración de oxígeno en la fase líquida es a menudo baja y la relación de oxígeno a monóxido de carbono (O_2/CO) pueden variar mucho. La relación de masa de oxígeno a 100 partes en masa de monóxido de carbono en la fase líquida (O_2/CO) puede ser, por ejemplo, 1000 partes en masa o menos (10 veces o menos) (por ejemplo, 500 partes en masa o menos), 250 partes en masa o menos (por ejemplo, 100 partes en masa o menos), 75 partes en masa o menos (por ejemplo, 50 partes en masa o menos), 20 partes en masa o menos (por

ejemplo, 10 partes en masa o menos), 5 partes en masa o menos (por ejemplo, 1 parte en masa o menos), 0,1 partes en masa o menos (por ejemplo, 0,01 partes en masa o menos), 0,001 partes en masa o menos (por ejemplo, 0,0001 partes en masa o menos) o 0,00005 partes en masa o menos (por ejemplo, 0,00001 partes en masa o menos).

- 5 En los anteriores (iii) y (iv), para suprimir los subproductos del yodo o del ácido fórmico, se prefiere que la fase gaseosa o la fase líquida en el proceso incluya al menos un tipo seleccionado de yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno y ácido fórmico. Además, la corriente del proceso (por ejemplo, la fase gaseosa del proceso) puede incluir, dependiendo del proceso, al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, acetato de metilo, metanol, agua, acetaldehído, un subproducto derivado del acetaldehído y un éter dialquílico. El subproducto puede incluir al menos
- 10 un tipo seleccionado del grupo que consiste en yoduros de alquilo que tienen 2 o más átomos de carbono, alcanales que tienen 4 o más átomos de carbono, ácidos alcanocarboxílicos que tienen 3 o más átomos de carbono, alcanos y cetonas, y el éter dialquílico puede incluir al menos éter dimetilico.

- 15 Los ejemplos de la fase gaseosa en el anterior (iii) incluyen la fase gaseosa en la etapa de reacción, la etapa de evaporación o la etapa de destilación. Además, los ejemplos de la fase líquida en el anterior (iv) incluyen la fase líquida en la etapa de reacción, la etapa de evaporación o la etapa de destilación.

- Controlando la concentración de oxígeno en el proceso de producción de ácido acético como se define en los anteriores (iii) y/o (iv), pueden proporcionarse condiciones de proceso útiles que permitan suprimir la producción de
- 20 yodo y/o ácido fórmico como subproductos y problemas tales como corrosión local por yodo, un aumento en la concentración de yodo total y/o la concentración de ácido fórmico en el producto de ácido acético y resolver la coloración del producto de ácido acético. Además, controlar la concentración de oxígeno como se define en los anteriores (iii) y/o (iv) es muy eficaz en términos de gestionar la concentración de yodo en el producto de ácido acético a 10 ppb en masa o menos y la concentración de ácido fórmico a 50 ppm en masa o menos, que son concentraciones
- 25 muy bajas. Además, se sabe que los metales resistentes a la corrosión de alta calidad tales como el circonio presentan una resistencia a la corrosión completa en un amplio intervalo de condiciones, incluyendo las condiciones reductoras y las condiciones oxidantes. Sin embargo, incluso estos metales de alta calidad resistentes a la corrosión pueden corroerse en condiciones fuertemente oxidantes. Por lo tanto, dependiendo de la selección del material del aparato y equipo, la corrosión puede producirse dependiendo de la concentración de oxígeno, aunque el material seleccionado
- 30 exhibe resistencia a la corrosión hasta concentraciones de oxígeno bastante altas. Con el control de concentración de oxígeno descrito anteriormente, dicha corrosión también puede suprimirse.

- En el método para fabricar ácido acético de la presente invención, el proceso para producir ácido acético puede incluir una etapa de carbonilación de hacer reaccionar metanol y monóxido de carbono en presencia de un catalizador para
- 35 producir ácido acético y una etapa de separación de separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de carbonilación usando uno o más evaporadores y/o columnas de destilación en una corriente que contiene un catalizador metálico, una corriente de ácido acético rica en ácido acético, y una corriente más enriquecida con extremos ligeros que la corriente de ácido acético. La etapa de separación comprende preferentemente, por ejemplo, una etapa de evaporación de separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de carbonilación en una corriente de
- 40 vapor y una corriente de residuos en un evaporador y una etapa de eliminación de extremos ligeros de someter la corriente de vapor a destilación para separar la corriente de vapor en una corriente de cabeza rica en extremos ligeros y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético.

- Además, añadido a estas etapas, el método para fabricar ácido acético de la presente invención puede comprender además al menos una etapa de entre los siguientes (a) a (d). Cuando el método comprende la siguiente etapa (a), esta etapa (a) se incluye en la etapa de separación mencionada anteriormente.
- 45

- (a) una etapa de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por destilación en una corriente de cabeza rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera
- 50 corriente de ácido acético;
- (b) una etapa de retirada de extremos pesados de separar la primera o la segunda corrientes de ácido acético por destilación en una corriente de colas rica en extremos pesados y una tercera corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la corriente de ácido acético antes de someterse a destilación;
- (c) una etapa de retirada por adsorción del tratamiento de la primera, la segunda o la tercera corrientes de ácido
- 55 acético con una resina de intercambio iónico para obtener una cuarta corriente de ácido acético; y
- (d) una etapa de producto de destilar la primera, la segunda, la tercera o la cuarta corrientes de ácido acético para obtener una quinta corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que las corrientes de ácido acético antes de someterlas a destilación.

- 60 La etapa de separación puede comprender, en lugar de la etapa de evaporación y la etapa de retirada de extremos ligeros, una etapa (etapa de retirada de extremos ligeros evaporativa) de separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de carbonilación en una corriente que contiene el catalizador metálico, una corriente de cabeza rica en los extremos ligeros y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético. Además, la etapa de separación también puede comprender, en lugar de la etapa de retirada de extremos ligeros y la etapa de deshidratación, una
- 65 etapa de retirada de extremos ligeros (denominada etapa de retirada de extremos ligeros-agua) que también tiene la función de etapa de deshidratación, esto es, una etapa en la cual la corriente de vapor se somete a destilación y se

separa en una corriente de cabeza rica en extremos ligeros y una corriente de ácido acético deshidratada a una concentración de agua equivalente a la de la segunda corriente de ácido acético mencionada anteriormente. Por lo tanto, la etapa de retirada de extremos ligeros evaporativa puede ser una etapa (etapa de retirada de extremos ligeros-agua) que también tiene la función de la etapa de deshidratación. La corriente de ácido acético rica en ácido acético obtenida de la etapa de retirada de extremos ligeros-agua y de retirada de extremos ligeros-agua evaporativa corresponde a la segunda corriente de ácido acético.

La etapa de carbonilación puede satisfacer la condición de funcionamiento (i). Además, al menos una etapa seleccionada del grupo que consiste en la etapa de evaporación, la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de retirada de extremos ligeros evaporativa, la etapa de deshidratación, la etapa de deshidratación de extremos ligeros, la etapa de deshidratación de extremos ligeros evaporativa, la etapa de retirada de extremos ligeros y la etapa de producto (preferentemente la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de retirada de extremos ligeros evaporativa, la etapa de retirada de extremos ligeros-agua y la etapa de retirada de extremos ligeros-agua evaporativa, más preferentemente la etapa de retirada de extremos ligeros y la etapa de deshidratación, la etapa de evaporación y la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de retirada de extremos ligeros-agua, la etapa de retirada de extremos ligeros evaporativa o la etapa de retirada de extremos ligeros-agua evaporativa y además preferentemente la etapa de evaporación y la etapa de retirada de extremos ligeros y la etapa de deshidratación) pueden satisfacer la condición de funcionamiento (ii). Además, al menos una etapa seleccionada del grupo que consiste en la etapa de evaporación, la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de retirada de extremos pesados y la etapa de producto pueden satisfacer la condición de funcionamiento (ii).

El yodo y/o el ácido fórmico tienden a formarse más fácilmente en la corriente del proceso a medida que aumenta la concentración de oxígeno en la corriente del proceso. Por lo tanto, se prefiere que el proceso en el cual la fase gaseosa o la fase líquida cuya concentración de oxígeno se va a controlar en los anteriores (iii) y (iv) sea un proceso en el cual el yoduro de hidrógeno, yoduro de metilo, metanol o formaldehído tienden a estar presentes. Por lo tanto, se prefiere que la fase gaseosa en el anterior (iii) y/o la fase líquida en el anterior (iv) sean respectivamente la fase gaseosa y/o la fase líquida en una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en la etapa de reacción, las diversas etapas incluidas en la etapa de separación (etapa de evaporación, etapa de retirada de extremos ligeros, etapa de deshidratación, etapa de retirada de extremos ligeros evaporativa, etapa de retirada de extremos ligeros-agua y etapa de retirada de extremos ligeros-agua evaporativa), la fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 4 descrito más adelante, las diversas etapas incluidas en el sistema de separación y retirada de acetaldehído (etapa de extracción, etapa de destilación, etapa de destilación extractiva), la etapa de absorción de alta presión, la etapa de absorción a baja presión y la etapa de desorción. Entre ellas, desde la perspectiva de que el yoduro de hidrógeno, yoduro de metilo, metanol o formaldehído es más probable que estén presentes, los más preferidos son la fase gaseosa y/o la fase líquida en una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en la etapa de reacción (por ejemplo, mezcla de reacción líquida o fase gaseosa en el reactor), la etapa de evaporación (en particular, fase volátil), la etapa de retirada de extremos ligeros (en particular, la parte superior de la columna de la columna de extremos ligeros), la etapa de retirada de extremos ligeros-agua, la fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 4 descrito más adelante, la etapa de absorción de alta presión y la etapa de absorción de baja presión. Se prefiere particularmente que la fase gaseosa y/o la fase líquida en una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en la etapa de reacción (por ejemplo, mezcla de reacción líquida o fase gaseosa en el reactor), la etapa de evaporación (en particular, fase volátil) y la etapa de retirada de extremos ligeros (en particular, la parte superior de la columna de la columna de extremos ligeros) será la fase gaseosa en el anterior (iii) y/o la fase líquida en el anterior (iv).

Además, en el método para fabricar ácido acético de la presente invención, la fase gaseosa en el anterior (iii) y/o la fase líquida en el anterior (iv) puede ser la fase gaseosa y/o la fase líquida en la etapa de reacción, la etapa de evaporación o la etapa de destilación. Por ejemplo, la fase gaseosa y/o la fase líquida en al menos una etapa seleccionada del grupo que consiste en la etapa de reacción, la etapa de evaporación, la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de deshidratación, la etapa de retirada de extremos pesados y la etapa de producto pueden ser la fase gaseosa en el anterior (iii) y/o la fase líquida en el anterior (iv).

Además, en el método de la presente invención, se prefiere controlar la concentración de ácido fórmico en al menos un líquido de proceso a 500 ppm en masa o menos, más preferentemente 400 ppm en masa o menos, incluso más preferentemente 300 ppm en masa o menos, además preferentemente 200 ppm en masa o menos y en particular preferentemente 100 ppm en masa o menos, más en particular preferentemente 50 ppm en masa o menos e incluso más en particular preferentemente 30 ppm en masa o menos. También, la concentración de ácido fórmico en la fase líquida es de 0 ppm en masa o más y puede ser, por ejemplo, de 0,1 ppm en masa o más (por ejemplo, 1 ppm en masa o más), preferentemente 3 ppm en masa o más (por ejemplo, 5 ppm en masa o más), más preferentemente 10 ppm en masa o más, más preferentemente 15 ppm en masa o más y en particular preferentemente 20 ppm en masa o más, e igual a o menos del valor límite de medición.

El ácido fórmico tiende a mezclarse más fácilmente en el producto de ácido acético a medida que aumenta la concentración de ácido fórmico en el líquido de proceso. Por lo tanto, se prefiere que el proceso que comprende la fase líquida cuya concentración de ácido fórmico debe controlarse sea un proceso en el cual el metanol o formaldehído tienden a estar presentes. Por lo tanto, se prefiere que la fase líquida sea la fase líquida en una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en la etapa de reacción, las diversas etapas incluidas en la etapa de separación

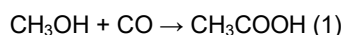
(por ejemplo, etapa de evaporación, etapa de retirada de extremos ligeros, etapa de retirada de extremos ligeros evaporativa, etapa de retirada de extremos ligeros-agua y etapa de retirada de extremos ligeros-agua evaporativa), la etapa de retirada de extremos pesados, la fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 4 descrito más adelante, las diversas etapas incluidas en el sistema de separación y retirada de acetaldehído (etapa de extracción, etapa de destilación, etapa de destilación extractiva), la etapa de separación de alcanos, la etapa de absorción de alta presión, la etapa de absorción a baja presión y la etapa de desorción. Entre ellas, desde la perspectiva de que el metanol o formaldehído es más probable que estén presentes,, se prefiere más la fase líquida en una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en la etapa de reacción (por ejemplo, mezcla de reacción líquida), la etapa de evaporación, la etapa de retirada de extremos ligeros (en particular, la parte superior de la columna de la columna de extremos ligeros), la fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 4 descrito más adelante, la etapa de absorción a alta presión y la etapa de absorción a baja presión y se prefiere particularmente la fase líquida en una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en la etapa de reacción (por ejemplo, mezcla de reacción líquida), la etapa de evaporación y la etapa de retirada de extremos ligeros (en particular, la parte superior de la columna de los extremos ligeros).

La etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) y/o (ii) puede ser un proceso en el cual se controla la concentración de oxígeno para satisfacer los anteriores (iii) y/o (iv) o puede ser un proceso que no satisface los anteriores (iii) y/o (iv). En los anteriores (iii) o (iv), el proceso que comprende la fase gaseosa o la fase líquida cuya concentración de oxígeno debe controlarse puede ser el mismo o diferente del proceso que comprende la fase líquida cuya concentración de ácido fórmico debe controlarse.

Entre el acetaldehído y los subproductos derivados del acetaldehído, los componentes (aldehídos, yoduros de alquilo que tienen 2 o más átomos de carbono) que acortan el tiempo de permanganato en la prueba del compuesto reductor de permanganato (tiempo de permanganato) pueden denominarse simplemente PRC. También, salvo que se indique lo contrario, una fase acuosa que contiene acetaldehído producido por separación de líquidos se usa como sinónimo de fase ligera o fase superior, y una fase orgánica que contiene yoduro de metilo se usa como sinónimo de fase pesada, fase de yoduro de metilo o fase inferior. La fase acuosa producida por extracción se usa como sinónimo de extracto (extracto) y la fase orgánica se usa como sinónimo de refinado.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá una realización de la presente invención. La FIGURA 1 es un diagrama de flujo de la producción de ácido acético (proceso de carbonilación de metanol) de acuerdo con una realización de la presente invención. Un aparato de producción de ácido acético asociado a este flujo de producción de ácido acético tiene un reactor 1, un evaporador 2, una columna 3 de destilación, un decantador 4, una columna 5 de destilación, una columna 6 de destilación, una columna 7 de resina de intercambio iónico, un sistema 8 de lavado, un sistema 9 de separación y retirada de acetaldehído, condensadores 1a, 2a, 3a, 5a y 6a, un intercambiador 2b de calor, calderines 3b, 5b y 6b, líneas 11 a 56 y una bomba 57 y está configurado para ser capaz de producir ácido acético de forma continua. En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente realización, una etapa de reacción, una etapa de evaporación (etapa ultrarrápida), una primera etapa de destilación, una segunda etapa de destilación, una tercera etapa de destilación y una etapa de retirada por adsorción se realizan en el reactor 1, el evaporador 2, la columna 3 de destilación, la columna 5 de destilación, la columna 6 de destilación y la columna 7 de resina de intercambio iónico, respectivamente. La primera etapa de destilación también se denomina una etapa de retirada de extremos ligeros, la segunda etapa de destilación también se denomina una etapa de deshidratación y la tercera etapa de destilación también se denomina una etapa de retirada de extremos pesados. En la presente invención, las etapas no se limitan a las descritas anteriormente y pueden excluir, en particular, el equipo de la columna 5 de destilación, la columna 6 de destilación (columna de extremos pesados), la columna 7 de resina de intercambio iónico, el sistema 9 de separación y retirada de acetaldehído (columna de retirada de acetaldehído). Como se menciona más adelante, una columna de producto puede disponerse posteriormente a la columna 7 de resina de intercambio iónico.

El reactor 1 es una unidad para realizar la etapa de reacción. Esta etapa de reacción es una etapa para la producción continua de ácido acético a través de una reacción (carbonilación de metanol) representada por la fórmula química (1) dada a continuación. En un estado de funcionamiento estable del aparato de producción de ácido acético, por ejemplo, una mezcla de reacción en agitación con un agitador está presente en el reactor 1. La mezcla de reacción contiene metanol y monóxido de carbono, que son materias primas, un catalizador metálico, un co-catalizador, agua, un ácido acético diano de producción y diversos subproductos y una fase líquida y una fase gaseosa están en equilibrio.



Las materias primas en la mezcla de reacción son metanol en estado líquido y monóxido de carbono en estado gaseoso. El metanol se suministra continuamente a un caudal predeterminado al reactor 1 desde un depósito de metanol (no mostrado) a través de la línea 11. El monóxido de carbono se suministra continuamente a un caudal predeterminado al reactor 1 desde un depósito de monóxido de carbono (no mostrado) a través de la línea 12. No es necesario que el monóxido de carbono sea monóxido de carbono puro y puede contener, por ejemplo, otros gases tales como nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, oxígeno y helio en una pequeña cantidad (por ejemplo, el 5 por ciento en masa o menos, preferentemente el 1 por ciento en masa o menos). Para mejorar la actividad catalítica, puede suministrarse hidrógeno mediante una línea (no mostrada) que se fusiona con la línea 12 que suministra

monóxido de carbono y el monóxido de carbono puede suministrarse al reactor 1 como un gas mezclado con hidrógeno.

5 Las materias primas metanol y monóxido de carbono se obtienen purificando el gas de síntesis (CO , H_2 , CO_2 , cantidad traza de O_2) generado por la oxidación parcial de fuentes de carbono (carbono e hidrocarburos) tales como combustibles fósiles (carbón, petróleo), gas natural por oxígeno o aire, por ejemplo, por oxidación parcial empleando reformado con vapor de metano (SMR), reformado autotérmico (ATR), oxidación parcial (POX). No solo oxidación
10 parcial con oxígeno, sino incluso en SMR las fuentes de carbono y el vapor contienen oxígeno. Por esta razón, una pequeña cantidad de oxígeno entra en el proceso debido a, por ejemplo, la introducción en el reactor de la materia prima monóxido de carbono y la materia prima metanol, y el suministro o la adición de metanol al proceso para convertir yoduro de hidrógeno en yoduro de metilo para su retirada. Por lo tanto, es eficaz usar metanol o monóxido de carbono con una baja concentración de oxígeno como materia prima.

15 Por esta razón, se prefiere que el metanol del que se ha retirado el oxígeno de antemano se use como el metanol de materia prima. También, en cuanto al monóxido de carbono de materia prima, los componentes de los gases de escape que contienen monóxido de carbono obtenidos de un proceso posterior pueden reciclarse al reactor. Como tal componente de monóxido de carbono o gas de escape, se prefiere que se use monóxido de carbono o gas de escape del que se haya retirado previamente oxígeno.

20 El catalizador metálico en la mezcla de reacción es para promover la carbonilación del metanol y, por ejemplo, puede usarse un catalizador de rodio, un catalizador de iridio o un catalizador de cobalto. Por ejemplo, un complejo de rodio representado por la fórmula química $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ puede usarse como el catalizador de rodio. Por ejemplo, un complejo de iridio representado por la fórmula química $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ puede usarse como el catalizador de iridio. Se prefiere un catalizador de complejo metálico el como catalizador metálico. La concentración (en términos de metal) del catalizador
25 en la mezcla de reacción es, por ejemplo, de 200 a 10000 ppm en masa, preferentemente de 300 a 5000 ppm en masa y más preferentemente de 400 a 2000 ppm en masa, con respecto a la fase líquida completa (mezcla de reacción líquida) de la mezcla de reacción.

30 El co-catalizador es un yoduro para ayudar a la acción del catalizador mencionado anteriormente y, por ejemplo, se usa yoduro de metilo o un yoduro iónico. El yoduro de metilo puede exhibir el efecto de promover el efecto catalítico del catalizador mencionado anteriormente. La concentración de yoduro de metilo es, por ejemplo, del 1 al 20 por ciento en masa (preferentemente del 5 al 15 por ciento en masa) con respecto a la fase líquida total de la mezcla de reacción. El yoduro iónico es un yoduro (particularmente, un yoduro metálico iónico) que genera iones yoduro en una solución de reacción y puede exhibir el efecto de estabilizar el catalizador mencionado anteriormente y el efecto de suprimir la
35 reacción secundaria. Los ejemplos de yoduro iónico incluyen yoduros de metales alcalinos tales como yoduro de litio, yoduro de sodio y yoduro de potasio. La concentración del yoduro iónico en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 1 al 25 por ciento en masa, preferentemente del 5 al 20 por ciento en masa, con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción. Además, cuando se usa un catalizador de iridio, por ejemplo, puede usarse un compuesto de rutenio o un compuesto de osmio como el cocatalizador. La cantidad de estos compuestos a usar es la cantidad total, por ejemplo, de 0,1 a 30 moles (en términos de metal) y preferentemente de 0,5 a 15 moles (en términos de metal)
40 con respecto a 1 mol de iridio (en términos de metal).

45 El agua en la mezcla de reacción es un componente necesario para generar ácido acético en el mecanismo de reacción de la carbonilación del metanol y también es un componente necesario para solubilizar un componente hidrosoluble en el sistema de reacción. La concentración de agua en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 0,1 al 15 por ciento en masa, preferentemente del 0,8 al 10 por ciento en masa, además preferentemente del 1 al 6 por ciento en masa y en particular preferentemente del 1,5 al 4 por ciento en masa, con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción. La concentración de agua es preferentemente del 15 por ciento en masa o menos para lograr una producción eficiente de ácido acético reduciendo la energía requerida para la retirada de agua en el transcurso de la purificación
50 del ácido acético. Para controlar la concentración de agua, el agua puede suministrarse continuamente a un caudal predeterminado al reactor 1. Se prefiere retirar el oxígeno de dicha mezcla de catalizador y el agua de antemano al, por ejemplo, calentar o hervir.

55 El ácido acético en la mezcla de reacción incluye ácido acético cargado de antemano en el reactor 1 antes del funcionamiento del aparato de producción de ácido acético, y ácido acético generado como producto principal de la carbonilación del metanol. Dicho ácido acético puede funcionar como disolvente en el sistema de reacción. La concentración del ácido acético en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 50 al 90 por ciento en masa, preferentemente del 60 al 80 por ciento en masa, con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción.

60 Los ejemplos de los principales subproductos contenidos en la mezcla de reacción incluyen acetato de metilo. Este acetato de metilo puede generarse mediante la reacción entre ácido acético y metanol. La concentración del acetato de metilo en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 0,1 al 30 por ciento en masa, preferentemente del 1 al 10 por ciento en masa, con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción.

65 Otro ejemplo de los subproductos contenidos en la mezcla de reacción incluye yoduro de hidrógeno. Este yoduro de hidrógeno se genera inevitablemente bajo el mecanismo de reacción de la carbonilación del metanol en el caso de

que se use el catalizador o el co-catalizador mencionado anteriormente. La concentración del yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción es, por ejemplo, del 0,01 al 2 por ciento en masa con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción. Otros ejemplos de los subproductos incluyen hidrógeno, metano, dióxido de carbono, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, éter dimetilico, alcanos, ácido fórmico, ácido propiónico y yoduros de alquilo tales como yoduro de hexilo y yoduro de decilo. En la presente invención, debido a que el acetaldehído puede retirarse eficazmente mediante el sistema de separación y retirada de acetaldehído que se describe más adelante, la concentración de acetaldehído en el reactor puede reducirse y la formación de subproductos derivados del acetaldehído puede suprimirse significativamente incluso en una reacción continua. La concentración de acetaldehído en la mezcla de reacción puede ser, por ejemplo, 1500 ppm en masa o menos, de 10 a 1000 ppm en masa, de 50 a 500 ppm en masa o de 100 a 400 ppm en masa con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción.

Algunos ejemplos de subproductos derivados del acetaldehído incluyen: aldehídos tales como butiraldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído y 2-etilbutiraldehído; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; productos de condensación aldólica de los mismos; yoduros de alquilo C_{2-12} tales como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo y yoduro de hexilo. Los ejemplos adicionales incluyen ácido fórmico y ácidos carboxílicos que tienen 3 o más átomos de carbono (ácidos carboxílicos lineales o ramificados tales como ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácidos grasos superiores que tienen 9 o más átomos de carbono, por ejemplo, ácidos alcanocarboxílicos C_{3-12}); alcoholes de alquilo (etanol, alcohol butílico, alcohol 2-etilbutílico, alcohol hexílico, alcohol heptílico, alcohol octílico y alcoholes de alquilo que tienen 9 o más átomos de carbono, por ejemplo, alcoholes alquílicos C_{3-12}); hidrocarburos que tienen 2 o más átomos de carbono (por ejemplo, alcanos C_{2-12}). Adicionalmente, en el sistema de fase líquida, algunos ejemplos de subproductos que se forman incluyen: ésteres de metanol o estos alcoholes alquílicos con ácido acético o los ácidos carboxílicos anteriormente mencionados (acetato de etilo); éteres de dialquilo tales como dimetiléter. Las concentraciones de estos subproductos pueden ser aproximadamente, en todos los procesos incluyendo el sistema de fase líquida, de 0,1 ppb en masa a 100 ppm en masa (por ejemplo, de 0,5 ppb en masa a 50 ppm en masa) y preferentemente de 1 ppb en masa a 10 ppm en masa (por ejemplo, de 2 ppb en masa a 1 ppm en masa).

La concentración de yoduro de alquilo que tiene 2 o más átomos de carbono tales como yoduro de hexilo es, por ejemplo, de 0,1 ppb en masa a 1 ppm en masa (por ejemplo, de 0,5 a 500 ppb en masa) y preferentemente de 1 a 100 ppb en masa. La concentración del ácido carboxílico que tiene 3 o más átomos de carbono es, por ejemplo, de 0,1 a 500 ppm en masa (por ejemplo, de 1 a 500 ppm en masa) y preferentemente de 3 a 100 ppm en masa.

La concentración de éter dimetilico es, por ejemplo, el 0,5 por ciento en masa o menos (por ejemplo, de 0,1 a 1000 ppm en masa), preferentemente de 1 a 500 ppm en masa (por ejemplo, de 2 a 300 ppm en masa) y más preferentemente de 3 a 200 ppm en masa (por ejemplo, de 5 a 100 ppm en masa).

Adicionalmente, como el subproducto derivado del acetaldehído, puede producirse un 3-hidroxiacetal (3-hidroxiacetal) como un subproducto. La concentración de 3-hidroxiacetal en la mezcla de reacción es, por ejemplo, 100 ppm en masa o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en masa a 100 ppm en masa) y preferentemente de 0,5 ppb en masa a 50 ppm en masa. Estos subproductos se producen a menudo como subproductos en proporción a la segunda a tercera potencia de la concentración de acetaldehído.

Además, el acetaldehído y los subproductos derivados del acetaldehído forman compuestos reductores de permanganato (PRC). Por lo tanto, se prefiere que el acetaldehído, que es el componente principal de los subproductos, se separe y se retire de la mezcla de reacción y los componentes útiles (por ejemplo, yoduro de metilo) se recuperen de la corriente del proceso y se usen eficazmente. También se observa que los yoduros de alquilo C_{2-12} , incluyendo el yoduro de metilo, también se categorizan como PRC, pero el yoduro de metilo no está incluido en los PRC en la presente memoria descriptiva.

También, la mezcla de reacción puede contener un metal, tales como hierro, níquel, cromo, manganeso o molibdeno, generados por la corrosión del aparato (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado un "metal corrosivo"), y otros metales tales como cobalto, cinc y cobre. El metal corrosivo y otros metales también se denominan colectivamente "metales de corrosión". El contenido total de estas impurezas tales como subproductos y metales de corrosión es, por ejemplo, de 1 ppm en masa al 1 por ciento en masa con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción. Por lo tanto, el líquido de proceso en este proceso de producción de ácido acético puede contener, por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm en masa al 1 por ciento en masa en total de las impurezas. La concentración del ácido fórmico en la mezcla de reacción es, por ejemplo, de 0 a 102 ppm en masa, preferentemente de 0 a 85 ppm en masa, además preferentemente de 0 a 50 ppm en masa, con respecto a la fase líquida entera de la mezcla de reacción.

En el reactor 1 donde está presente la mezcla de reacción descrita anteriormente, la temperatura de reacción se establece en, por ejemplo, 150 a 250 °C. La presión de reacción como la presión total se establece en, por ejemplo, 2,0 a 3,5 MPa (presión absoluta) y la presión parcial de monóxido de carbono se establece en, por ejemplo, 0,4 a 1,8 MPa (presión absoluta), preferentemente de 0,6 a 1,5 MPa (presión absoluta).

El vapor de una porción de fase gaseosa en el reactor 1 durante el funcionamiento del aparato contiene, por ejemplo,

monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico. Este vapor puede extraerse del reactor 1 a través de la línea 13. La presión interna del reactor 1 puede controlarse mediante el ajuste de la cantidad de vapor extraído y, por ejemplo, la presión interna del reactor 1 se mantiene constante. El vapor extraído del reactor 1 se introduce en el condensador 1a.

El condensador 1a separa el vapor del reactor 1 en un condensado y un gas por enfriamiento y condensación parcial. El condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico y se introduce en el reactor 1 desde el condensador 1a a través de la línea 14 y se recicla. El gas contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se suministra al sistema 8 depurador desde el condensador 1a a través de la línea 15. El gas descargado de la línea 49 puede usarse como fuente de CO para introducirse en la parte inferior del evaporador 2 mencionado más adelante o en las líneas 18 y 19 de reciclaje de la corriente de residuos.

En el reactor 1 durante el funcionamiento del aparato, como se ha mencionado anteriormente, el ácido acético se produce continuamente. La mezcla de reacción que contiene dicho ácido acético se extrae continuamente a un caudal predeterminado del reactor 1 y se introduce en el siguiente evaporador 2 a través de la línea 16.

En la presente invención, se prefiere que la etapa de reacción que usa el reactor 1 deba satisfacer la condición de funcionamiento (i) que implica una presión parcial de hidrógeno de menos de 500 kPa (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 70 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 150 °C. En este caso, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) puede ser menos de 500 kPa y es preferentemente 400 kPa o menos, más preferentemente 300 kPa o menos, además preferentemente 200 kPa o menos y en particular preferentemente 150 kPa o menos. En la carbonilación, se forma hidrógeno por reacción entre el monóxido de carbono y el agua. Este hidrógeno aumenta la actividad catalítica. Por lo tanto, puede suministrarse hidrógeno al reactor según sea necesario. El hidrógeno puede suministrarse reciclando el componente gaseoso (que contiene hidrógeno y monóxido de carbono) descargado de las etapas posteriores purificándose según sea necesario al reactor. Se prefiere que el hidrógeno que tiene una baja concentración de oxígeno se use como tal hidrógeno. Por lo tanto, aunque el límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) puede ser más de 1 kPa (o más de 5 kPa). La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) puede ser menos de 70 kPa y es preferentemente 60 kPa o menos, más preferentemente 50 kPa o menos, además preferentemente 40 kPa o menos y en particular preferentemente 30 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero puede ser de 2 kPa (o 20 kPa). La temperatura de funcionamiento puede ser una temperatura de más de 150 °C y es, por ejemplo, más de 160 °C, preferentemente más de 175 °C, más preferentemente 178 °C o más, más preferentemente 181 °C o más y en particular preferentemente 184 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 250 °C, preferentemente 230 °C, y más preferentemente 200 °C. La etapa de reacción que usa el reactor 1 satisface la condición de funcionamiento (i), por lo que se suprime la formación de ácido fórmico en el reactor 1. Adicionalmente, cuando se introduce un líquido que contiene ácido fórmico en el reactor 1, el ácido fórmico se descompone eficientemente.

La fase gaseosa en la etapa de reacción que usa el reactor 1 puede satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la fase gaseosa del reactor 1 (fase gaseosa extraída de la línea 13) es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). Además, cuando la fase gaseosa en la etapa de reacción satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), más preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y más preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

La fase líquida en la etapa de reacción que usa el reactor 1 puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la mezcla de reacción es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

El condensado obtenido introduciendo vapor del reactor 1 en el reactor 1 a través de la línea 14 del condensador 1a puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en el condensado es, por ejemplo, el 10 por ciento por

volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

El gas (gas no condensado suministrado a la línea 15) del condensador la puede satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en el gas puede ser, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando el gas satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

El evaporador 2 es una unidad para realizar la etapa de evaporación (etapa ultrarrápida). Esta etapa de evaporación es una etapa de separación de la mezcla de reacción introducida continuamente en el evaporador 2 a través de la línea 16 (línea de suministro de la mezcla de reacción), en una corriente de vapor (fase volátil) y una corriente de residuos (fase poco volátil) por evaporación parcial. La evaporación puede provocarse reduciendo la presión sin calentar la mezcla de reacción, o la evaporación puede provocarse reduciendo la presión mientras se calienta la mezcla de reacción. En la etapa de evaporación, la temperatura de la corriente de vapor es, por ejemplo, de 100 a 260 °C, preferentemente de 120 a 200 °C y la temperatura de la corriente de residuos es, por ejemplo, de 80 a 200 °C, preferentemente de 100 a 180 °C. La presión interna del evaporador es, por ejemplo, de 50 a 1000 kPa (presión absoluta). La relación entre la corriente de vapor y la corriente de residuos a separar en la etapa de evaporación es, por ejemplo, de 10/90 a 50/50 (corriente de vapor/corriente de residuos) en términos de una relación de masa. El vapor generado en esta etapa contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico y se extrae continuamente a la línea 17 (línea de descarga de la corriente de vapor) desde el evaporador 2. Una porción de la corriente de vapor extraída del evaporador 2 se introduce continuamente en el condensador 2a y otra porción de la corriente de vapor se introduce continuamente en la siguiente columna 3 de destilación a través de la línea 21. La concentración de ácido acético de la corriente de vapor es, por ejemplo, del 50 al 85 por ciento en masa, preferentemente del 55 al 75 por ciento en masa. La corriente de residuos generada en esta etapa contiene, por ejemplo, el catalizador y el co-catalizador (yoduro de metilo, yoduro de litio) que había estado contenido en la mezcla de reacción, y agua, acetato de metilo, ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico que permanecen sin volatilizarse en esta etapa, se introducen de forma continua en el intercambiador de calor 2b desde el evaporador 2 a través de la línea 18 usando la bomba 57. El intercambiador de calor 2b enfría la corriente de residuos del evaporador 2. La corriente de residuo enfriada se introduce continuamente en el reactor 1 desde el intercambiador de calor 2b a través de la línea 19 y se recicla. La línea 18 y la línea 19 se denominan colectivamente líneas de reciclaje de corrientes de residuos. Además, el monóxido de carbono también puede suministrarse a la corriente de residuos para suprimir la sedimentación del catalizador (no mostrado). La concentración de ácido acético de la corriente de residuos es, por ejemplo, del 55 a 90 por ciento en masa y preferentemente del 60 al 85 por ciento en masa.

El condensador 2a separa la corriente de vapor del evaporador 2 en un condensado y un gas por enfriamiento y condensación parcial. El condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico y se introduce en el reactor 1 desde el condensador 2a a través de las líneas 22 y 23 y se recicla. El gas contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se suministra al sistema 8 depurador desde el condensador 2a a través de las líneas 20 y 15. Dado que la reacción para producir ácido acético en la etapa de reacción mencionada anteriormente es una reacción exotérmica, una parte del calor acumulado en la mezcla de reacción se transfiere al vapor generado a partir de la mezcla de reacción en la etapa de evaporación (etapa ultrarrápida). El condensado generado por el enfriamiento de este vapor en el condensador 2a se recicla al reactor 1. Específicamente, en este aparato de producción de ácido acético, el calor generado a través de la carbonilación del metanol se retira eficazmente en el condensador 2a.

En la presente invención, se prefiere que la etapa de evaporación que usa el evaporador 2 deba satisfacer la condición de funcionamiento (ii) que implica una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C. En este caso, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es preferentemente 4 kPa o menos, más preferentemente 3 kPa o menos, además preferentemente 1 kPa o menos y en particular preferentemente 0,8 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede

establecerse en más de 0,0001 kPa. La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es preferentemente 12 kPa o menos, más preferentemente 8 kPa, además preferentemente 3 kPa o menos y en particular preferentemente 1 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La temperatura de funcionamiento es preferentemente 112 °C o más, más preferentemente 120 °C o más y además preferentemente 130 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 260 °C, preferentemente 200 °C, más preferentemente 180 °C (o 170 °C o 160 °C). Además, en tales condiciones comparativamente altas de temperatura (y alta presión), tiende a formarse yoduro de hidrógeno y, dependiendo de la concentración de oxígeno, también tiende a formarse yodo. Sin embargo, en la presente invención, incluso si se forma yoduro de hidrógeno, la formación de yodo puede suprimirse eficazmente.

En la etapa de evaporación que satisface la condición de funcionamiento (ii), el líquido de carga al evaporador 2 puede tener una concentración de ácido acético de, por ejemplo, el 50 al 90 por ciento en masa (preferentemente del 60 al 80 por ciento en masa), una concentración de catalizador metálico (en términos de metal) de, por ejemplo, 200 a 10000 ppm en masa (preferentemente de 300 a 5000 ppm en masa y más preferentemente de 400 a 2000 ppm en masa), una concentración de yoduro de metilo de, por ejemplo, el 1 al 20 por ciento en masa (preferentemente del 5 al 15 por ciento en masa), una concentración de yoduro iónico de, por ejemplo, el 1 al 25 por ciento en masa (preferentemente del 5 al 20 por ciento en masa), una concentración de agua de, por ejemplo, el 0,1 al 15 por ciento en masa (preferentemente del 0,8 al 10 por ciento en masa), una concentración de acetato de metilo de, por ejemplo, el 0,1 al 30 por ciento en masa (preferentemente del 1 al 10 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de, por ejemplo, 10000 ppm en masa o menos (preferentemente de 0 a 1000 ppm en masa, más preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, además preferentemente de 15 a 200 ppm en masa, en particular preferentemente de 20 a 100 ppm en masa). La etapa de evaporación usando el evaporador 2 satisface las condiciones de funcionamiento, por lo que se suprime la formación de ácido fórmico en el evaporador 2. Adicionalmente, cuando se introduce un líquido que contiene ácido fórmico en el evaporador 2, el ácido fórmico se descompone eficientemente.

La fase gaseosa en la etapa de evaporación que usa el evaporador 2 puede satisfacer el anterior (iii). Las concentraciones de oxígeno en las corrientes de vapor (líneas 17 y 21) son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando la fase gaseosa en la etapa de evaporación satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

La fase líquida en la etapa de evaporación que usa el evaporador 2 puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la corriente de residuos es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

La corriente de vapor del evaporador 2 se separa en un condensado y un gas por enfriamiento y condensación parcial en el condensador 2a. El gas puede separarse además en un condensado y un gas enfriando con otro condensador, y los dos condensados pueden mantenerse temporalmente en un solo tanque de retención y posteriormente reciclarse al reactor 1 a través de una línea de reciclaje (no mostrada).

El condensado suministrado desde el condensador 2a o el otro condensador mencionado anteriormente al tanque de retención puede satisfacer el anterior (iv). Las concentraciones de oxígeno en los condensados son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

El gas suministrado desde el condensador 2a al otro condensador mencionado anteriormente y el gas obtenido separando con el otro condensador mencionado anteriormente pueden satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en el gas es, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por

ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando los gases satisfacen el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

La columna 3 de destilación es una unidad para realizar la primera etapa de destilación y sirve como la denominada columna de extremos ligeros en la presente realización. La primera etapa de destilación es una etapa de separación y retirada de los extremos ligeros mediante un tratamiento de destilación de la corriente de vapor introducida continuamente en la columna 3 de destilación. Más específicamente, en la primera etapa de destilación, la corriente de vapor se separa por destilación en una corriente de cabeza rica en al menos un extremo ligero seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una corriente de ácido acético rica en ácido acético. La columna 3 de destilación consiste en, por ejemplo, una columna de rectificación tales como una columna de placa o una columna empaquetada. En el caso de adoptar una columna de placas como columna 3 de destilación, el número de placas teóricas es, por ejemplo, de 5 a 50 y la relación de reflujo es, por ejemplo, de 0,5 a 3000 de acuerdo con el número de placas teóricas. En el interior de la columna 3 de destilación, la presión superior de la columna se establece en, por ejemplo, de 80 a 160 kPaG (presión manométrica) y la presión del fondo de la columna es mayor que la presión superior de la columna y está ajustada a, por ejemplo, de 85 a 180 kPaG. En el interior de la columna 3 de destilación, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura menor del punto de ebullición del ácido acético a la presión superior de la columna establecida y se establece de 90 a 130 °C y la temperatura del fondo de la columna es, por ejemplo, una temperatura del punto de ebullición del ácido acético o superior a la presión de fondo de la columna establecida y se establece de 120 a 165 °C (preferentemente de 125 a 160 °C).

La corriente de vapor del evaporador 2 se introduce continuamente en la columna 3 de destilación a través del conducto 21. Desde la parte superior de la columna de la columna 3 de destilación, se extrae continuamente un vapor como la corriente de cabeza a la línea 24. Desde la parte inferior de la columna de la columna 3 de destilación, se extrae continuamente un líquido de fondo a la línea 25. 3b denota un calderín. Desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna 3 de destilación, la corriente de ácido acético (primera corriente de ácido acético; líquida) como una corriente lateral se extrae continuamente a través de la línea 27.

El vapor extraído de la parte superior de la columna de la columna 3 de destilación contiene una mayor cantidad de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (extremos ligeros) que el del ácido acético en comparación con el líquido del fondo y la corriente lateral de la columna 3 de destilación y contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, éter dimetilico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico. Este vapor también contiene ácido acético. Un vapor tal se introduce continuamente en el condensador 3a a través de la línea 24.

El condensador 3a separa el vapor de la columna 3 de destilación en un condensado y un gas mediante enfriamiento y condensación parcial. El condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se introduce continuamente en el decantador 4 desde el condensador 3a a través de la línea 28. El condensado introducido en el decantador 4 se separa en una fase acuosa (fase superior) y una fase orgánica (fase de yoduro de metilo; fase inferior). La fase acuosa contiene agua y, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico. La fase orgánica contiene, por ejemplo, yoduro de metilo y, por ejemplo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetilico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico. En la presente realización, una porción de la fase acuosa se refluye a la columna 3 de destilación a través de la línea 29 y otra porción de la fase acuosa se introduce en el reactor 1 a través de las líneas 29, 30 y 23 y se recicla. Una parte de la fase orgánica se introduce en el reactor 1 a través de las líneas 31 y 23 y se recicla. Otra porción de la fase orgánica y/u otra porción de la fase acuosa se introduce en el sistema 9 de separación y retirada de acetaldehído a través de las líneas 31 y 50 y/o las líneas 30 y 51.

La fase gaseosa en la etapa de retirada de extremos ligeros usando la columna 3 de destilación puede satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 24) de la parte superior de la columna de la columna 3 de destilación y la concentración de oxígeno en el gas (línea 32) no condensado en el condensador 3a son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando la etapa de retirada de extremos ligeros luz satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al

0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

El condensado (línea 28) condensado por el condensador 3a puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en el condensado es similar a la concentración de oxígeno en la corriente de cabeza de la parte superior de la columna de la columna 3 de destilación.

La fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 4 pueden satisfacer el anterior (iv). Las concentraciones de oxígeno en la fase acuosa y la fase orgánica son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

La primera corriente de ácido acético puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

El líquido del fondo (línea 25) puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en el líquido del fondo es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

En la columna 3 de destilación, la corriente de cabeza de la parte superior de la columna de la columna 6 de destilación, una parte de la corriente de cabeza procedente de la columna de absorción de alta presión y la corriente de la parte inferior de la columna de absorción de baja presión pueden reciclarse (no mostrado).

En la presente invención, se prefiere que la etapa de destilación que usa la columna 3 de destilación (columna de extremos ligeros) deba satisfacer la condición de funcionamiento (ii) que implica una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C. En este caso, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es preferentemente 4 kPa o menos, más preferentemente 3 kPa o menos y además preferentemente 1 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es preferentemente 12 kPa o menos, más preferentemente 8 kPa o menos, además preferentemente 3 kPa o menos y en particular preferentemente 1 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La temperatura de funcionamiento es preferentemente 112 °C o más y más preferentemente 114 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 165 °C, preferentemente 160 °C, más preferentemente 150 °C (o 140 °C o 130 °C).

En el caso de que la etapa de destilación que usa la columna 3 de destilación (columna de extremos ligeros) satisfaga la condición de funcionamiento (ii), el líquido de carga a la columna 3 de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 30 por ciento en masa o más (por ejemplo, del 30 al 99,999 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de 5 ppm en masa o más (por ejemplo, de 5 a 10000 ppm en masa). También, el líquido de carga a la columna 3 de destilación tiene una concentración de ácido acético de preferentemente el 40 al 85 por ciento en masa (por ejemplo, del 50 al 85 por ciento en masa), y más preferentemente del 50 al 75 por ciento en masa (por ejemplo, del 55 al 75 por ciento en masa), una concentración de yoduro de metilo de preferentemente el 2 al 50 por ciento en masa (por ejemplo, del 5 al 30 por ciento en masa), una concentración de agua de preferentemente el 0,2 al 20 por ciento en masa (por ejemplo, del 1 al 15 por ciento en masa), una concentración de acetato de metilo de preferentemente el 0,2 al 50 por ciento en masa (por ejemplo, del 2 al 30 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de preferentemente 5 a 10000 ppm en masa (por ejemplo, de 10 a 1000 ppm en masa, más preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, además preferentemente de 15 a 200 ppm en masa, en particular preferentemente de 20 a 100 ppm en masa). La etapa de destilación que usa la columna 3 de destilación satisface la condición de funcionamiento (ii), con lo que se suprime la formación de ácido fórmico en la columna 3 de destilación. Además, cuando se suministra un líquido que contiene ácido fórmico a la columna 3 de destilación, el ácido fórmico se descompone eficientemente.

En la etapa de retirada de acetaldehído usando el sistema 9 de separación y retirada de acetaldehído, el acetaldehído

contenido en la fase orgánica y/o la fase acuosa se separa y se retira mediante un método conocido en la técnica, por ejemplo, destilación, extracción o una combinación de los mismos. El acetaldehído separado se descarga al exterior del aparato a través de la línea 53. Los componentes útiles (por ejemplo, yoduro de metilo) contenidos en la fase orgánica y/o la fase acuosa se reciclan al reactor 1 a través de las líneas 52 y 23 y se reutilizan.

La FIGURA 2 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído. De acuerdo con este flujo, en el caso de tratar, por ejemplo, la fase orgánica en la etapa de retirada de acetaldehído, la fase orgánica se suministra a una columna 91 de destilación (primera columna de retirada de acetaldehído) a través de una línea 101 y se separa por destilación en una corriente de cabeza rica en acetaldehído (línea 102) y una corriente de residuos rica en yoduro de metilo (línea 103). La corriente de cabeza se condensa en un condensador 91a. Una parte del condensado se somete a reflujo a la parte superior de la columna 91 de destilación (línea 104) y el resto del condensado se suministra a una columna 92 de extracción (línea 105). El condensado suministrado a la columna 92 de extracción se somete a un tratamiento de extracción con agua introducida desde una línea 109. El extracto obtenido mediante el tratamiento de extracción se suministra a una columna 93 de destilación (segunda columna de retirada de acetaldehído) a través de una línea 107 y se separa por destilación en una corriente de cabeza rica en acetaldehído (línea 112) y una corriente de residuos rica en agua (línea 113). Después, la corriente de cabeza rica en acetaldehído se condensa en un condensador 93a. Una parte del condensado se somete a reflujo a la parte superior de la columna 93 de destilación (línea 114) y el resto del condensado se descarga al exterior del sistema (línea 115). La corriente de residuos rica en yoduro de metilo, que es un líquido de fondo de la primera columna 91 de retirada de acetaldehído, un refinado rico en yoduro de metilo (línea 108) obtenido en la columna 92 de extracción y la corriente de residuos rica en agua, que es un líquido de fondo de la segunda columna 93 de retirada de acetaldehído se reciclan al reactor 1 a través de las líneas 103, 111 y 113, respectivamente, o se reciclan a un área apropiada del proceso y se reutilizan. Por ejemplo, el refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna 92 de extracción, puede reciclarse a la columna 91 de destilación a través de una línea 110. El líquido de la línea 113 normalmente se descarga al exterior como descarga de agua. Un gas que no se ha condensado en el condensador 91a o 93a (línea 106 o 116) se somete a un tratamiento de absorción en el sistema 8 depurador o se desecha.

De acuerdo con el flujo de la FIGURA 2, en el caso de tratar la fase acuosa en la etapa de retirada de acetaldehído, por ejemplo, la fase acuosa se suministra a la columna 91 de destilación (primera columna de retirada de acetaldehído) a través de la línea 101 y se separa por destilación en una corriente de cabeza rica en acetaldehído (línea 102) y una corriente de residuos rica en agua (línea 103). La corriente de cabeza se condensa en el condensador 91a. Una parte del condensado se somete a reflujo a la parte superior de la columna 91 de destilación (línea 104) y el resto del condensado se suministra a la columna 92 de extracción (línea 105). El condensado suministrado a la columna 92 de extracción se somete a un tratamiento de extracción con agua introducida desde la línea 109. El extracto obtenido mediante el tratamiento de extracción se suministra a la columna 93 de destilación (segunda columna de retirada de acetaldehído) a través de la línea 107 y se separa por destilación en una corriente de cabeza rica en acetaldehído (línea 112) y una corriente de residuos rica en agua (línea 113). Después, la corriente de cabeza rica en acetaldehído se condensa en el condensador 93a. Una parte del condensado se somete a reflujo a la parte superior de la columna 93 de destilación (línea 114) y el resto del condensado se descarga al exterior del sistema (línea 115). La corriente de residuos rica en agua, que es un líquido de fondo de la primera columna 91 de retirada de acetaldehído, un refinado rico en yoduro de metilo (línea 108) obtenido en la columna 92 de extracción y la corriente de residuos rica en agua, que es un líquido de fondo de la segunda columna 93 de retirada de acetaldehído se reciclan al reactor 1 a través de las líneas 103, 111 y 113, respectivamente, o se reciclan a un área apropiada del proceso y se reutilizan. Por ejemplo, el refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna 92 de extracción, puede reciclarse a la columna 91 de destilación a través de la línea 110. El líquido de la línea 113 normalmente se descarga al exterior como descarga de agua. Un gas que no se ha condensado en el condensador 91a o 93a (línea 106 o 116) se somete a un tratamiento de absorción en el sistema 8 depurador o se desecha.

La fase acuosa o la fase orgánica suministrada a la columna 91 de destilación a través de la línea 101 puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la fase acuosa o la fase orgánica es similar a la concentración de oxígeno en la fase acuosa o la fase orgánica en el decantador 4, respectivamente.

La fase líquida en la etapa de destilación en la primera columna 91 de retirada de acetaldehído, la fase líquida en la etapa de extracción en la columna 92 de extracción, y la fase líquida en la etapa de destilación en la segunda columna 93 de retirada de acetaldehído pueden satisfacer cada una el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la corriente de residuos rica en agua o yoduro de metilo (línea 103), que es el líquido del fondo de la primera columna 91 de retirada de acetaldehído, la concentración de oxígeno en el refinado (línea 108) rico en yoduro de metilo obtenido por la columna 92 de extracción, la concentración de oxígeno en la corriente de residuos (línea 113) rica en agua, que es el líquido de fondo de la segunda columna de retirada de acetaldehído 93 y la concentración de oxígeno en el extracto (línea 107) obtenido por el tratamiento de extracción en la columna 92 de extracción son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

El condensado (línea 104) sometido a reflujo en la primera columna 91 de retirada de acetaldehído y el condensado (línea 114) sometido a reflujo en la segunda columna 93 de retirada de acetaldehído pueden satisfacer cada uno el anterior (iv). La concentración de oxígeno en cada condensado es similar a las concentraciones de oxígeno en las corrientes de cabeza (líneas 102, 112), respectivamente.

La etapa de destilación en la primera columna 91 de retirada de acetaldehído, la etapa de extracción en la columna 92 de extracción y la etapa de destilación en la segunda columna 93 de retirada de acetaldehído pueden satisfacer cada una el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 102) de la parte superior de la columna de la primera columna 91 de retirada de acetaldehído, la concentración de oxígeno en el gas (línea 106) no condensado en el condensador 91a, La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 112) de la parte superior de la segunda columna 93 de retirada de acetaldehído y la concentración de oxígeno en el gas (línea 116) no condensado en el condensador 93a, son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando cada una de las etapas mencionadas anteriormente satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

El acetaldehído derivado de la corriente de proceso que contiene al menos el agua, el ácido acético (AC), el yoduro de metilo (MeI) y el acetaldehído (AD) también puede separarse y retirarse mediante el uso de destilación extractiva, así como el método descrito anteriormente. Por ejemplo, la fase orgánica y/o la fase acuosa (líquido de carga) obtenidas por la separación de la corriente de proceso se suministran a una columna de destilación (columna de destilación extractiva). Además, se introduce un disolvente de extracción (habitualmente agua) en una zona de concentración (por ejemplo, el espacio desde la parte superior de la columna hasta la posición de suministro del líquido de carga) donde se concentran el yoduro de metilo y el acetaldehído en la columna de destilación. Un líquido (extracto) que cae de la zona de concentración se extrae como una corriente secundaria (corriente de corte lateral). Esta corriente lateral se separa en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa puede destilarse para de esta manera descargar acetaldehído al exterior del sistema. En el caso de que haya presente una cantidad relativamente grande de agua en la columna de destilación, el líquido que se deja caer de la zona de concentración puede retirarse como una corriente lateral sin introducir el disolvente de extracción en la columna de destilación. Por ejemplo, una unidad (bandeja de chimenea) que puede recibir el líquido (extracto) que cae de la zona de concentración se dispone en esta columna de destilación, de tal manera que un líquido (extracto) recibido por esta unidad pueda extraerse como una corriente lateral. La posición de introducción del disolvente de extracción es preferentemente más alta que la posición de suministro del líquido de carga, más preferentemente cerca de la parte superior de la columna. La posición de extracción de la corriente lateral es preferentemente más baja que la posición de introducción del disolvente de extracción y más alta que la posición de suministro del líquido de carga, en la dirección de la altura de la columna. De acuerdo con este método, el acetaldehído puede extraerse con una alta concentración a partir de un concentrado de yoduro de metilo y el acetaldehído usando un disolvente de extracción (habitualmente agua). Además, la región entre el sitio de introducción del disolvente de extracción y el sitio de corte lateral se usa como una zona de extracción. Por lo tanto, el acetaldehído puede extraerse eficientemente con una pequeña cantidad del disolvente de extracción. Por lo tanto, por ejemplo, el número de placas en la columna de destilación puede reducirse drásticamente en comparación con un método de extracción de un extracto por destilación extractiva del fondo de la columna de la columna de destilación (columna de destilación extractiva). Además, también puede reducirse la carga de vapor. Adicionalmente, la relación de yoduro de metilo a acetaldehído (relación MeI/AD) en un extracto de agua puede disminuirse en comparación con un método de combinación de la destilación de retirada de aldehído de la FIGURA 2 con extracción de agua usando una pequeña cantidad de disolvente de extracción. Por lo tanto, El acetaldehído puede retirarse en condiciones que pueden suprimir la pérdida de yoduro de metilo hacia el exterior del sistema. La concentración de acetaldehído en la corriente lateral es mucho más alta que las concentraciones de acetaldehído en el líquido de carga y el líquido del fondo (líquido del fondo de la columna). La relación de acetaldehído a yoduro de metilo en la corriente lateral es mayor que la relación de acetaldehído a yoduro de metilo en el líquido de carga y el líquido de fondo. La fase orgánica (fase de yoduro de metilo) obtenida mediante la separación de la corriente lateral puede reciclarse a esta columna de destilación. En este caso, la posición de reciclado de la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral es preferentemente más baja que la posición de extracción de la corriente lateral y preferentemente más alta que la posición de suministro del líquido de carga, en la dirección de la altura de la columna. Un disolvente miscible con los componentes (por ejemplo, acetato de metilo) que constituyen la fase orgánica obtenida mediante la separación de la corriente de proceso puede introducirse en esta columna de destilación (columna de destilación extractiva). Los ejemplos del disolvente miscible incluyen ácido acético y acetato de etilo. La posición de introducción del disolvente miscible es preferentemente más baja que la posición de extracción de la corriente lateral y preferentemente más alta que la posición de alimentación del líquido de carga, en la dirección de la altura de la

columna. También, la posición de introducción del disolvente miscible es preferentemente más baja que una posición de reciclado en el caso en el que la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recicle a esta columna de destilación. La fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recicla a la columna de destilación, o el disolvente miscible se introduce en la columna de destilación, por lo que puede disminuirse la concentración de acetato de metilo en el extracto retirado como corriente lateral, y puede disminuirse la concentración de acetato de metilo en la fase acuosa obtenida por la separación del extracto. Por tanto, puede suprimirse la contaminación de la fase acuosa con yoduro de metilo.

El número de placas teóricas de la columna de destilación (columna de destilación extractiva) es, por ejemplo, de 1 a 100, preferentemente de 2 a 50, más preferentemente de 3 a 30 y además preferentemente de 5 a 20. El acetaldehído puede separarse y retirarse eficazmente mediante un número de placas menor que 80 a 100 placas en una columna de destilación o una columna de destilación extractiva para su uso en la retirada convencional de acetaldehído. La relación másica entre el caudal del disolvente de extracción y el caudal del líquido de carga (la fase orgánica y/o la fase acuosa obtenida por la separación de la corriente de proceso) (primera/última) puede seleccionarse del intervalo de 0,0001/100 a 100/100 y generalmente es 0,0001/100 a 20/100, preferentemente de 0,001/100 a 10/100, más preferentemente de 0,01/100 a 8/100 y además preferentemente de 0,1/100 a 5/100. La temperatura superior de la columna de destilación (columna de destilación extractiva) es, por ejemplo, de 15 a 120 °C, preferentemente de 20 a 90 °C, más preferentemente de 20 a 80 °C, además preferentemente de 25 a 70 °C. La presión superior de la columna es, del orden de, por ejemplo, 0,1 a 0,5 MPa en términos de presión absoluta. Otras condiciones para la columna de destilación (columna de destilación extractiva) pueden ser las mismas que las de una columna de destilación o una columna de destilación extractiva para su uso en la retirada de acetaldehído convencional.

La FIGURA 3 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído usando la destilación extractiva, de acuerdo con una realización. En este ejemplo, la fase orgánica y/o la fase acuosa (líquido de carga) obtenida por la separación de la corriente de proceso se suministra a una parte media (posición entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna) de una columna 94 de destilación a través de una línea 201 de suministro, mientras que se introduce agua en la misma desde cerca de la parte superior de la columna a través de una línea 202 de modo que se realiza la destilación extractiva en la columna 94 de destilación (columna de destilación extractiva). Una bandeja 200 de chimenea para recibir un líquido (extracto) que se deja caer desde una zona de concentración donde se concentran el yoduro de metilo y el acetaldehído en la columna está dispuesta más alta que la posición de suministro del líquido de carga de la columna 94 de destilación. En esta destilación extractiva, preferentemente la cantidad entera, del líquido de la bandeja 200 de chimenea se extrae, se introduce en un decantador 95 a través de una línea 208 y se separa. La fase acuosa (que contiene acetaldehído) en el decantador 95 se introduce en un enfriador 95a a través de una línea 212 y se enfría de tal manera que el yoduro de metilo disuelto en la fase acuosa se separa en 2 fases y la separación líquido-líquido se lleva a cabo en un decantador 96. La fase acuosa en el decantador 96 se suministra a una columna 97 de destilación (columna de retirada de acetaldehído) a través de una línea 216 y se destila. El vapor en la parte superior de la columna se introduce en un condensador 97a a través de una línea 217 y se condensa. Una parte del condensado (principalmente, acetaldehído y yoduro de metilo) se lleva a reflujo a la parte superior de la columna 97 de destilación y el resto se descarta o se suministra a una columna 98 de destilación (columna de destilación extractiva) a través de una línea 220. Se introduce agua en la misma desde cerca de la parte superior de la columna 98 de destilación a través de una línea 222, seguido de destilación extractiva. El vapor en la parte superior de la columna se introduce en un condensador 98a a través de una línea 223 y se condensa. Una parte del condensado (principalmente, yoduro de metilo) se calienta a reflujo a la parte superior de la columna y el resto se recicla al sistema de reacción a través de una línea 226, pero puede descargarse al exterior del sistema. Preferentemente la cantidad entera, de la fase orgánica (fase de yoduro de metilo) en el decantador 95 se recicla por debajo de la posición de la bandeja 200 de chimenea de la columna 94 de destilación a través de las líneas 209 y 210. Una porción de la fase acuosa del decantador 95 y la fase orgánica del decantador 96 se reciclan a la columna 94 de destilación a través de las líneas 213 y 210 y las líneas 214 y 210, respectivamente, pero pueden no reciclarse. Una parte de la fase acuosa del decantador 95 puede utilizarse como disolvente de extracción (agua) en la columna 94 de destilación. Una parte de la fase acuosa del decantador 96 puede reciclarse a la columna 94 de destilación a través de la línea 210. En algunos casos (por ejemplo, el caso en el que el acetato de metilo está contenido en el líquido de carga), puede cargarse un disolvente (ácido acético, acetato de etilo) miscible con los componentes (por ejemplo, acetato de metilo) que constituyen la fase orgánica obtenida mediante la separación de la corriente de proceso en la columna 94 de destilación a través de una línea 215 para mejorar de esta manera la eficacia de la destilación. La posición de suministro del disolvente miscible a la columna 94 de destilación es más alta que la porción de suministro del líquido de carga (unión de la línea 201) y más baja que la unión de la línea 210 de reciclaje. Un líquido de fondo de la columna 94 de destilación se recicla al sistema de reacción. Un vapor en la parte superior de la columna 94 de destilación se introduce en un condensador 94a a través de una línea 203 y se condensa. El condensado se separa en un decantador 99. La fase orgánica se somete a reflujo a la parte superior de la columna 94 de destilación a través de una línea 206, mientras que la fase acuosa se introduce en el decantador 95 a través de un conducto 207. Un líquido de fondo (el agua es un componente principal) de la columna 97 de destilación y un líquido de fondo (agua que contiene una pequeña cantidad de acetaldehído) de la columna 98 de destilación (columna de destilación extractiva) se descargan al exterior del sistema a través de las líneas 218 y 224, respectivamente, o se recicla al sistema de reacción. Un gas que no se ha condensado en el condensador 94a, 97a o 98a (línea 211, 221 o 227) se somete a un tratamiento de absorción en el sistema 8 depurador o se descarta.

La FIGURA 4 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído usando la destilación extractiva, de acuerdo con otra realización. En este ejemplo, un condensado de vapor de la parte superior de la columna de la columna 94 de destilación se introduce en un tanque 100 de retención y la cantidad total del mismo se somete a reflujo a la parte superior de la columna de la columna 94 de destilación a través de la línea 206. Los otros puntos son los mismos que en el ejemplo de la FIGURA 3.

La FIGURA 5 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de separación y retirada de acetaldehído usando la destilación extractiva, de acuerdo con aún otra realización. En este ejemplo, se extrae la cantidad entera de un líquido de la bandeja 200 de chimenea, se introduce directamente en el enfriador 95a a través de la línea 208 sin el medio del decantador 95, se enfría y se suministra al decantador 96. Los otros puntos son los mismos que en el ejemplo de la FIGURA 4.

La fase acuosa o la fase orgánica suministrada a la columna 94 de destilación a través de la línea 201 puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la fase acuosa o la fase orgánica es similar a la concentración de oxígeno en la fase acuosa o la fase orgánica en el decantador 4, respectivamente.

La fase líquida en la etapa de destilación en la columna 94 de destilación, la fase líquida en la etapa de destilación en la columna 97 de destilación y la fase líquida en la etapa de destilación en la columna 98 de destilación pueden satisfacer cada una el anterior (iv). La concentración de oxígeno en el líquido de fondo (línea 218) de la columna 97 de destilación, la concentración de oxígeno en el líquido de fondo (línea 224) de la columna 98 de destilación, la concentración de oxígeno en el condensado (línea 205) condensado en el condensador 94a, las concentraciones de oxígeno en la fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 99, la concentración de oxígeno en la fase orgánica (línea 206) sometida a reflujo a la columna 94 de destilación, la concentración de oxígeno en la fase acuosa (línea 207) suministrada al decantador 95, las concentraciones de oxígeno en la fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 95, la concentración de oxígeno en la fase acuosa (línea 212) suministrada al condensador 95a, las concentraciones de oxígeno en la fase acuosa y la fase orgánica en el decantador 96, la concentración de oxígeno en la fase acuosa suministrada a la columna 97 de destilación, la concentración de oxígeno en la fase líquida (línea 219) condensada en el condensador 97a y sometida a reflujo a la columna 97 de destilación, la concentración de oxígeno en la fase líquida (línea 220) suministrada a la columna 98 de destilación, la concentración de oxígeno en la fase líquida (línea 225) condensada en el condensador 98a y sometida a reflujo a la columna 98 de destilación, las concentraciones de oxígeno en las fases líquidas (líneas 209, 213 y 214) que pueden reciclarse a la columna 94 de destilación, la concentración de oxígeno en el líquido de fondo (línea 204) de la columna 94 de destilación, la concentración de oxígeno en el líquido de fondo (línea 218) de la columna 97 de destilación, y la concentración de oxígeno en el líquido de fondo (línea 224) de la columna 98 de destilación son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

La fase gaseosa en la etapa de destilación en la columna 94 de destilación, la etapa de destilación en la columna 97 de destilación y la etapa de destilación en la columna 98 de destilación pueden satisfacer cada una el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 203) de la parte superior de la columna de la columna 94 de destilación, la concentración de oxígeno en el gas (línea 211) no condensado en el condensador 94a, la concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 217) de la parte superior de la columna de la columna 97 de destilación, la concentración de oxígeno en el gas (línea 221) no condensado en el condensador 97a, la concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 223) de la parte superior de la columna de la columna 98 de destilación y la concentración de oxígeno en el gas (línea 227) no condensado en el condensador 98a, son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando cada una de las etapas mencionadas anteriormente satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

Además, la fase orgánica y/o la fase acuosa separada por el decantador 4 puede introducirse en una etapa de separación de alcanos (no mostrada). En la etapa de separación de alcanos, los alcanos contenidos en la fase orgánica y/o la fase acuosa se separan y se retiran mediante un método conocido tales como destilación. Por ejemplo, la fase orgánica se suministra a una columna de destilación (columna de retirada de alcanos) para realizar la etapa de separación de alcanos y se destila, y se separa en una corriente de cabeza desde la parte superior de la columna o

una parte superior de la columna de retirada de alcanos y una corriente de porción de fondo. Una parte de la corriente de porción de fondo que contiene alcanos se calienta y se recicla a la columna de retirada de alcanos y el resto se suministra a una unidad de incineración para su incineración. Por otro lado, la corriente de cabeza, que contiene acetaldehído y yoduro de metilo, se enfría y se condensa por el condensador y se almacena en un tanque como un condensado. Una parte del condensado se somete a reflujo a la columna de retirada de alcanos y el resto del condensado se recicla al reactor.

La fase acuosa o la fase orgánica suministrada a la columna de retirada de alcanos puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la fase acuosa o la fase orgánica es similar a la concentración de oxígeno en la fase acuosa o la fase orgánica en el decantador 4, respectivamente.

La fase líquida en la etapa de separación de alcanos puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en el líquido de fondo de la columna de retirada de alcanos, la concentración de oxígeno en la fase líquida sometida a reflujo y condensada por el condensador de la corriente de cabeza de la columna de retirada de alcanos y la concentración de oxígeno en el líquido de fondo de la columna de retirada de alcanos son cada una, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

La fase gaseosa en la etapa de separación de alcanos puede satisfacer el anterior (iii). La corriente de cabeza de la columna de retirada de alcanos y el gas no condensado en el condensador para enfriar la corriente de cabeza son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando la etapa de separación de alcanos satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

En la FIGURA 1 descrita anteriormente, el gas generado en el condensador 3a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetílico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se suministra al sistema 8 depurador desde el condensador 3a a través de las líneas 32 y 15. Por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetílico, metanol, El acetaldehído y el ácido fórmico en el gas que ha entrado en el sistema 8 depurador se absorben en un disolvente absorbente en el sistema 8 depurador. El yoduro de hidrógeno genera yoduro de metilo a través de la reacción con metanol o acetato de metilo en el disolvente absorbente. Después, una porción líquida que contiene componentes útiles tales como el yoduro de metilo se recicla al reactor 1 desde el sistema 8 depurador a través de las líneas 48 y 23 de reciclado y se reutiliza.

El líquido de fondo extraído de la parte inferior de la columna de la columna 3 de destilación contiene una mayor cantidad de componentes que tienen un punto de ebullición más alto (extremos pesados) que el del ácido acético en comparación con la corriente de cabeza y la corriente lateral de la columna 3 de destilación y contiene, por ejemplo, ácido propiónico, y el catalizador y co-catalizador mencionados anteriormente arrastrados en gotitas. Este líquido de fondo también contiene, por ejemplo, ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y agua. En la presente realización, una porción de dicho líquido de fondo se introduce continuamente en el evaporador 2 a través de las líneas 25 y 26 y se recicla, y otra porción del líquido de fondo se introduce continuamente en el reactor 1 a través de las líneas 25 y 23 y se recicla.

La primera corriente de ácido acético extraída continuamente como una corriente lateral de la columna 3 de destilación está más enriquecida con ácido acético que la corriente de vapor introducida continuamente en la columna 3 de destilación. Específicamente, la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la corriente de vapor. La concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 90 al 99,9 por ciento en masa, preferentemente del 93 al 99 por ciento en masa. También, la primera corriente de ácido acético puede contener, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, éter dimetílico, metanol, acetaldehído, ácido fórmico y ácido propiónico. La posición de conexión de la línea 27 a la columna 3 de destilación puede ser, como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 21 a la columna 3 de destilación en la dirección de la altura de la columna 3 de destilación, pero puede ser más baja que la posición de conexión de la línea 21 a la columna 3 de destilación o puede ser la misma que la posición de conexión de la línea 21 a la columna 3 de destilación. La

primera corriente de ácido acético de la columna 3 de destilación se introduce continuamente a un caudal predeterminado a la siguiente columna 5 de destilación a través de la línea 27. La primera corriente de ácido acético extraída como corriente lateral de la columna 3 de destilación y el líquido del fondo de la columna de la columna 3 de destilación o el condensado del vapor en la parte del fondo de la columna de la columna 3 de destilación puede usarse tal cual como producto de ácido acético o puede introducirse directamente en la columna 6 de destilación sin pasar por la columna 5 de destilación. Una parte de la primera corriente de ácido acético también puede devolverse a la columna 3 de destilación (no mostrada).

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

La solución acuosa de hidróxido de potasio que se suministra o se añade a la primera corriente de ácido acético puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la solución acuosa de hidróxido de potasio es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

La columna 5 de destilación es una unidad para realizar la segunda etapa de destilación y sirve como la denominada columna de deshidratación en la presente realización. La segunda etapa de destilación es una etapa para purificar adicionalmente el ácido acético mediante el tratamiento de destilación de la primera corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna 5 de destilación. La columna 5 de destilación consiste en, por ejemplo, una columna de rectificación tales como una columna de placa o una columna empaquetada. En el caso de adoptar una columna de placas como columna 5 de destilación, el número de placas teóricas de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50 y la relación de reflujo es, por ejemplo, de 0,1 a 3000 de acuerdo con el número de placas teóricas. En el interior de la columna de destilación 5 en la segunda etapa de destilación, la presión superior de la columna se establece en, por ejemplo, de 10 a 500 kPaG y preferentemente de 150 a 250 kPaG y la presión del fondo de la columna es más alta que la presión superior de la columna y se establece en, por ejemplo, 130 a 310 kPaG y preferentemente 160 a 290 kPaG. En el interior de la columna de destilación 5 en la segunda etapa de destilación, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y menor que el punto de ebullición del ácido acético a la presión superior de la columna establecida y se establece de 130 a 175 °C y la temperatura del fondo de la columna es, por ejemplo, una temperatura del punto de ebullición del ácido acético o superior a la presión de fondo de la columna establecida y se establece de 150 a 185 °C.

Un vapor como una corriente de cabeza se extrae continuamente a la línea 33 desde la parte superior de la columna 5 de destilación. Se extrae continuamente un líquido de fondo a la línea 34 desde la parte inferior de la columna 5 de destilación. 5b denota un calderín. Puede retirarse continuamente una corriente lateral (líquido o gas) a la línea 34 desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna 5 de destilación.

El vapor extraído de la parte superior de la columna de la columna 5 de destilación contiene una mayor cantidad de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (extremos ligeros) que el del ácido acético en comparación con el líquido del fondo de la columna 5 de destilación y contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetílico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico. Un vapor tal se introduce continuamente en el condensador 5a a través de la línea 33.

El condensador 5a separa el vapor de la columna 5 de destilación en un condensado y un gas mediante enfriamiento y condensación parcial. El condensado contiene, por ejemplo, agua y ácido acético. Una porción del condensado se somete a reflujo continuamente a la columna 5 de destilación desde el condensador 5a a través de la línea 35. Otra porción del condensado se introduce continuamente en el reactor 1 desde el condensador 5a a través de las líneas 35, 36 y 23 y se recicla. El gas generado en el condensador 5a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetílico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se suministra al sistema 8 depurador desde el condensador 5a a través de las líneas 37 y 15. El yoduro de hidrógeno en el gas que ha entrado en el sistema 8 depurador se absorbe en un disolvente absorbente en el sistema 8 depurador. El yoduro de metilo se genera mediante la reacción del yoduro de hidrógeno con metanol o acetato de metilo en el disolvente absorbente. Después, una porción líquida que contiene componentes útiles tales como el yoduro de metilo se recicla al reactor 1 desde el sistema 8 depurador a través de las líneas 48 y 23 de reciclado y se reutiliza.

La fase gaseosa en la etapa de deshidratación usando la columna 5 de destilación puede satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 33) de la parte superior de la columna de la columna 5 de destilación y la concentración de oxígeno en el gas (línea 45) no condensado en el condensador 6a son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando la fase gaseosa en la etapa de deshidratación satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

El líquido de fondo (o corriente lateral) extraído de la parte inferior de la columna 5 de destilación contiene más de un componente que tiene un punto de ebullición más alto (extremos pesados) que el del ácido acético que la corriente de cabeza de la columna 5 de destilación. Estos extremos pesados incluyen, por ejemplo, ácido propiónico, acetato de potasio (cuando se ha suministrado hidróxido de potasio a la línea 27) y el catalizador y el cocatalizador anteriormente mencionados arrastrados en gotitas. Este líquido de fondo también puede contener ácido acético. Dicho líquido de fondo se introduce continuamente en la siguiente columna 6 de destilación como una segunda corriente de ácido acético a través de la línea 34.

La segunda corriente de ácido acético (líquido de fondo de la columna de destilación 5, línea 34) puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

En la columna 5 de destilación, puede añadirse metanol a uno o una pluralidad de lugares en la columna 5 de destilación para convertir el yoduro de hidrógeno contenido en la primera corriente de ácido acético en yoduro de metilo y retirarlo como corriente de cabeza de la línea 33 (no mostrada).

En la presente invención, se prefiere que la etapa de destilación que usa la columna 5 de destilación (columna de deshidratación) deba satisfacer la condición de funcionamiento (ii) que implica una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C. En este caso, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es preferentemente 2 kPa o menos, más preferentemente 1 kPa o menos y además preferentemente 0,5 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es preferentemente 5 kPa o menos, más preferentemente 2 kPa o menos y además preferentemente 1 kPa o menos (por ejemplo, 0,5 kPa o menos). El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La temperatura de funcionamiento es preferentemente 120 °C o más y más preferentemente 130 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 170 °C, preferentemente 165 °C, más preferentemente 160 °C y además preferentemente 155 °C.

En el caso de que la etapa de destilación que usa la columna 5 de destilación (columna de deshidratación) satisfaga la condición de funcionamiento (ii), el líquido de carga a la columna 5 de destilación puede tener una concentración de ácido acético del 30 por ciento en masa o más (por ejemplo, del 30 al 99,999 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de 5 ppm en masa o más (por ejemplo, de 5 a 10000 ppm en masa). También, el líquido de carga a la columna 5 de destilación tiene una concentración de ácido acético de preferentemente el 80 al 99,9 por ciento en masa (por ejemplo, del 90 al 99,9 por ciento en masa, en particular, del 93 al 99 por ciento en masa), una concentración de yoduro de metilo de preferentemente el 0,01 al 16 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,1 al 8 por ciento en masa, en particular, del 0,2 al 5 por ciento en masa), una concentración de agua de preferentemente el 0,05 al 18 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,1 al 8 por ciento en masa, en particular, del 0,2 al 5 por ciento en masa), una concentración de acetato de metilo de preferentemente el 0,01 al 16 por ciento en masa (por ejemplo, del 0,1 al 8 por ciento en masa, en particular, del 0,2 al 5 por ciento en masa) y una concentración de ácido fórmico de preferentemente 5 a 10000 ppm en masa (por ejemplo, de 10 a 1000 ppm en masa, más preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, además preferentemente de 15 a 200 ppm en masa y en particular preferentemente de 20 a 100 ppm en masa). La etapa de destilación que usa la columna 5 de destilación satisface la condición de funcionamiento (ii), con lo que se suprime la formación de ácido fórmico en la columna 5 de destilación. Además, cuando se suministra un líquido que contiene ácido fórmico a la columna 5 de destilación, el ácido fórmico se

descompone eficientemente.

La segunda corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético que se introduce continuamente en la columna 5 de destilación. Específicamente, la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,1 al 99,99 por ciento en masa siempre que sea mayor que la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético. También, la segunda corriente de ácido acético puede contener, como se ha descrito anteriormente, además del ácido acético, por ejemplo, ácido propiónico y yoduro de hidrógeno. En la presente realización, en el caso de extraer una corriente lateral, la posición de extracción de la corriente lateral de la columna 5 de destilación es más baja que la posición de introducción de la primera corriente de ácido acético a la columna 5 de destilación en la dirección de la altura de la columna 5 de destilación.

A la segunda corriente de ácido acético que fluye a través de la línea 34, puede suministrarse o añadirse hidróxido de potasio a través de la línea 56 (línea de introducción de hidróxido de potasio). El hidróxido de potasio puede suministrarse o añadirse, por ejemplo, como una solución tal como una solución acuosa. El yoduro de hidrógeno en la segunda corriente de ácido acético puede disminuirse mediante el suministro o la adición de hidróxido de potasio a la segunda corriente de ácido acético. Específicamente, el yoduro de hidrógeno reacciona con el hidróxido de potasio para formar yoduro de potasio y agua. Esto puede reducir la corrosión de un aparato tal como una columna de destilación atribuible al yoduro de hidrógeno. La concentración de oxígeno en la segunda corriente de ácido acético después de suministrar o añadir hidróxido de potasio mediante la línea de introducción de hidróxido de potasio es la misma que en la segunda corriente de ácido acético (líquido de fondo de la columna 5 de destilación).

La columna 6 de destilación es una unidad para realizar la tercera etapa de destilación y sirve como la denominada columna de extremos pesados en la presente realización. La tercera etapa de destilación es una etapa para purificar adicionalmente el ácido acético mediante el tratamiento de purificación de la segunda corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna 6 de destilación. La columna 6 de destilación consiste en, por ejemplo, una columna de rectificación tales como una columna de placa o una columna empaquetada. En el caso de adoptar una columna de placas como columna 6 de destilación, el número de placas teóricas de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50 y la relación de reflujo es, por ejemplo, de 0,2 a 3000 de acuerdo con el número de placas teóricas. En el interior de la columna de destilación 6 en la tercera etapa de destilación, la presión superior de la columna se establece en, por ejemplo, de -100 a 150 kPaG y la presión del fondo de la columna es mayor que la presión superior de la columna y está ajustada a, por ejemplo, de -90 a 180 kPaG. En el interior de la columna de destilación 6 en la tercera etapa de destilación, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y menor que el punto de ebullición del ácido acético a la presión superior de la columna establecida y se establece de 50 a 150 °C y la temperatura del fondo de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del ácido acético a la presión de fondo de la columna establecida y se establece de 70 a 160 °C.

Un vapor como una corriente de cabeza se extrae continuamente a la línea 38 desde la parte superior de la columna 6 de destilación. Se extrae continuamente un líquido de fondo a la línea 39 desde la parte inferior de la columna 6 de destilación. 6b denota un calderín. Una corriente lateral (líquido o gas) se extrae continuamente a la línea 46 desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna 6 de destilación. La posición de conexión de la línea 46 a la columna 6 de destilación puede ser, como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 34 a la columna 6 de destilación en la dirección de la altura de la columna 6 de destilación, pero puede ser más baja que la posición de conexión de la línea 34 a la columna 6 de destilación o puede ser la misma que la posición de conexión de la línea 34 a la columna 6 de destilación.

El vapor extraído de la parte superior de la columna de la columna 6 de destilación contiene una mayor cantidad de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (extremos ligeros) que el del ácido acético en comparación con el líquido del fondo de la columna 6 de destilación y contiene, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, éter dimetilico, metanol y ácido fórmico. Un vapor tal se introduce continuamente en el condensador 6a a través de la línea 38.

El condensador 6a separa el vapor de la columna 6 de destilación en un condensado y un gas mediante enfriamiento y condensación parcial. El condensado contiene, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, éter dimetilico, metanol y ácido fórmico. Al menos una porción del condensado se somete a reflujo continuamente a la columna 6 de destilación desde el condensador 6a a través de la línea 40. Una porción (destilado) del condensado puede reciclarse a la primera corriente de ácido acético en la línea 27 antes de la introducción a la columna 5 de destilación desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 41 y 42. Junto con esto o en lugar de esto, una porción (destilado) del condensado puede reciclarse a la corriente de vapor en la línea 21 antes de la introducción a la columna 3 de destilación desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 41 y 43. También, una porción (destilado) del condensado puede reciclarse al reactor 1 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 44 y 23. Adicionalmente, como se ha mencionado anteriormente, una porción del destilado del condensador 6a puede suministrarse al sistema 8 depurador y usarse como un disolvente absorbente en este sistema. En el sistema 8 depurador, un gas después de la absorción de una porción útil se descarga al exterior del aparato. Después, una porción líquida que contiene los componentes útiles se introduce o se recicla al reactor 1 desde el

sistema 8 depurador a través de las líneas 48 y 23 de reciclaje y se reutiliza. Además, una porción del destilado del condensador 6a puede introducirse en diversas bombas (no mostradas) que funcionan en el aparato, a través de líneas (no se muestran) y se usan como soluciones de sellado en estas bombas. Además, una porción del destilado del condensador 6a puede retirarse de manera constante hacia el exterior del aparato a través de una línea de extracción fijada a la línea 40, o puede retirarse de manera no constante hacia el exterior del aparato cuando sea necesario. En el caso de que una porción (destilado) del condensado se retire del sistema de tratamiento de destilación en la columna 6 de destilación, la cantidad del destilado (cantidad de destilado) es, por ejemplo, del 0,01 al 30 por ciento en masa, preferentemente del 0,1 al 10 por ciento en masa, más preferentemente del 0,3 al 5 por ciento en masa, más preferentemente del 0,5 al 3 por ciento en masa, del condensado generado en el condensador 6a. Por otro lado, el gas generado en el condensador 6a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, éter dimetílico, metanol, acetaldehído y ácido fórmico y se suministra al sistema 8 depurador desde el condensador 6a a través de las líneas 45 y 15.

La fase gaseosa en la etapa de retirada de extremos pesados usando la columna 6 de destilación puede satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza (línea 38) de la parte superior de la columna de la columna 6 de destilación es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando la fase gaseosa en la etapa de retirada de extremos pesados satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

El líquido de fondo extraído de la parte inferior de la columna de la columna 6 de destilación a través de la línea 39 contiene una mayor cantidad de componentes que tienen un punto de ebullición más alto (extremos pesados) que el del ácido acético en comparación con la corriente de cabeza de la columna 6 de destilación y contiene, por ejemplo, ácido propiónico, anhídrido acético y acetato de potasio (en el caso de suministrar hidróxido de potasio a la línea 34). También, el líquido de fondo extraído de la parte inferior de la columna de la columna 6 de destilación a través de la línea 39 también contiene, por ejemplo, metales de corrosión tales como un metal formado y liberado de la pared interior de un miembro que constituye este aparato de producción de ácido acético y un compuesto de yodo derivado del yodo corrosivo y los metales de corrosión. En la presente realización, un líquido de fondo tal se descarga al exterior del aparato de producción de ácido acético.

El líquido del fondo (línea 39) puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en el líquido del fondo es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

La corriente lateral extraída continuamente a la línea 46 desde la columna 6 de destilación se introduce continuamente como una tercera corriente de ácido acético a la siguiente columna 7 de resina de intercambio iónico. Esta tercera corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la segunda corriente de ácido acético que se introduce continuamente en la columna 6 de destilación. Específicamente, la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,8 al 99,999 por ciento en masa siempre que sea mayor que la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético. En la presente realización, la posición de extracción de la corriente lateral de la columna 6 de destilación es más alta que la posición de introducción de la segunda corriente de ácido acético a la columna 6 de destilación en la dirección de la altura de la columna 6 de destilación. En otra realización, la posición de extracción de la corriente lateral de la columna 6 de destilación es la misma que o más baja que la posición de introducción de la segunda corriente de ácido acético a la columna 6 de destilación en la dirección de la altura de la columna 6 de destilación. Puede usarse un destilador sencillo (evaporador) en lugar de la columna 6 de destilación. También, la columna 6 de destilación puede omitirse siempre que la retirada de impurezas en la columna 5 de destilación se realice adecuadamente.

La tercera corriente de ácido acético (línea 46) puede satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la tercera corriente de ácido acético es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen

(por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

- 5 En la presente invención, se prefiere que la etapa de destilación que usa la columna 6 de destilación (columna de extremos pesados) deba satisfacer la condición de funcionamiento (ii) que implica una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C. En este caso, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es preferentemente 2 kPa o menos, más preferentemente 1 kPa o menos y además preferentemente 0,5 kPa o menos. El límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es preferentemente 5 kPa o menos, más preferentemente 2 kPa o menos y además preferentemente 1 kPa o menos (por ejemplo, 0,5 kPa o menos). El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La temperatura de funcionamiento es preferentemente 120 °C o más y más preferentemente 130 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 165 °C, preferentemente 160 °C, además preferentemente 155 °C.

- En el caso de que la etapa de destilación que usa la columna 6 de destilación (columna de extremos pesados) satisfaga la condición de funcionamiento (ii), el líquido de carga a la columna 6 de destilación tiene una concentración de ácido acético de preferentemente el 99,1 al 99,999 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de preferentemente de 5 a 9000 ppm en masa (por ejemplo, de 10 a 1000 ppm en masa, más preferentemente de 10 a 500 ppm en masa, además preferentemente de 15 a 200 ppm en masa, en particular preferentemente de 20 a 100 ppm en masa). La etapa de destilación que usa la columna 6 de destilación satisface la condición de funcionamiento (ii), con lo que se suprime la formación de ácido fórmico en la columna 6 de destilación. Además, cuando se suministra un líquido que contiene ácido fórmico a la columna 6 de destilación, el ácido fórmico se descompone eficientemente.

- La columna 7 de resina de intercambio iónico es una unidad de purificación para realizar la etapa de retirada por adsorción. Esta etapa de retirada por adsorción es una etapa para purificar adicionalmente el ácido acético mediante la retirada por adsorción de, principalmente, yoduros de alquilo (yoduro de hexilo, yoduro de decilo) contenidos en una cantidad muy pequeña en la tercera corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna 7 de resina de intercambio iónico. En la columna 7 de resina de intercambio iónico, una resina de intercambio iónico que tiene la capacidad de adsorber yoduros de alquilo se empaqueta en la columna para establecer un lecho de resina de intercambio iónico. Los ejemplos de una resina de intercambio iónico tal pueden incluir resinas de intercambio catiónico en las cuales una parte de los protones salientes en un grupo de intercambio tales como un grupo de ácido sulfónico, un grupo carboxilo o un grupo de ácido fosfónico está sustituido con un metal tales como plata o cobre. En la etapa de retirada por adsorción, por ejemplo, la tercera corriente de ácido acético (líquido) fluye a través del interior de la columna 7 de resina de intercambio iónico empaquetada con dicha resina de intercambio iónico, y en el transcurso de este flujo, las impurezas tales como los yoduros de alquilo en la tercera corriente de ácido acético se adsorben en la resina de intercambio iónico y se retiran de la tercera corriente de ácido acético. En la columna 7 de resina de intercambio iónico en la etapa de retirada por adsorción, la temperatura interna es, por ejemplo, de 18 a 100 °C y el caudal de la corriente de ácido acético [el rendimiento de ácido acético por m³ de volumen de resina (m³/h)] es, por ejemplo, de 3 a 15 m³/h·m³ (volumen de resina).

- Una cuarta corriente de ácido acético se lleva continuamente desde una porción del extremo inferior de la columna 7 de resina de intercambio iónico a la línea 47. La concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético. Específicamente, la cuarta corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la tercera corriente de ácido acético que se introduce continuamente en la columna 7 de resina de intercambio iónico. La concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,9 al 99,999 por ciento en masa o más, siempre que sea superior a la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético. En este método de producción, esta cuarta corriente de ácido acético puede retenerse en un tanque de producto (no mostrado).

- La cuarta corriente de ácido acético puede satisfacer el anterior (iv). La cuarta corriente de ácido acético tiene una concentración de oxígeno similar a la concentración de oxígeno en la tercera corriente de ácido acético.

- En este aparato de producción de ácido acético, una denominada columna de producto o columna de acabado que es una columna de destilación puede disponerse como una unidad de purificación para purificar adicionalmente la cuarta corriente de ácido acético de la columna 7 de resina de intercambio iónico. En el caso de que se deseche dicha columna de producto, la columna de producto consiste en, por ejemplo, una columna de rectificación tales como una columna de placa o una columna empaquetada. En el caso de adoptar una columna de placas como la columna de producto, el número de placas teóricas de la misma es, por ejemplo, de 5 a 50 y la relación de reflujo es, por ejemplo, de 0,5 a 3000 de acuerdo con el número de placas teóricas. En el interior de la columna de producto en la etapa de purificación, la presión superior de la columna se establece en, por ejemplo, de -195 a 150 kPaG y la presión del fondo de la columna es mayor que la presión superior de la columna y está ajustada a, por ejemplo, de -190 a 180 kPaG. En el interior de la columna de producto, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y menor que el punto de ebullición del ácido acético a la presión superior de

la columna establecida y se establece de 50 a 150 °C y la temperatura del fondo de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del ácido acético a la presión de fondo de la columna establecida y se establece de 70 a 160 °C. Puede usarse un destilador sencillo (evaporador) en lugar de la columna de producto o la columna de acabado.

5

En el caso de desechar la columna de producto, la totalidad o una porción de la cuarta corriente de ácido acético (líquido) de la columna 7 de resina de intercambio iónico se introduce continuamente en la columna de producto. Un vapor como una corriente de cabeza que contiene una cantidad muy pequeña de extremos ligeros (por ejemplo, yoduro de metilo, agua, acetato de metilo, éter dimetílico, crotonaldehído, acetaldehído y ácido fórmico) se extrae continuamente de la parte superior de la columna de una columna de producto tal. Este vapor se separa en un condensado y un gas en un condensador predeterminado. Una porción del condensado se somete a reflujo continuo a la columna de producto, y otra porción del condensado puede reciclarse al reactor 1 o descartarse al exterior del sistema, o ambos. El gas se suministra al sistema 8 depurador. Un líquido de fondo que contiene una cantidad muy pequeña de extremos pesados se extrae continuamente de la parte del fondo de la columna de producto. Este líquido de fondo se recicla a, por ejemplo, la segunda corriente de ácido acético en la línea 34 antes de la introducción en la columna 6 de destilación. Se extrae continuamente una corriente lateral (líquido) como una quinta corriente de ácido acético desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna de la columna de producto. La posición de retirada de la corriente lateral de la columna de producto es inferior a, por ejemplo, la posición de introducción de la cuarta corriente de ácido acético a la columna de producto en la dirección de la altura de la columna de producto. La quinta corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la cuarta corriente de ácido acético que se introduce continuamente en la columna de producto. Específicamente, la concentración de ácido acético de la quinta corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la quinta corriente de ácido acético es, por ejemplo, del 99,9 al 99,999 por ciento en masa o más, siempre que sea superior a la concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético. Esta quinta corriente de ácido acético se retiene en, por ejemplo, un tanque de producto (no mostrado). La columna 7 de resina de intercambio iónico puede colocarse posteriormente a la columna de producto en lugar de (o además de) su colocación posteriormente a la columna 6 de destilación para tratar la corriente de ácido acético de la columna de producto.

30 La fase gaseosa en la etapa de producto usando la columna de producto puede satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza de la parte superior de la columna de la columna de producto y la concentración de oxígeno en el condensado sometido a reflujo a la columna de producto son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando la fase gaseosa en la etapa de producto satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

45 El gas separado de la corriente de cabeza de la parte superior de la columna de producto puede satisfacer el anterior (iii). La concentración de oxígeno en el gas puede ser, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando el gas satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

60 La quinta corriente de ácido acético y el líquido del fondo pueden satisfacer el anterior (iv). La concentración de oxígeno en la quinta corriente de ácido acético es, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

65

En la presente invención, se prefiere que la etapa de destilación que usa la columna de destilación (columna de

producto) deba satisfacer la condición de funcionamiento (ii) que implica una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C. En este caso, la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es preferentemente 2 kPa o menos, más preferentemente 1 kPa o menos y además preferentemente 0,5 kPa o menos.

- 5 El límite inferior de la presión parcial de hidrógeno (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es preferentemente 5 kPa o menos, más preferentemente 2 kPa o menos y además preferentemente 1 kPa o menos (por ejemplo, 0,5 kPa o menos). El límite inferior de la presión parcial de dióxido de carbono (presión absoluta) es 0 kPa, pero el límite inferior puede establecerse en más de 0,0001 kPa. La temperatura de funcionamiento es preferentemente 120 °C o más y
10 más preferentemente 130 °C o más. El límite superior de la temperatura de funcionamiento es, por ejemplo, 165 °C, preferentemente 160 °C y más preferentemente 155 °C.

- En el caso de que la etapa de destilación que usa la columna de destilación (columna de producto) satisfaga la condición de funcionamiento (ii), el líquido de carga a la columna de destilación (columna de producto) tiene una
15 concentración de ácido acético de preferentemente el 99,8 al 99,999 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de preferentemente de 5 a 2000 ppm en masa (por ejemplo, de 5 a 1000 ppm en masa, preferentemente de 5 a 100 ppm en masa). La etapa de destilación que usa la columna de destilación (columna de producto) satisface la condición de funcionamiento (ii), con lo que se suprime la formación de ácido fórmico en la columna de destilación (columna de producto). Además, cuando se suministra un líquido que contiene ácido fórmico a la columna de
20 destilación (columna de producto), el ácido fórmico se descompone eficientemente.

- En el sistema 8 depurador, los componentes útiles (por ejemplo, yoduro de metilo, agua, acetato de metilo, ácido acético) se separan y recuperan del gas generado por el proceso de producción de ácido acético. Para esta separación y recuperación, en la presente realización, se usa un método húmedo en que se usa un disolvente absorbente para
25 recoger los componentes útiles en el gas. El disolvente absorbente es preferentemente un disolvente absorbente que contiene al menos ácido acético y/o metanol. El disolvente absorbente puede contener acetato de metilo. Por ejemplo, el condensado del vapor de la columna 6 de destilación puede usarse como el disolvente absorbente. La separación y recuperación pueden llevarse a cabo empleando un proceso de adsorción por cambio de presión. Los componentes útiles separados recuperados (tales como el yoduro de metilo) se introducen y se reciclan desde el sistema 8 depurador
30 a través de la línea 48 de reciclaje al reactor 1. El gas después de la recogida de componentes útiles se descarta a través de la línea 49. El tratamiento en el sistema 8 depurador, el reciclaje posterior al reactor 1 y el descarte también son aplicables al gas mencionado anteriormente suministrado desde otros condensadores al sistema 8 depurador. El método de producción de la presente invención incluye preferentemente una etapa de depuración de someter un gas de escape del proceso a un tratamiento absorbente con un disolvente absorbente, que contiene al menos ácido
35 acético, para separar el gas de escape en una corriente rica en monóxido de carbono y una corriente rica en ácido acético.

- El sistema 8 depurador puede incluir, por ejemplo, una etapa de absorción de gases de escape a alta presión en un disolvente absorbente (etapa de absorción de alta presión), una etapa de absorción de gases de escape a baja presión
40 en un disolvente absorbente y una etapa de desorción de los componentes del gas que han sido absorbidos en la etapa de absorción a alta presión y la etapa de absorción a baja presión (etapa de desorción).

- En la etapa de absorción de alta presión, el gas (gas de escape rico en monóxido de carbono y yoduro de metilo) del reactor 1 se depura poniéndolo en contacto con ácido acético como disolvente absorbente en la columna de absorción
45 de alta presión y se separa en una corriente de cabeza rica en monóxido de carbono y un corriente de la porción de fondo rica en yoduro de metilo, acetato de metilo y agua. Una parte de la corriente de cabeza se suministra al evaporador 2 y el resto se suministra a la caldera y se usa como fuente de calor de proceso o se descarga a la atmósfera mediante una chimenea de antorcha o una chimenea de ventilación. El resto de la corriente aérea puede incinerarse o recuperarse. La corriente de la porción inferior se suministra a una columna de desorción.
50

- En la etapa de absorción de baja presión, el gas que no se condensó en el condensador 3a de la etapa de retirada de extremos ligeros y el gas (gas de escape enriquecido con ácido acético, yoduro de metilo y acetato de metilo) del evaporador 2 se fusionan para formar una mezcla, que después se pone en contacto y se lava con ácido acético como
55 disolvente absorbente en una columna de absorción de baja presión, se separa en una corriente de cabeza rica en monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno y una corriente de la parte inferior rica en ácido acético, yoduro de metilo y acetato de metilo. La corriente de cabeza se fusiona con la corriente de cabeza de la columna de absorción de alta presión, se suministra a la caldera como una mezcla de gas y se usa como fuente de calor para el proceso. Una parte de la corriente de la porción inferior se fusiona con una parte de la corriente de la porción inferior de la columna de absorción de alta presión y se suministra al evaporador 2 y el resto de la corriente de la porción inferior se
60 fusiona con la corriente de la porción inferior de la columna de absorción de alta presión y se suministra a la columna de desorción como una corriente de ácido acético mixta.

- En la etapa de desorción, la corriente de ácido acético mixta se destila y se separa en la columna de desorción (columna de separación), y se separa en una corriente de cabeza rica en yoduro de metilo y ácido acético (incluyendo
65 acetato de metilo, acetaldehído) y una corriente de la parte inferior rica en ácido acético, acetato de metilo y agua. Una primera parte de la corriente de la porción inferior se calienta por la unidad de calentamiento y se devuelve a la parte

inferior de la columna de desorción. También, una segunda parte (o el resto) de la corriente de la porción inferior se fusiona y se mezcla con una parte del condensado de la corriente de cabeza de la columna 6 de destilación, y una parte de esta mezcla de líquido se recicla a la parte superior de la columna de absorción de alta presión. El resto de la mezcla líquida también puede reciclarse a la parte superior de la columna de absorción de baja presión. La corriente de cabeza se enfría y se condensa por el condensador. El gas (gas rico en yoduro de metilo y monóxido de carbono y que también contiene dióxido de carbono, metano, acetato de etilo, acetaldehído) también pueden fusionarse con el gas del decantador 4 o el gas de la corriente 17 de vapor del evaporador 2 y enfriarse y condensarse mediante el condensador. El condensado (condensado rico en yoduro de metilo, ácido acético y acetato de metilo, y que contiene agua, acetaldehído) de la corriente de cabeza puede reciclarse al reactor 1.

La fase gaseosa en la etapa de absorción de alta presión, la etapa de absorción a baja presión y la etapa de desorción pueden satisfacer cada una el anterior (iii). La concentración de oxígeno en la corriente de cabeza de la columna de absorción de alta presión, la concentración de oxígeno en la corriente de cabeza de la columna de absorción de baja presión, la concentración de oxígeno en la corriente de cabeza de la columna de desorción y la concentración de oxígeno en el gas no condensado por enfriamiento por el condensador de estas corrientes de cabeza son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 10 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 20 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 30 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 0,1 ppm en volumen) y además preferentemente de 500 ppb en volumen a 500 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 a 100 ppm en volumen). También, cuando la fase gaseosa en cada una de las etapas antes mencionadas satisface el anterior (iii), la concentración de oxígeno es menos del 7 por ciento en volumen (por ejemplo, 1 ppt en volumen al 5 por ciento en volumen), preferentemente menos del 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente de 1 ppb en volumen al 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 10 ppb en volumen al 0,5 por ciento en volumen), además preferentemente de 20 ppb en volumen al 0,3 por ciento en volumen y en particular preferentemente de 50 ppb en volumen al 0,1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 100 ppb en volumen a 200 ppm en volumen).

La etapa de absorción de alta presión, la etapa de absorción a baja presión y la etapa de desorción pueden satisfacer cada una el anterior (iv). Las concentraciones de oxígeno en la corriente de la parte inferior de la columna de absorción de alta presión, la corriente de la parte inferior de la columna de absorción de baja presión, la corriente de la parte inferior de la columna de desorción y el condensado condensado por el condensador de la corriente de cabeza de la columna de desorción son, respectivamente, por ejemplo, el 10 por ciento por volumen o menos (por ejemplo, de 0,1 ppb en volumen al 10 por ciento en volumen), preferentemente de 0,2 ppb en volumen al 3,6 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppb en volumen al 2 por ciento en volumen), más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 1000 ppm en volumen), además preferentemente menos de 700 ppm en volumen (por ejemplo, de 1 ppt en volumen a 500 ppm en volumen) y en particular preferentemente de 10 ppt en volumen a 300 ppm en volumen (por ejemplo, 100 ppt en volumen a 100 ppm en volumen).

En las realizaciones descritas anteriormente, se prefiere que, como se ha mencionado anteriormente, el tiempo de retención en la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) o la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii) debe ser de 1 minuto o más (por ejemplo, 2 minutos o más, preferentemente 3 minutos o más, más preferentemente 5 minutos o más, en particular preferentemente 10 minutos o más). El límite superior del tiempo de retención es, por ejemplo, 2 horas, preferentemente 1 hora.

También, un líquido de proceso que tiene una concentración de ácido fórmico de 10 ppm en masa o más (por ejemplo, de 10 a 10000 ppm en masa, preferentemente de 15 a 1000 ppm en masa, además preferentemente de 20 a 200 ppm en masa) pueden reciclarse a una etapa que satisfaga las condiciones de funcionamiento (v) que implican una presión parcial de hidrógeno de menos de 500 kPa (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 70 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C. Los ejemplos de la etapa que satisface la condición de funcionamiento (v) incluyen la etapa de reacción, la etapa de evaporación y las etapas de destilación (por ejemplo, la etapa de retirada de extremos ligeros y la etapa de deshidratación). La etapa que satisface la condición de funcionamiento (v) incluye la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) y la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii). El líquido del proceso que tiene una concentración de ácido fórmico de 10 ppm en masa o más se recicla a la etapa que satisface la condición de funcionamiento (v) de tal manera que el ácido fórmico contenido en el líquido del proceso se descomponga eficientemente en esta etapa.

Adicionalmente, un líquido de cabeza de la columna de destilación en al menos una etapa de destilación, por ejemplo, la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de deshidratación, la etapa de retirada de extremos pesados o la etapa de producto puede reciclarse a la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) o a la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii). Los ejemplos de la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) y la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii) incluyen la etapa de reacción, la etapa de evaporación, la etapa de retirada de extremos ligeros y la etapa de deshidratación. En este caso, se prefiere que la etapa a la que se recicla el líquido de cabeza de la columna de destilación debería ser la etapa de reacción o debería ser la etapa de evaporación o una etapa de destilación (por ejemplo, la etapa de retirada de extremos ligeros, la etapa de deshidratación o la etapa de retirada de extremos pesados) colocada antes de la etapa de destilación asociada a la columna de destilación.

El líquido de proceso (por ejemplo, el líquido de cabeza (incluyendo la fase acuosa y la fase orgánica separadas en el decantador) de la columna de destilación en la al menos una etapa de destilación) que se reciclará a la etapa que satisfaga la condición de funcionamiento (v) preferentemente tiene una concentración de ácido acético del 5 por ciento en masa o más (por ejemplo, el 10 por ciento en masa o más), más preferentemente el 20 por ciento en masa o más (por ejemplo, el 30 por ciento en masa o más), además preferentemente el 40 por ciento en masa o más (por ejemplo, el 50 por ciento en masa o más), en particular preferentemente el 60 por ciento en masa o más (por ejemplo, el 70 por ciento en masa o más) y en especial preferentemente el 80 por ciento en masa o más (por ejemplo, el 90 por ciento en masa o más). El límite superior de la concentración de ácido acético es preferentemente el 99,999 por ciento en masa y puede ser el 99,99 por ciento en masa o el 99,9 por ciento en masa. El líquido de proceso a reciclar puede ser un líquido de cabeza de la columna de destilación en el cual el líquido de carga tiene una concentración de ácido acético dentro del intervalo anterior.

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, no se pretende que la presente invención quede limitada por estos Ejemplos. "Mel" representa yoduro de metilo, "MA" representa acetato de metilo, "LiI" representa yoduro de litio y "Rh" representa rodio, respectivamente. En el análisis de composición de una porción en fase líquida, se midió una concentración de agua mediante el método de determinación de agua de Karl Fischer; se midió una concentración de ácido fórmico mediante cromatografía líquida; se midió una concentración de rodio mediante análisis ICP (o espectrometría de adsorción atómica); en cuanto a la concentración de yoduro de litio, el Li se midió mediante análisis ICP y el yodo se midió mediante análisis de titulación electrométrica; y las concentraciones de otros componentes se midieron mediante cromatografía de gases. La presión parcial de cada componente gaseoso en una porción de fase gaseosa se calculó a partir de la presión total y se midió la concentración de cada componente gaseoso mediante cromatografía de gases. Las unidades "%" y "ppm" significan "porcentaje en masa" y "ppm en masa", respectivamente.

Ejemplo Comparativo 1

Se cargó un autoclave de circonio de 1000 ml con Mel, MA, agua, LiI, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$) (la concentración de Rh en la tabla es en términos de metal) y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 como composición de introducción inicial. Después del desplazamiento del aire (manteniéndose a la presión atmosférica del aire), H_2 , CO_2 , CO y aire (nitrógeno: oxígeno (relación de volumen) = 80:20) se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H_2 , la presión parcial de CO_2 , la presión parcial de CO y la concentración de O_2 en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 1. La mezcla se mantuvo durante 30 minutos con la temperatura mantenida a 180 °C en un baño de aceite. La presión total inmediatamente después de que la temperatura alcanzara los 180 °C fue de 5,5 MPaG y la presión total después de 8 minutos descendió a 5,3 MPaG. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 55 ppm. La concentración de MA y la concentración de agua disminuyeron al 2,3 % y al 1,6 %, respectivamente. La razón de esto son los resultados globales de lo siguiente: MA reacciona con agua para producir metanol y ácido acético; el metanol producido en equilibrio con CO se somete a carbonilación, por la cual se consumen CO y metanol y se produce ácido acético; una parte del metanol se somete a dimerización, formando de esta manera éter dimetilico y agua. Además, aunque la cantidad de agua disminuye debido a la descomposición de MA, también aumenta con la formación de éter dimetilico y, por lo tanto, el cambio en la concentración fue pequeño. No hubo otros cambios importantes en la composición. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo Comparativo 2

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que Mel, MA, agua, LiI, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$) (La concentración de Rh en la tabla es en términos de metal) y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H_2 , CO_2 , CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H_2 , la presión parcial de CO_2 , la presión parcial de CO y la concentración de O_2 en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 1. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 48 ppm. La concentración de MA y la concentración de agua disminuyeron al 2,3 % y al 1,6 %, respectivamente. Las razones de esto se explican en el Ejemplo Comparativo 1. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo Comparativo 3

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que MeI, MA, agua, Lil, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$) (La concentración de Rh en la tabla es en términos de metal) y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H_2 , CO_2 , CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H_2 , la presión parcial de CO_2 , la presión parcial de CO y la concentración de O_2 en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 1. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 51 ppm. La concentración de MA y la concentración de agua disminuyeron al 2,3 % y al 1,6 %, respectivamente. Las razones de esto se explican en el Ejemplo Comparativo 1. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo Comparativo 4

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que MeI, MA, agua, Lil, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$) (La concentración de Rh en la tabla es en términos de metal) y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H_2 , CO_2 , CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H_2 , la presión parcial de CO_2 , la presión parcial de CO y la concentración de O_2 en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestran en la Tabla 1 y se mantuvieron durante 30 minutos a una temperatura de 150 °C. Después de enfriar, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 51 ppm. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo Comparativo 5

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que MeI, MA, agua, ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H_2 , CO_2 , CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H_2 , la presión parcial de CO_2 , la presión parcial de CO y la concentración de O_2 en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestran en la Tabla 1 y se mantuvieron durante 30 minutos a una temperatura de 110 °C. Después de enfriar, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 47 ppm. Como no se añadió catalizador, no se produjo carbonilación y no hubo ningún cambio fundamental en la composición aparte del ácido fórmico. La concentración de MA disminuyó ligeramente y la concentración de agua apenas cambió. Se cree que la disminución en la concentración de MA es el resultado de que MA reacciona con agua para producir metanol y ácido acético, y una parte del metanol producido se convierte en éter dimetilico y produce agua. No hubo otros cambios importantes en la composición. La presión total inmediatamente después de que la temperatura alcanzó los 110 °C fue de 0,9 MPaG y la presión total a 110 °C cuando terminó el experimento fue la misma, concretamente, 0,9 MPaG. En las condiciones que contienen el catalizador complejo de rodio (Ejemplos Comparativos 1 a 3), debido a que se consume CO en la reacción y algo de H_2 y se produce CO_2 , el resultado neto es una caída de presión de aproximadamente 0,1 a 0,5 MPa, pero cuando el catalizador complejo de rodio está ausente, dado que no se produce gas, se considera que casi no hay caída de presión. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo Comparativo 6

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 5, excepto que MeI, MA, agua, ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H_2 , CO_2 , CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H_2 , la presión parcial de CO_2 , la presión parcial de CO y la concentración de O_2 en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 1. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 42 ppm. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo Comparativo 7

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 5, excepto que MeI, MA, agua,

ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 1. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 45 ppm. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo Comparativo 8

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 5, excepto que Mel, MA, agua, ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 1 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestran en la Tabla 1 y se mantuvieron durante 30 minutos a una temperatura de 100 °C. Después de enfriar, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 48 ppm. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que Mel, MA, agua, Lil, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ([Rh(CO)₂I₂]) (La concentración de Rh en la tabla es en términos de metal) y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 2. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 45 ppm. La concentración de MA y la concentración de agua disminuyeron al 2,2 % y al 1,6 %, respectivamente. Las razones de esto se explican en el Ejemplo Comparativo 1. No hubo otros cambios importantes en la composición. La presión total inmediatamente después de que la temperatura alcanzara los 180 °C fue de 3,9 MPaG y la presión total cuando el experimento acabó descendió a 3,4 MPaG. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que Mel, MA, agua, Lil, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ([Rh(CO)₂I₂]) (La concentración de Rh en la tabla es en términos de metal) y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 2. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 21 ppm. La concentración de MA y la concentración de agua disminuyeron al 2,3 % y al 1,6 %, respectivamente. Las razones de esto se explican en el Ejemplo Comparativo 1. No hubo otros cambios importantes en la composición. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetilico, metanol.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que Mel, MA, agua, Lil, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ([Rh(CO)₂I₂]) (La concentración de Rh en la tabla es en términos de metal) y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 2. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 40 ppm. La concentración de MA y la concentración de agua disminuyeron al

2,3 % y al 1,6 %, respectivamente. Las razones de esto se explican en el Ejemplo Comparativo 1. No hubo otros cambios importantes en la composición. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetílico, metanol.

Ejemplo 4

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la mezcla se mantuvo durante 30 minutos a una temperatura de 188 °C. Después de enfriar, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 37 ppm. La concentración de MA y la concentración de agua disminuyeron al 2,0 % y al 1,4 %, respectivamente. Las razones de esto se explican en el Ejemplo Comparativo 1. No hubo otros cambios importantes en la composición. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetílico, metanol.

Ejemplo de referencia 5

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que MeI, MA, agua, ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestran en la Tabla 2 y se mantuvieron durante 30 minutos a una temperatura de 110 °C. Después de enfriar, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 38 ppm. Como no se añadió catalizador, no se produjo carbonilación y no hubo ningún cambio fundamental en la composición aparte del ácido fórmico. La presión total inmediatamente después de que la temperatura alcanzó los 110 °C fue de 1,0 MPaG y la presión total a 110 °C cuando terminó el experimento fue la misma, concretamente, 1,0 MPaG. En las condiciones que contienen el catalizador complejo de rodio (Ejemplos 1 a 4), debido a que se consume CO en la reacción y algo de H₂ y se produce CO₂, el resultado neto es una caída de presión de aproximadamente 0,5 a 0,7 MPa, pero cuando el catalizador complejo de rodio está ausente, dado que no se produce gas, se considera que casi no hay caída de presión. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetílico, metanol.

Ejemplo de referencia 6

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 5, excepto que MeI, MA, agua, ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 2. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 37 ppm. Como no se añadió catalizador, no se produjo carbonilación y no hubo ningún cambio fundamental en la composición aparte del ácido fórmico. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetílico, metanol.

Ejemplo de referencia 7

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 5, excepto que agua, ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 2. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 35 ppm. Como no se añadió catalizador, no se produjo carbonilación y no hubo ningún cambio fundamental en la composición aparte del ácido fórmico. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, debido a que MA no estaba presente en el Ejemplo de Referencia 7, la suma de dimetiléter y metanol una vez finalizado el experimento fue menos del 0,1 %.

Ejemplo de referencia 8

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 5, excepto que MeI, MA, agua, ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 2. Después de enfriarse, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 21 ppm. Como no se añadió catalizador, no se produjo carbonilación y no hubo ningún cambio fundamental en la composición aparte del ácido fórmico. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, aunque la concentración de ácido acético se denota siendo el equilibrio, también estaban presentes otras trazas de impurezas de alrededor del 0,2 %, principalmente éter dimetílico, metanol.

Ejemplo 9

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 5, excepto que MeI, MA, agua, LiI, yoduro de rodio (en el experimento, un catalizador complejo ([Rh(CO)₂I₂]⁻)) (La concentración de Rh en la tabla está en términos de metal), ácido fórmico y ácido acético en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 se cargaron en el autoclave como una composición de introducción inicial y H₂, CO₂, CO y aire se cargaron en el autoclave de tal manera que la presión parcial de H₂, la presión parcial de CO₂, la presión parcial de CO y la concentración de O₂ en la fase gaseosa fueron respectivamente las presiones parciales (presión absoluta) o el porcentaje en volumen que se muestran en la Tabla 2 y se mantuvieron durante 10 minutos a una temperatura de 145 °C. Después de enfriar, el líquido se muestreó y se sometió a un análisis de composición, del cual se encontró que la concentración de ácido fórmico era de 29 ppm. Los resultados del análisis de la composición al comienzo y al final del experimento se muestran en la tabla a continuación. Además, debido a que la cantidad de MA en el Ejemplo 9 era baja, la suma de dimetiléter y metanol una vez finalizado el experimento fue aproximadamente el 0,1 %.

Las condiciones y resultados de los ejemplos comparativos y los ejemplos se muestran en las Tablas 1 y 2. En las Tablas 1 y 2, "PH₂" representa la presión parcial de hidrógeno, "PCO₂" representa la presión parcial de dióxido de carbono, "PCO" representa la presión parcial de monóxido de carbono y "O₂ en fase gaseosa" representa la concentración de oxígeno en la fase gaseosa. En la tabla, la concentración de ácido acético se denota siendo el "equilibrio", pero en realidad, en algunos casos, impurezas tales como los subproductos descritos en la explicación de la mezcla de reacción estaban presentes en el líquido de muestreo en una cantidad total de 1 ppm a un 1 %.

[Tabla 1]

		Ejemplo Comparativo															
		1		2		3		4		5		6		7		8	
		Tiempo de inicio	Tiempo de finalización	Tiempo de inicio	Tiempo de finalización	Tiempo de inicio	Tiempo de finalización	Tiempo de inicio	Tiempo de finalización	Tiempo de inicio	Tiempo de finalización	Tiempo de inicio	Tiempo de finalización	Tiempo de inicio	Tiempo de finalización	Tiempo de inicio	Tiempo de finalización
	ppm en masa	0	55	0	48	0	51	0	51	52	47	52	42	52	45	52	48
	porcentaje en masa	10.1	9.7	10.0	9.7	9.8	9.7	9.9	9.7	39	37	39	37	39	37	39	37
	porcentaje en masa	3.9	2.3	4.0	2.3	4.1	2.3	3.9	2.0	5.5	5.2	5.5	5.3	5.5	5.3	5.5	5.2
	porcentaje en masa	2.1	1.6	2.0	1.6	2.1	1.6	1.8	1.7	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	porcentaje en masa	15.1	14.9	14.9	14.9	15.0	14.9	15.2	15.0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ppm en masa	501	493	497	493	503	493	507	491	0	0	0	0	0	0	0	0
	porcentaje en masa	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio
	Yoduro de hexilo	0	93	0	93	0	98	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
	kPa (presión absoluta)	412	510	409	510	411	450	410	450	5.5	5.5	5.7	5.5	5	4.9	5.1	4.9
	kPa (presión absoluta)	69	80	69	80	31	40	38	40	23	22	24	22	19	18	18	18
	MPa (presión absoluta)	1.8	1.3	1.8	1.3	1.8	1.3	1.5	1.4	15	15	15	15	15	15	15	15
	porcentaje en volumen	7.7	7.5	6.9	6.8	7.7	7.5	6.9	6.8	7.7	7.5	3.2	3	7.7	7.5	7.7	7.5
	Temperatura °C	180	180	180	180	180	180	150	150	110	110	110	110	110	110	100	100
	Tiempo de retención minutos		30		30		30		30		30		30		30		30
	Concentración de ácido fórmico al final		55		48		51		51		47		42		45		48

(Nota) Las unidades de PCO en los Ejemplos Comparativos 5 a 8 son kPa (presión absoluta).

[Tabla 2]

Tabla 2

	Ejemplo						Ejemplo de Referencia						Ejemplo	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ácido fórmico	0	45	0	21	0	37	52	38	50	37	51	35	21	29
Mel	10,2	9,8	9,8	9,7	9,8	9,7	39	37	5,1	4,9	0	0	4,8	0,8
MA	4,2	2,2	4,1	2,3	4,1	2,3	5,5	5,2	4,9	4,7	0	0	4,9	0,9
Aqua	2,1	1,6	2,0	1,6	1,9	1,6	2,1	2,1	52	52	0,2	0,2	5,1	1,9
Lili	15,1	14,9	14,9	14,9	15,2	14,9	15,1	0	0	0	0	0	0	20
Rh	505	498	493	493	502	493	499	491	0	0	0	0	0	650
Ácido acético	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio
Yoduro de hexilo	0	95	0	93	0	98	0	112	0	0	0	0	0	2
PH2	410	450	11	50	409	440	410	450	5,1	4,9	5,2	4,8	1	0,5
PCO2	31	40	11	20	29	40	29	41	19	18	19	18	11	0,5
PCO (Nota)	1,8	1,3	1,8	1,3	1,8	1,3	1,8	1,1	15	10	10	10	4	0,004
O2 en fase gaseosa	6,9	6,7	3,3	6,7	3,3	3,1	6,9	6,7	3,2	3,3	3,1	3	0,6	1
Temperatura	180	180	180	180	180	180	188	188	110	110	110	110	150	145
Concentración de ácido fórmico al Final	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	10
	45	45	40	21	37	38	37	37	37	37	37	35	21	29

(Nota) Las unidades de PCO en los Ejemplos de Referencia 5 a 8 y el Ejemplo 9 son kPa (presión absoluta).

[Consideración de resultados]

A partir de una comparación del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2, puede verse que incluso cuando la presión parcial de hidrógeno es de 500 kPa o más y la presión parcial de dióxido de carbono es de 70 kPa o más, cuando la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen, la cantidad de ácido fórmico que se produce disminuye. A partir de una comparación del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 3, puede verse que incluso cuando la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es del 7 por ciento en volumen o más, cuando la presión parcial de hidrógeno es menos de 500 kPa y la presión parcial de dióxido de carbono es menos de 70 kPa, la cantidad de ácido fórmico que se produce disminuye. Sin embargo, a partir de una comparación del Ejemplo 1 con los Ejemplos Comparativos 1 a 4, puede verse que al establecer la presión parcial de hidrógeno a menos de 500 kPa, la presión parcial de dióxido de carbono a menos de 70 kPa, la temperatura a más de 150 °C y la concentración de oxígeno en la fase gaseosa a menos del 7 por ciento en volumen, la cantidad de ácido fórmico que se produce disminuye en una cantidad mucho mayor que cuando solo la presión parcial de hidrógeno es menos de 500 kPa y la presión parcial de dióxido de carbono es menos de 70 kPa o cuando solo la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen. Además, a partir de una comparación del Ejemplo Comparativo 3 y el Ejemplo Comparativo 4, puede verse que incluso cuando la temperatura se eleva de 150 °C a 180 °C, cuando la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es del 7 por ciento en volumen o más, la cantidad de ácido fórmico que se produce no puede suprimirse.

A partir de una comparación del Ejemplo Comparativo 5 y el Ejemplo Comparativo 6, puede verse que incluso cuando la presión parcial de hidrógeno es más de 5 kPa y la presión parcial de dióxido de carbono es de 20 kPa o más, cuando la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen, se promueve la descomposición del ácido fórmico. A partir de una comparación del Ejemplo Comparativo 5 y el Ejemplo Comparativo 7, puede verse que incluso cuando la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es del 7 por ciento en volumen o más, cuando la presión parcial de hidrógeno es 5 kPa o menos y la presión parcial de dióxido de carbono es menos de 20 kPa, se promueve la descomposición del ácido fórmico. Sin embargo, a partir de una comparación del Ejemplo 6 con los Ejemplos Comparativos 5 a 8, Puede verse que al establecer la presión parcial de hidrógeno en 5 kPa o menos, la presión parcial de dióxido de carbono a menos de 20 kPa, la temperatura a más de 100 °C y la concentración de oxígeno en la fase gaseosa a menos del 7 por ciento en volumen, la descomposición del ácido fórmico se promueve mucho más que cuando solo la presión parcial de hidrógeno es de 5 kPa o menos y la presión parcial de dióxido de carbono es inferior a 20 kPa o cuando solo la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es inferior al 7 por ciento en volumen. Además, a partir de una comparación del Ejemplo Comparativo 7 y el Ejemplo Comparativo 8, puede verse que incluso cuando la temperatura se eleva de 100 °C a 110 °C, la descomposición del ácido fórmico solo se promueve ligeramente.

A partir de una comparación del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, puede verse que cuando la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es inferior al 7 por ciento en volumen, la formación de ácido fórmico se suprime más cuanto menor es la presión parcial de hidrógeno y la presión parcial de dióxido de carbono. Además, a partir de una comparación del Ejemplo 1 y el Ejemplo 3, puede verse que cuando la presión parcial de hidrógeno es menos de 500 kPa, la presión parcial de dióxido de carbono es menos de 70 kPa y la temperatura es superior a 150 °C, la formación de ácido fórmico se suprime más cuanto menor es la concentración de oxígeno en la fase gaseosa. Además, a partir de una comparación del Ejemplo 1 y el Ejemplo 4, puede verse que cuando la presión parcial de hidrógeno es menos de 500 kPa, la presión parcial de dióxido de carbono es menos de 70 kPa y la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen, la formación de ácido fórmico se suprime más cuanto más alta es la temperatura.

A partir de los Ejemplos de Referencia 5 a 8 y el Ejemplo 9, puede verse que cuando la presión parcial de hidrógeno es 5 kPa o menos, la presión parcial de dióxido de carbono es menos de 20 kPa, la temperatura es más de 100 °C y la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen, incluso si la composición, la presión parcial de hidrógeno, la presión parcial de dióxido de carbono, la temperatura, la concentración de oxígeno en la fase gaseosa o el tiempo de retención es diferente, se promueve la descomposición del ácido fórmico.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, la concentración de ácido fórmico en un producto de ácido acético puede reducirse mediante un enfoque sencillo.

Lista de símbolos de referencia

- 1 reactor
- 2 evaporador
- 3, 5, 6 columna de destilación
- 4 decantador
- 7 columna de resina de intercambio iónico
- 8 sistema depurador
- 9 sistema de separación y retirada de acetaldehído

- 16 línea de suministro de mezcla de reacción
- 17 línea de descarga de corriente de vapor
- 18, 19 línea de reciclaje de corriente de residuos
- 54 línea de introducción de gas que contiene monóxido de carbono
- 5 55, 56 línea de introducción de hidróxido de potasio
- 57 bomba de circulación de catalizador
- 91 columna de destilación (primera columna de retirada de acetaldehído)
- 92 columna de extracción
- 93 columna de destilación (segunda columna de retirada de acetaldehído)
- 10 94 columna de destilación (columna de destilación extractiva)
- 95 decantador
- 96 decantador
- 97 columna de destilación (columna de retirada de acetaldehído)
- 98 columna de destilación (columna de destilación extractiva)
- 15 99 decantador
- 200 bandeja de chimenea

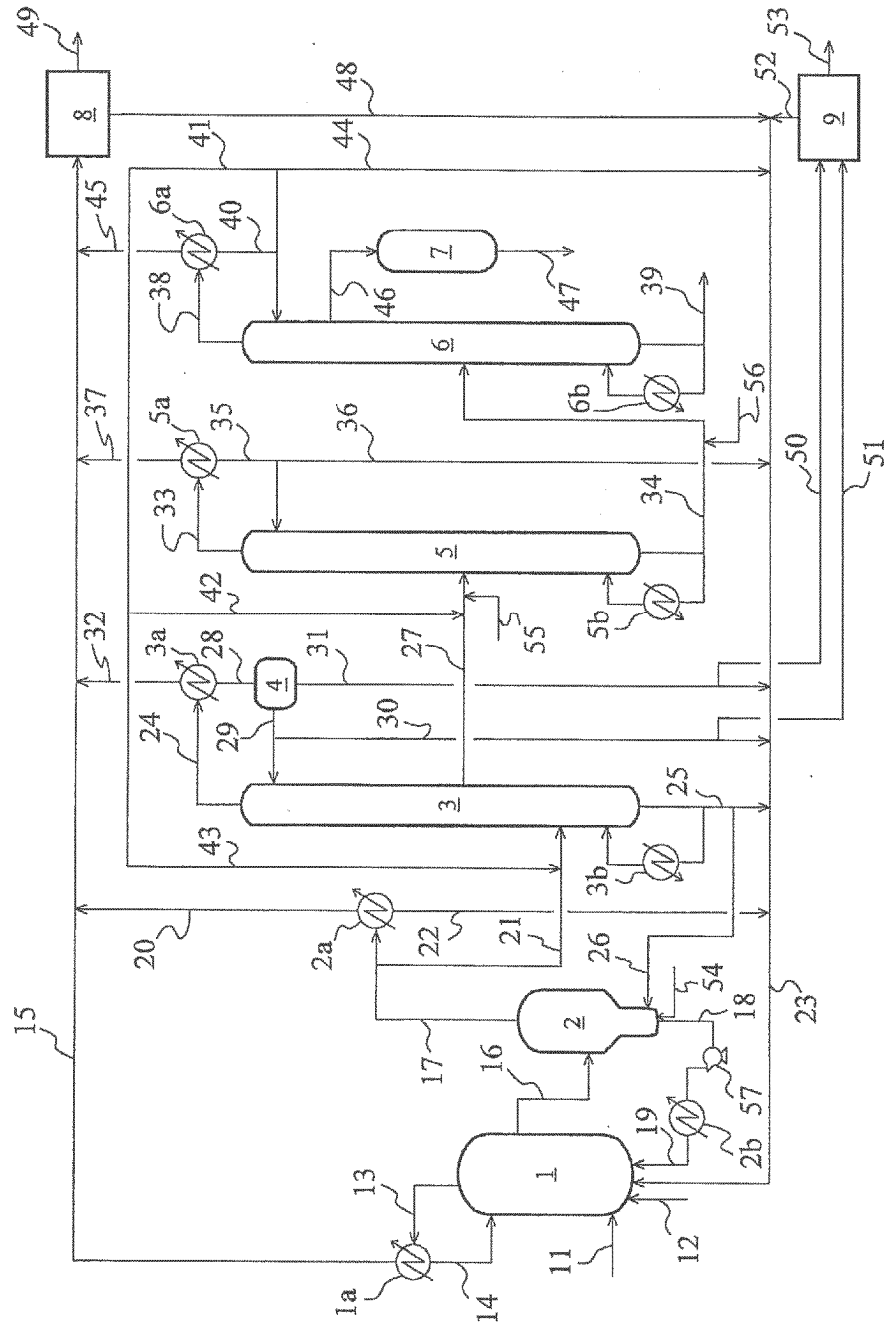
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir ácido acético, que comprende una etapa de reacción de hacer reaccionar metanol y monóxido de carbono en presencia de un catalizador,
- 5 en donde el método comprende al menos una etapa seleccionada de una etapa que satisface la siguiente condición de funcionamiento (i) y una etapa que satisface la siguiente condición de funcionamiento (ii) en un proceso de producción de ácido acético y controlando una concentración de oxígeno en una realización que satisface al menos uno seleccionado de los siguientes (iii) y (iv) para uno o más procesos:
- 10 i) condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de menos de 500 kPa (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 70 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 150 °C;
- 15 ii) condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de 5 kPa o menos (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 20 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C;
- iii) la concentración de oxígeno en una fase gaseosa es menos del 7 por ciento en volumen; y
- iv) la concentración de oxígeno en una fase líquida es menos de 7×10^{-5} g/g.
2. El método para producir ácido acético de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el método tiene una etapa de reacción que satisface la condición de funcionamiento (i).
3. El método para producir ácido acético de acuerdo con la reivindicación 2, en donde una mezcla de reacción líquida en la etapa de reacción tiene una concentración de ácido acético del 50 al 90 por ciento en masa, una concentración de catalizador metálico (en términos de metal) de 200 a 10000 ppm en masa, una concentración de yoduro de metilo del 1 al 20 por ciento en masa, una concentración de yoduro iónico del 1 al 25 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,1 al 15 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,1 al 30 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 102 ppm en masa o menos.
4. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el método tiene una etapa de evaporación o una etapa de destilación que satisface la condición de funcionamiento (ii).
5. El método para producir ácido acético de acuerdo con la reivindicación 4, en donde un líquido de carga a un evaporador en la etapa de evaporación tiene una concentración de ácido acético del 50 al 90 por ciento en masa, una concentración de catalizador metálico (en términos de metal) de 200 a 10000 ppm en masa, una concentración de yoduro de metilo del 1 al 20 por ciento en masa, una concentración de yoduro iónico del 1 al 25 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,1 al 15 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,1 al 30 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 10000 ppm en masa o menos.
6. El método para producir ácido acético de acuerdo con la reivindicación 4, en donde un líquido de carga a una columna de destilación en la etapa de destilación tiene una concentración de ácido acético del 40 al 85 por ciento en masa, una concentración de yoduro de metilo del 2 al 50 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,2 al 20 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,2 al 50 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 5 a 10000 ppm en masa.
7. El método para producir ácido acético de acuerdo con la reivindicación 4, en donde un líquido de carga a una columna de destilación en la etapa de destilación tiene una concentración de ácido acético del 80 al 99,9 por ciento en masa, una concentración de yoduro de metilo del 0,01 al 16 por ciento en masa, una concentración de agua del 0,05 al 18 por ciento en masa, una concentración de acetato de metilo del 0,01 al 16 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 5 a 10000 ppm en masa.
8. El método para producir ácido acético de acuerdo con la reivindicación 4, en donde un líquido de carga a una columna de destilación en la etapa de destilación tiene una concentración de ácido acético del 99,1 al 99,999 por ciento en masa y una concentración de ácido fórmico de 5 a 9000 ppm en masa.
9. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde una relación de oxígeno a monóxido de carbono en la fase gaseosa en (iii) es el 2 por ciento en volumen o menos y/o la relación de oxígeno a monóxido de carbono en la fase líquida en (iv) es el 2 por ciento en volumen o menos.
10. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde en el (iii) y/o el (iv), al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un gas que contiene oxígeno, un compuesto que contiene oxígeno y un agente generador de oxígeno se introducen para que sea la concentración de oxígeno en la fase gaseosa en el (iii) de 1 ppt en volumen o más y/o la concentración de oxígeno en la fase líquida en el (iv) de $0,1 \times 10^{-9}$ g/g o más.
11. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en el (iii) y/o el (iv), la concentración de oxígeno es una concentración de 0,25 moles o menos con respecto a un total de

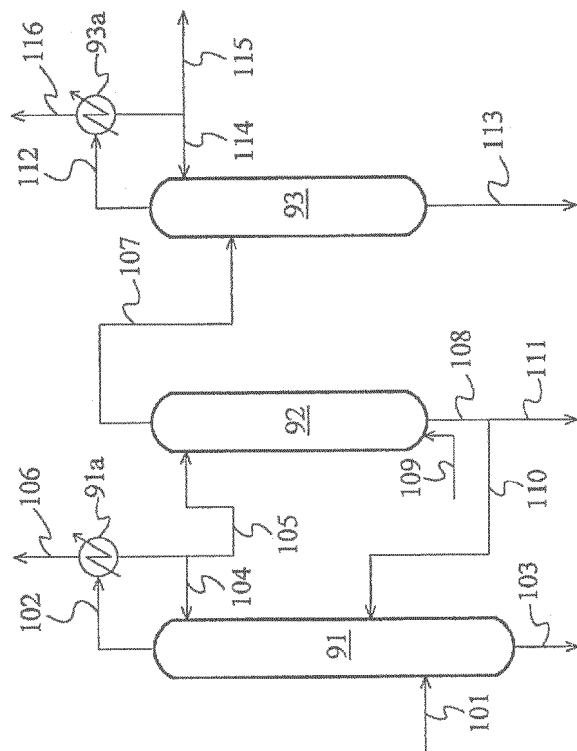
1 mol de yoduro de hidrógeno y yoduro de metilo.

- 5 12. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el proceso de producción de ácido acético tiene una etapa de carbonilación de reacción de metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético, una etapa de evaporación para separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de residuos, y una etapa de retirada de extremos ligeros para separar la corriente de vapor en una corriente de cabeza rica en extremos ligeros y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético sometiendo la corriente de vapor a destilación o, además de estas etapas, comprende además al menos una etapa de entre las siguientes (a) a (d):
- 10 (a) una etapa de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por destilación en una corriente de cabeza rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético;
- 15 (b) una etapa de retirada de extremos pesados de separar la primera o la segunda corrientes de ácido acético por destilación en una corriente de colas rica en extremos pesados y una tercera corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la corriente de ácido acético antes de someterse a destilación;
- 20 (c) una etapa de retirada por adsorción del tratamiento de la primera, la segunda o la tercera corrientes de ácido acético con una resina de intercambio iónico para obtener una cuarta corriente de ácido acético; y
- (d) una etapa de producto de destilar la primera, la segunda, la tercera o la cuarta corrientes de ácido acético para obtener una quinta corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que las corrientes de ácido acético antes de someterlas a destilación.
- 25 13. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde un tiempo de retención en la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) o la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii) es de 1 minuto o más.
- 30 14. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde un líquido de proceso que tiene una concentración de ácido fórmico de 10 ppm en masa o más se recicla a una etapa que satisface las condiciones de funcionamiento que implican una presión parcial de hidrógeno de menos de 500 kPa (presión absoluta), una presión parcial de dióxido de carbono de menos de 70 kPa (presión absoluta) y una temperatura de funcionamiento de más de 100 °C.
- 35 15. El método para producir ácido acético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el proceso de producción de ácido acético tiene al menos una etapa de destilación, y un líquido de cabeza de una columna de destilación en la al menos una etapa de destilación se recicla a la etapa que satisface la condición de funcionamiento (i) y/o a la etapa que satisface la condición de funcionamiento (ii).

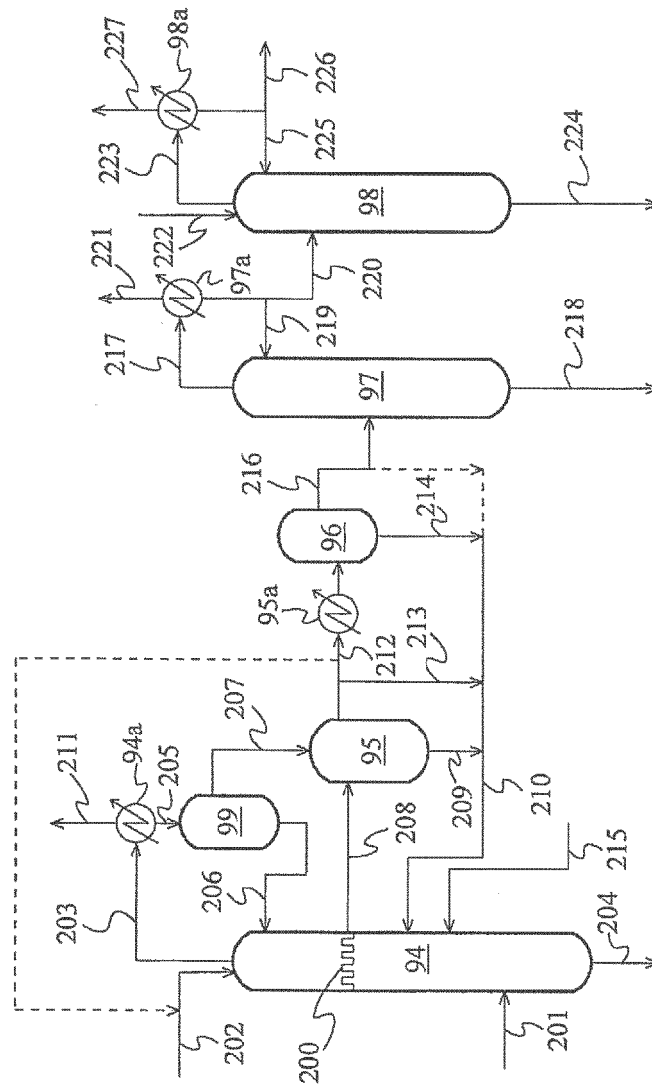
[FIG. 1]



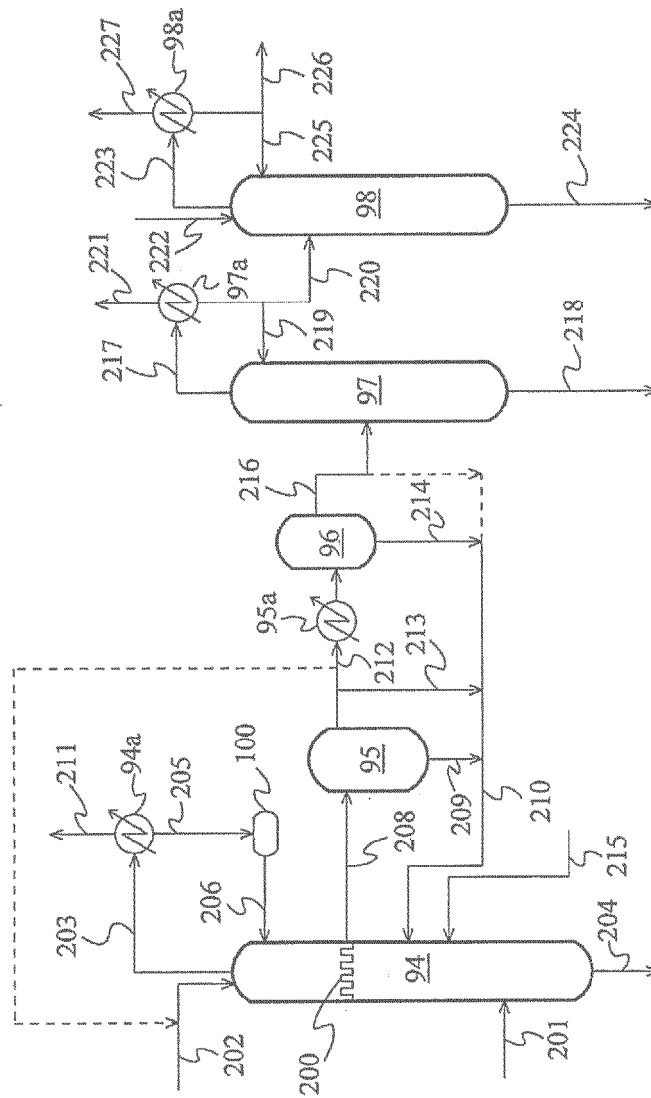
[FIG. 2]



[FIG. 3]



[FIG. 4]



[FIG. 5]

