

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

(21) **PI0620393-0 A2**

(22) Data de Depósito: 22/11/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.*:
C07C 51/12
C07C 53/08

(54) **Título:** PROCESSO DE CARBONILAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 21/12/2005 US 60/751.989

(73) **Titular(es):** BP Chemicals Limited

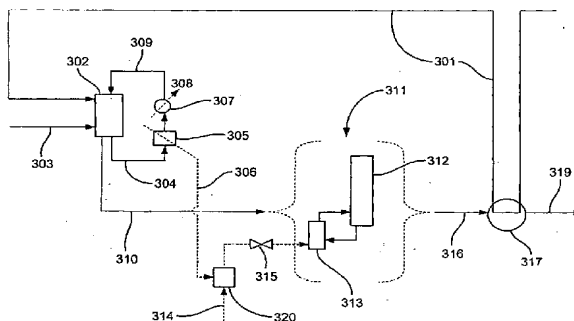
(72) **Inventor(es):** Michael James Muskett, Richard Beavis, Sean Anthony Hennigan

(74) **Procurador(es):** ORLANDO DE SOUZA

(86) **Pedido Internacional:** PCT GB2006004358 de
22/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/071902 de
28/06/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO DE CARBONILAÇÃO. Processo para carbonilação de um álcool e/ou derivado reativo do mesmo, onde uma ou mais correntes de alimentação da zona de reação são alimentadas a uma zona de reação, onde é realizada a carbonilação exotérmica, de modo a produzir uma ou mais correntes de produto. O calor de pelo menos uma porção de uma ou mais correntes de produto é alimentado a primeira corrente de troca de calor, tal como um fornecimento de corrente pressurizado. O processo é caracterizado por aquecimento de uma segunda corrente de troca de calor, possuindo uma temperatura inferior aquela de uma ou mais correntes de produto, sendo transferida para uma corrente de alimentação da zona de reação, de modo que uma ou mais correntes de produto compreendem calor originário da segunda corrente de troca de calor e calor gerado pela reação de carbonilação exotérmica. Assim, o calor originado da segunda corrente de troca de calor pode ser transferido para a primeira corrente de troca de calor, resultando na perda de calor reduzida e maior eficiência de processo.



PROCESSO DE CARBONILAÇÃO

A presente invenção se refere a uma transferência de calor, mais especificamente a um processo para captura e reutilização de calor de classificação baixa, em um
5 processo para carbonilação de um álcool e/ou derivado de reação do mesmo.

A carbonilação de um álcool e/ou um derivado reativo do mesmo para produção de um ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico é conhecida, conforme
10 descrito, por exemplo, nas EP-A-0 144 935, EP-A-0 643.034 e US 6.211.405.

Um processo típico de carbonilação homogeneamente catalisada emprega contato do monóxido de carbono com uma composição de reação de líquido compreendendo um álcool
15 e/ou derivado reativo do mesmo e um catalisador de carbonilação do Grupo VIII (tipicamente ródio e/ou irídio) em uma zona de reação em temperatura e pressão elevadas, opcionalmente na presença de um ou mais co-catalisadores e/ou promotores. O ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido
20 carboxílico são recuperados da composição de reação de líquido por alimentação da composição de reação de líquido a uma zona de separação de destilação, onde uma fração do líquido compreendendo o catalisador de carbonilação é retornada para a zona de reação e uma fração de corrente
25 compreendendo o ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico é alimentada a uma ou mais colunas de destilação para separar reagentes não reagidos e subprodutos do ácido carboxílico desejado e/ou produto de anidrido do ácido carboxílico.

30 Contudo, um problema associado aos processos de

carbonilação é que o calor pode ser perdido das correntes de processo, cuja temperatura é muito baixa para ser pronta e economicamente usada em qualquer lugar, por exemplo, cuja temperatura é insuficiente para ser transferida para um fornecimento de corrente pressurizado. Tais correntes de processo são freqüentemente resfriadas por um fornecimento de água de resfriamento antes de serem enviadas para armazenamento ou dispositivo de transporte, e assim o calor se perde como resíduo, quando oposto ao fato de ser capturado e empregado de forma útil.

Na US 6.114.576, é descrito um processo de carbonilação heterogeneamente catalisada, exotérmica, onde o calor de uma corrente sem o reator é capturado pelas correntes de processo de calor na seção de recuperação de produto do processo. Adicionalmente, a GB 1.261.170 descreve um processo de gerenciamento de calor na produção de uréia, onde o calor liberado pela condensação em uma corrente de reciclo é transferido para uma corrente de reagente.

Contudo, permanece a necessidade de um processo de carbonilação onde o calor que de outra forma é perdido como resíduo, possa ser capturado e empregado de forma útil em qualquer lugar, tanto no mesmo processo de carbonilação, quanto em um processo diferente.

De acordo com a presente invenção, é provido um processo para a carbonilação de um álcool e/ou derivado reativo do mesmo, o processo compreendendo:

(a) alimentação de uma ou mais correntes de alimentação da zona de reação a uma zona de reação, onde pelo menos uma corrente de alimentação da zona de reação

compreende um álcool e/ou derivado reativo do mesmo e pelo menos uma corrente de alimentação da zona de reação compreende monóxido de carbono;

(b) manutenção de temperatura e pressão suficientes na
5 zona de reação para permitir uma reação de carbonilação exotérmica de modo a produzir um ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico;

(c) remoção de uma ou mais correntes de produto compreendendo ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido
10 carboxílico da zona de reação;

(d) transferência do calor contido em pelo menos uma porção de uma ou mais correntes de produto para uma primeira corrente de troca de calor;

caracterizado pelo fato de que o calor é transferido
15 de uma segunda corrente de troca de calor para uma corrente de alimentação da zona de reação (a) antes da corrente de alimentação da zona de reação ser alimentada à zona de reação, onde a temperatura da segunda corrente de troca de calor antes da transferência do calor é inferior aquela de
20 uma ou mais das correntes de produto.

No processo de carbonilação da presente invenção, uma ou mais das correntes de alimentação da zona de reação é alimentada a uma zona de reação, onde ocorre uma reação de carbonilação exotérmica, de modo a produzir uma ou mais
25 correntes de produto. O calor de pelo menos uma parte de uma ou mais correntes de produto é alimentado a uma primeira corrente de troca de calor, tal como um fornecimento de corrente pressurizado e que pode ser empregado de forma útil em qualquer lugar, tal como em
30 outras partes do mesmo processo de carbonilação, ou mesmo

em um processo totalmente diferente. Pelo menos uma das correntes de alimentação da zona de reação é aquecida por uma segunda corrente de troca de calor, possuindo uma temperatura menor que aquela de uma ou mais correntes de produto, e que é tipicamente uma corrente a partir da qual o calor é geralmente perdido como um calor residual. Como uma consequência, uma ou mais correntes de produto compreendem calor que se origina da segunda corrente de troca de calor, em conjunto com o calor gerado pela reação de carbonilação exotérmica, o calor combinado pode ser transferido para a primeira corrente de troca de calor. Assim, o calor original da segunda corrente de troca de calor é transferido para a primeira corrente de troca de calor para uso em qualquer lugar, resultando na perda de calor reduzida e eficiência de processo maior.

A segunda corrente de troca de calor pode ser qualquer corrente que possui uma temperatura superior a da corrente de alimentação da zona de reação a ser aquecida, cuja temperatura é tão baixa para ser empregada de forma útil em qualquer lugar por dispositivo de transferência de calor direto e cujo calor é geralmente perdido do processo como calor residual. A temperatura da segunda corrente de troca de calor, antes da transferência do calor é inferior a de uma ou mais correntes de produto e é preferivelmente inferior a primeira corrente de troca de calor antes de ser aquecida pelo menos por uma parte de uma ou mais das correntes de produto.

A corrente de alimentação da zona de reação que é aquecida pela segunda corrente de troca de calor é qualquer corrente de alimentação que é alimentada à zona de reação e

que possui uma temperatura abaixo daquela da segunda corrente de troca de calor antes da transferência de calor. Correntes de alimentação da zona de reação apropriadas incluem um fornecimento de álcool fresco e/ou derivado reativo do mesmo, um fornecimento fresco de monóxido de carbono ou uma corrente de reciclo. É preferido que a corrente de alimentação da zona de reação que é aquecida pela segunda corrente de troca de calor esteja na fase líquida, uma vez a quantidade de calor absorvido em um dado aumento da temperatura é maior que o calor absorvido por uma corrente gasosa em relação à mesma faixa de temperatura. A quantidade de calor que pode ser absorvida pela corrente de alimentação da zona de reação também está relacionada à sua temperatura antes da transferência de calor, assim, uma corrente de alimentação da zona de reação de temperatura inferior será capaz de absorver uma quantidade maior de calor que uma corrente de alimentação de temperatura mais alta.

A corrente de alimentação da zona de reação após transferência de calor é alimentada à zona de reação, tipicamente com outras correntes de alimentação da zona de reação, tais como outras correntes de reagente e reciclo. Na zona de reação, a carbonilação exotérmica acontece para produzir uma ou mais correntes de produto compreendendo ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico cuja temperatura é superior à da corrente de alimentação da zona de reação aquecida pela segunda corrente de troca de calor. Preferivelmente, uma ou mais correntes de produto possuem uma temperatura superior a de todas as correntes de alimentação da zona de reação.

Pelo menos uma porção de uma ou mais das correntes de produto é alimentada preferivelmente a uma zona de purificação para produção de ácido carboxílico purificado e/ou anidrido e que compreende, tipicamente, uma ou mais
5 colunas de destilação. A natureza exata e configuração da zona de purificação dependerão da composição da corrente de produto e das condições operacionais em outras partes do processo, tais como, a zona de reação. A zona de purificação compreende, tipicamente, uma ou mais correntes
10 de reciclo, onde os reagentes não reagidos e componentes que podem ser convertidos nos produtos desejados são separados de uma ou mais das correntes de produto de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico e retornadas para a zona de reação. A zona de purificação tipicamente
15 também compreende correntes residuais que não são recicladas de volta para a zona de reação e que compreendem componentes que contaminariam o produto. Como as correntes de produto purificadas e as correntes residuais não são recicladas de volta para a zona de reação, e como suas
20 temperaturas são tipicamente muito baixas para transferência de calor, for exemplo, para fornecimento de corrente pressurizado, o calor contido pode ser transferido para uma corrente de alimentação da zona de reação de acordo com a presente invenção e, conseqüentemente, pode
25 ser a segunda corrente de troca de calor. Uma corrente sendo reciclada da zona de purificação para a zona de reação pode também ser usada para aquecer a corrente de alimentação da zona de reação, se o calor contido puder de outra forma ser perdido, por exemplo, se a condensação
30 exotérmica do conteúdo da corrente de reciclo gasoso se

realizar. Preferivelmente, a segunda corrente de troca de calor é uma corrente de processo que não é reciclada de volta para a zona de reação, as correntes preferidas sendo uma corrente residual da zona de purificação ou uma
5 corrente de produto de ácido carboxílico e/ou anidrido do ácido carboxílico purificada da zona de purificação. Mais preferivelmente, a segunda corrente de troca de calor é uma corrente de produto de ácido carboxílico e/ou anidrido carboxílico purificada, como o volume e consequentemente a
10 quantidade de calor contidos ali são geralmente maiores.

A primeira corrente de troca de calor para a qual o calor é transferido, a partir de pelo menos uma porção de uma ou mais correntes de produto, pode ser qualquer corrente de processo, cuja temperatura seja inicialmente
15 inferior a de uma ou mais das correntes de produto, antes da transferência de calor e cuja temperatura é preferivelmente superior aquela da segunda corrente de troca de calor, antes da transferência de calor para a corrente de alimentação da zona de reação.

20 A temperatura de uma ou mais das correntes de produto é preferivelmente suficiente para elevar a temperatura de um fornecimento de corrente de baixa pressão, que tipicamente possui uma pressão de até 0,7 MPa, por exemplo, cerca de 0,6 a 0,7 MPa e uma temperatura tipicamente de
25 150°C ou mais. A primeira corrente de troca de calor que é aquecida por pelo menos uma porção de uma ou mais correntes de produto pode ser um fornecimento de corrente de baixa pressão, conforme descrito acima, que por sua vez pode ser usada para fins de transferência de calor adicional, tanto
30 dentro do mesmo processo quanto em processos diferentes.

Alternativamente, a primeira corrente de troca de calor pode ser uma corrente de processo dentro do mesmo processo de carbonilação da presente invenção, por exemplo, uma corrente de alimentação para uma ou mais das colunas de destilação na zona de purificação. Em uma modalidade adicional da invenção, a primeira corrente de troca de calor pode ser uma corrente de processo de um processo diferente, por exemplo, uma corrente de processo de um processo de produção de acetato de vinila que pode estar localizada próximo a uma fonte de carga de alimentação de ácido acético. Preferivelmente, a primeira corrente de troca de calor é um fornecimento de corrente pressurizada, que provê versatilidade maior em relação a como o calor transferido da mesma pode ser usado. Preferivelmente, a temperatura de uma ou mais correntes de produto da qual o calor é transferido para a primeira corrente de troca de calor é suficiente para aquecer um fornecimento de corrente pressurizado possuindo uma temperatura de 150°C ou mais.

A transferência de calor entre uma corrente de processo e outra é tipicamente obtida usando um trocador de calor, onde as duas correntes são colocadas em contato térmico uma com a outra, o que resulta no resfriamento da corrente mais quente e calor da corrente mais fria.

Opcionalmente, qualquer corrente de produto ou porção da mesma que é usada para transferir calor para a primeira corrente de troca de calor é retornada para a zona de reação, onde a corrente de produto consequentemente resfriada pode ajudar na regulação da temperatura dentro da zona de reação. A temperatura da zona de reação pode ser

adicionalmente regulada por resfriamento adicional da corrente de produto antes da mesma retornar a zona de reação, por exemplo, com um fornecimento de água de resfriamento. Em uma modalidade preferida da presente invenção, duas correntes de produto são removidas da zona de reação. O calor de uma das correntes de produto é transferido para a primeira corrente de troca de calor antes da corrente de produto consequentemente resfriada ser retornada para a zona de reação. A outra corrente de produto é alimentada à zona de purificação, onde o ácido carboxílico purificado e/ou o anidrido de ácido carboxílico são produzidos.

A reação de carbonilação exotérmica da presente invenção é preferivelmente catalisada. A mesma pode ser obtida de forma heterogênea ou homogeneamente. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a reação de carbonilação é catalisada por um catalisador de carbonilação do Grupo VIII homogêneo, onde a composição de reação de líquido é mantida na zona de reação, a composição de reação de líquido compreendendo um álcool e/ou derivado reativo do mesmo, ácido carboxílico e/ou anidrido do ácido carboxílico e um catalisador de carbonilação do Grupo VIII.

Os derivados reativos de um álcool incluem os compostos que são capazes de produzir o álcool como resultado de uma reação de hidrólise, os exemplos sendo carboxilatos de alquila, éteres alquílicos e haletos de alquila. O produto preferido do processo de carbonilação é ácido carboxílico e/ou anidrido do ácido carboxílico. A carbonilação do carboxilato de alquila sob várias condições anidras resulta, tipicamente, na formação do anidrido de

ácido carboxílico. Na presença de álcool e/ou pequenas quantidades de água, o ácido carboxílico é também produzido. Na presença de água acima da concentração limite, tipicamente 0,1% ou mais em peso na composição de reação de líquido, ácido carboxílico é o produto predominante.

O número de átomos de carbono no álcool ou grupo alquila ou grupos de derivado reativo de álcool é um inferior ao número de carbonos em cada um dos grupos carboxilato do produto de ácido carboxílico e/ou anidrido do ácido carboxílico. Por exemplo, o ácido acético e o anidrido acético possuem dois átomos de carbono em cada um de seus grupos acetato e existe um carbono em cada um dos grupos alquila de metanol e derivados reativos associados, tais como, iodeto de metila, éter dimetila e acetato de metila.

A água pode estar adicionalmente presente na zona de reação. Ela pode ser introduzida como uma alimentação adicionada recentemente ou pode, alternativa ou adicionalmente, ser produzida na zona de reação como um resultado das reações entre um ou mais componentes da composição de reação de líquido, tal como a condensação do álcool com ácido carboxílico para formar carboxilato de alquila e água.

A presente invenção é especificamente apropriada para carbonilação de metanol e/ou derivado reativo do mesmo, os derivados reativos preferidos do metanol sendo acetato de metila, éter dimetílico e iodeto de metila. O produto preferido é ácido acético e/ou anidrido acético. Mais preferivelmente, o ácido acético é o produto e, portanto

água está presente preferivelmente na composição de reação de líquido da zona de reação. A concentração de água na composição de reação de líquido pode variar dependendo do metal do Grupo VIII empregado como catalisador. De modo
5 geral, para carbonilação catalisada com ródio, a água pode estar presente em uma quantidade na faixa de 0,1 a 30%, preferivelmente de 1 a 15% em peso. Para carbonilação catalisada com irídio, a água pode estar presente em uma quantidade de 0,1 a 10%, preferivelmente de 1 a 65% em
10 peso.

O catalisador de carbonilação do Grupo VIII é preferivelmente selecionado de ródio e/ou irídio e é preferivelmente irídio. O catalisador de carbonilação do Grupo VIII pode ser adicionado à composição de reação de
15 líquido em qualquer forma apropriada que se dissolva na composição de reação de líquido, ou seja, convertido na forma solúvel. Os compostos apropriados são descritos na EP-A-0 144 935, EP-A- 0 643.034 e US 6.211.405. Podem ser empregados, tipicamente, complexos carbonila, sais de
20 haleto e sais de acetado dos metais. Ródio pode estar presente em uma quantidade de 50 a 5.000 ppm, preferivelmente de 100 a 1.500 ppm, expresso como ródio elementar. Irídio pode estar presente em uma quantidade na faixa de 100 a 6.000 ppm, preferivelmente de 400 a 3.000
25 ppm, expressos como irídio elementar.

Um promotor de catalisador de carbonilação pode também estar presente na composição de reação de líquido. A identidade do promotor depende, na mesma extensão, do catalisador de carbonilação do Grupo VIII. Quando o irídio
30 é empregado como o catalisador de carbonilação, o promotor

opcional é apropriadamente um metal selecionado do grupo consistindo em rutênio, ósmio, cádmio, rênio, mercúrio, gálio, índio, tungstênio e misturas dos mesmos, preferivelmente rutênio ou ósmio. Apropriadamente, a razão molar do promotor:irídio está na faixa de (0,5 a 15):1. Quando o ródio é empregado como o catalisador de carbonilação, o promotor opcional é apropriadamente selecionado do grupo consistindo nos sais de iodo de metais alcalino e alcalino terroso, por exemplo, iodeto de lítio, iodeto de amônio quaternário e iodetos de fosfônio quaternário. Apropriadamente, o promotor opcional pode estar presente até seu limite de solubilidade.

Um co-catalisador de haleto de alquila pode estar presente na composição de reação de líquido, o elemento de halogênio preferivelmente sendo iodeto. Na carbonilação de metanol e/ou derivado reativo do mesmo, iodeto de metila está preferivelmente presente na composição de reação de líquido em uma quantidade na faixa de 2 a 20%, preferivelmente de 4 a 16% em peso.

Um ou mais compostos que são capazes de produzir iodeto iônico na composição de reação de líquido podem também estar presentes na composição de reação de líquido, especificamente para processos catalisados com ródio, onde eles podem atuar como um estabilizador de catalisador. Compostos apropriados incluem sais de iodeto de metais alcalino e alcalino terroso ou sais de iodeto dos íons amônio ou fosfônio quaternários. Preferivelmente, o sal iodeto é um iodeto de metal alcalino, mais preferivelmente iodeto de lítio. Os compostos de geração de iodo são preferivelmente evitados para os processos catalisados por

irídio, uma vez que eles podem inibir a reação.

Carboxilato de alquila pode também estar presente na composição de reação de líquido, tanto sendo introduzido ao reator de carbonilação como um reagente ou sendo formado por reação de um álcool e/ou derivado reativo do mesmo com o ácido carboxílico ou anidrido do ácido carboxílico. Na carbonilação de metanol e/ou derivado reativo do mesmo, acetato de metila estará presente na composição de reação de líquido. Para um processo catalisado com irídio, acetato de metila preferivelmente estará presente em uma concentração de 1 a 70% em peso, mais preferivelmente de 2 a 50% em peso e, mais preferivelmente de 5 a 40% em peso. Para um processo catalisado com ródio, a concentração de acetato de metila é preferivelmente de 2 a 15% em peso, mais preferivelmente de 3 a 10% em peso.

Monóxido de carbono está presente na zona de reação a uma pressão parcial preferível de 0,25 a 10 MPa, mais preferivelmente de 0,3 a 2 MPa. O monóxido de carbono pode ser essencialmente puro ou pode conter impurezas inertes, tais como, dióxido de carbono, metano, nitrogênio, gases nobres, água e hidrocarbonetos parafínicos de C_1 a C_4 . A presença de hidrogênio na alimentação de monóxido de carbono e gerado *in situ* pela reação de deslocamento de gás em água é preferivelmente mantida como baixa, uma vez que sua presença pode resultar na formação de produtos de hidrogênio. Assim, a quantidade de hidrogênio no reagente de monóxido de carbono é preferivelmente inferior a cerca de 1 mol%, mais preferivelmente inferior a cerca de 0,5 mol% e ainda mais preferivelmente, inferior a 0,3% e/ou a pressão parcial do hidrogênio no reator de carbonilação é

preferivelmente inferior a 0,1 MPa de pressão parcial, mais preferivelmente inferior a 50 kPa e ainda mais preferivelmente inferior a 30 kPa. A pressão parcial do monóxido de carbono no reator está apropriadamente na faixa superior a 0 a 4 MPa, tipicamente de 0,4 a 3 MPa.

A corrente de alimentação da zona de reação que é aquecida pela segunda corrente de troca de calor pode ser, por exemplo, uma fonte recente de álcool e/ou derivado reativo do mesmo, um fornecimento recente de catalisador ou uma corrente de reciclo de outras partes do processo, tal como uma corrente de reciclo dos componentes recicláveis da zona de purificação para a zona de reação. A corrente de alimentação da zona de reação, antes da transferência de calor, terá uma temperatura menor em relação à segunda corrente de troca de calor. Tipicamente, a temperatura da corrente de alimentação da zona de reação é de 80°C ou abaixo, mais preferivelmente de 60°C ou abaixo e mais preferivelmente de 40°C ou abaixo. Após a troca de calor, a temperatura da corrente de alimentação da zona de reação é preferivelmente superior a 40°C, preferivelmente superior a 60°C e mais preferivelmente superior a 80°C. Preferivelmente, a corrente de alimentação da zona de reação é um álcool, mais preferivelmente um álcool na fase líquida.

Preferivelmente, a zona de reação na qual a reação de carbonilação exotérmica ocorre é mantida a uma temperatura e pressão suficientes para garantir que a carbonilação exotérmica seja mantida. Tipicamente, a temperatura será de 100 a 300°C, mais preferivelmente de 170 a 220°C. A pressão de 1,7 a 10,0 MPa é mantida tipicamente dentro da zona de

reação, preferivelmente de 2,0 a 8,0 MPa, mais preferivelmente de 2,0 a 4,0 MPa.

Em uma modalidade preferida da invenção, a composição de reação de líquido é retirada da zona de reação para
5 formar pelo menos duas correntes de produto. O calor dentro de uma das correntes de produto é transferido para a primeira corrente de troca de calor, antes de ser alimentado de volta à zona de reação, opcionalmente com resfriamento adicional. A temperatura da composição de
10 reação de líquido é controlada por gerenciamento da quantidade de aquecido transferido para a primeira corrente de troca de calor. Assim, mais calor é transferido para a primeira corrente de troca de calor quando reagentes mais quentes são introduzidos na zona de reação, a fim de
15 regular a temperatura na composição de reação de líquido retirada da zona de reação. Resfriamento adicional, opcional, pode ser realizado após a etapa de transferência de calor, a fim de prover controle adicional sobre a temperatura dentro da zona de reação. Ainda em uma
20 modalidade adicional, a corrente de produto que é reciclada de volta para a zona de reação é primeiro alimentada à segunda zona de reação antes da transferência de calor para a primeira corrente de troca de calor. A segunda zona de reação permite reação adicional de monóxido de carbono
25 admitido e/ou dissolvido, o que adicionalmente eleva a temperatura da corrente de produto, permitindo ainda que mais calor seja transferido para a primeira corrente de troca de calor. Nessa modalidade da invenção, outra das pelo menos duas correntes de produto é alimentada à zona de
30 purificação e é opcionalmente alimentada primeiro à segunda

zona de reação, de modo que o monóxido de carbono dissolvido e/ou admitido possa reagir adicionalmente para formar o produto de carbonilação adicional.

Na presente invenção, pelo menos uma porção de uma ou
5 mais correntes de produto é alimentada a uma zona de purificação, o que reduz o ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico purificados. A zona de purificação tipicamente compreenderá uma zona de separação de cintilação e uma zona de destilação.

10 Em uma modalidade preferida da presente invenção, na qual a reação de carbonilação é catalisada homogeneamente, qualquer corrente de produto ou porção da mesma que é alimentada à zona de purificação é separada em uma fração de corrente e uma fração do líquido na zona de separação de
15 cintilação. A fração do líquido compreende os componentes relativamente não voláteis, tais como, catalisador de carbonilação do Grupo VIII e quaisquer promotores metálicos e/ou promotores de iodo iônico que possam estar opcionalmente presentes. A fração do líquido é reciclada
20 para a zona de reação, opcionalmente com resfriamento anterior para regular a temperatura dentro da zona de reação.

A fração de corrente da zona de separação de cintilação compreende componentes relativamente voláteis,
25 tais como, álcool não reagido e/ou derivado não reagido do mesmo, ácido carboxílico e/ou produto de anidrido e outros componentes voláteis, tais como, água e iodeto de alquila.

A fração de corrente é alimentada à zona de destilação, que compreende uma ou mais colunas de
30 destilação que purificam o produto de ácido carboxílico

e/ou anidrido de ácido carboxílico por remoção das impurezas e subprodutos para produzir uma corrente de produto purificada.

A zona de purificação compreende, tipicamente, 5 correntes de reciclo, que compreendem componentes, tais como, reagentes não reagidos, água ou componentes que podem ser retornados para a zona de reação, onde podem reagir para formar os produtos desejados da reação. Uma vez que o calor contido em tais correntes de reciclo é retornado para 10 o reator, elas tipicamente não são usadas para transferir calor para a corrente de alimentação da zona de reação. Contudo, quando o calor pode ser perdido de uma corrente de reciclo, por exemplo, através de processos exotérmicos, tais como, condensação, então o calor pode ser capturado de 15 forma útil, de acordo com a presente invenção, por ser transferido para uma corrente de alimentação da zona de reação diferente.

Nas modalidades preferidas da invenção, o calor de uma ou mais correntes residuais e/ou correntes de produto 20 purificado da zona de purificação é transferido para uma ou mais correntes de alimentação da zona de reação, uma vez que o calor em tais correntes de outra forma seria perdido do processo, a menos que capturado.

Em uma modalidade da invenção, metanol e/ou derivado 25 reativo do mesmo é carbonilado para produzir ácido acético, onde a zona de destilação compreende três colunas de destilação, conforme descrito, por exemplo, em Howard e outros, Catalysis Today, 18 (1993), páginas 25-354. Os componentes mais voláteis ou extremidades leves são 30 removidos da parte aérea da primeira coluna de destilação

e, preferivelmente, pelo menos em parte, reciclados para o reator. As extremidades leves compreendem, tipicamente, acetato de metila, metanol não reagido, iodeto de metila e um pouco de água. Opcionalmente, a partir da base da primeira coluna de destilação, uma corrente compreendendo catalisador de metal de carbonilação admitido e/ou promotor é retornada para a zona de reação. Uma corrente lateral, compreendendo produto de ácido acético e água é alimentada a uma segunda coluna de destilação, onde a água é removida da parte aérea da coluna, onde é preferivelmente reciclada pelo menos em parte para a zona de reação. Uma corrente de ácido acético substancialmente seca é removida da segunda coluna e alimentada para a terceira coluna de destilação, onde impurezas mais pesadas, tais como, ácido propiônico são removidas e descartadas, para deixar o ácido acético purificado. Ácido acético substancialmente seco possui, tipicamente, uma concentração de água de 0,5% em peso ou abaixo, preferivelmente 0,2% ou menos e mais preferivelmente 0,1% em peso ou menos.

Em uma modalidade alternativa da invenção, relacionada à produção de ácido acético a partir da carbonilação de metanol e/ou derivado reativo do mesmo, a zona de destilação compreende duas colunas de destilação, conforme descrito na EP-A-0 849.250, a primeira coluna de destilação sendo uma coluna de remoção e secagem de extremidades leves combinadas.

Em uma modalidade adicional da invenção, onde o metanol sofre carbonilação para produzir ácido acético, existe apenas uma coluna de destilação simples na zona de destilação, conforme descrito na EP-A-0 573.189. Assim,

extremidades leves, impurezas pesadas e água são todas removidas do produto de ácido acético em uma coluna de destilação simples.

Ainda em outra modalidade da presente invenção, ácido
5 acético e anidrido acético são co-produzidos por carbonilação de acetato de metila, conforme descrito, por exemplo, no artigo "Catalysis Today" mencionado anteriormente de Howard e outros. A zona de destilação compreende uma primeira coluna de destilação para remoção
10 das extremidades leves da fração de corrente da zona de separação de cintilação. Ácido acético e anidrido acético são separados em uma segunda coluna de destilação, a coluna de separação de ácido/anidrido, onde o ácido acético é removido da porção superior da coluna e o anidrido da
15 porção inferior. O ácido acético é transferido para uma terceira coluna de destilação, onde as extremidades leves adicionais são removidas da parte aérea da coluna e opcionalmente recicladas, pelo menos em parte, de volta para o reator. As extremidades leves que podem compreender
20 alguma água e iodeto de metila podem, opcionalmente ser usadas para esterificar qualquer ácido acético em acetato de metila, a fim de controlar a razão de ácido acético para anidrido acético produzida pelo processo. Ácido acético purificado é extraído como uma corrente lateral de uma
25 coluna de polimento final. Anidrido acético é alimentado da coluna de separação de ácido/anidrido a uma coluna de destilação adicional, onde as impurezas pesadas, tais como diacetato de etilideno, são removidas da base da coluna. O anidrido acético é removido como uma corrente lateral da
30 porção superior da coluna e alimentado a uma coluna de

cintilação final para remover as impurezas mais leves e residuais.

As extremidades leves removidas da corrente de produto na zona de purificação podem ser apropriadas ao reciclo para a zona de reação, como elas contêm, tipicamente, componentes tais como, iodeto de metila, acetato de metila, água e metanol, que podem ser reutilizados para fabricar, adicionalmente, ácido acético e/ou anidrido acético. O calor dentro dessas correntes recicladas é, portanto, 5
10 retornado para a zona de reação, e assim o calor contido lá geralmente não se perde do processo e assim não precisa ser transferido para uma corrente de alimentação da zona de reação.

Os componentes mais pesados, tais como, ácido 15
propiónico ou diacetato de etilideno são removidos do processo como correntes residuais e o calor dentro dessas correntes residuais assim é potencialmente perdido do processo. Portanto, tais correntes residuais podem ser usadas como a segunda corrente de troca de calor, para 20
transferir calor para uma corrente de alimentação da zona de reação de modo a impedir ou reduzir a quantidade de calor perdida do processo.

As correntes de ácido acético e/ou anidrido acético purificados compreenderão, também, calor que pode ser 25
perdido do processo, uma vez que o produto purificado geralmente não é reciclado de volta para a zona de reação. Assim, as correntes de ácido acético e/ou anidrido acético purificados são também apropriadamente empregadas como a segunda corrente de troca de calor, por transferência do 30
calor contido nela para uma corrente de alimentação da zona

de reação, a fim de reduzir a perda de calor do processo.

Assim, em uma modalidade preferida da presente invenção, a segunda corrente de troca de calor é uma corrente residual compreendendo impurezas pesadas da zona de purificação, ou uma corrente de produto purificado compreendendo ácido acético e/ou anidrido acético purificados. Mais preferivelmente, uma corrente de ácido acético e/ou anidrido acético purificados é a segunda corrente de troca de calor, uma vez que o volume de material é geralmente maior que o volume das correntes residuais da zona de purificação.

O processo da presente invenção será agora ilustrado pelos exemplos não limitantes que se seguem, com referência às figuras 1, 2 e 3, onde:

A figura 1 é uma ilustração esquemática de um processo para a carbonilação do metanol, de modo a produzir ácido acético, não estando de acordo com a presente invenção; e

As figuras 2 e 3 são ilustrações esquemáticas dos processos para a carbonilação de metanol, de modo a produzir ácido acético que se encontram de acordo com a presente invenção.

A figura 1 é uma ilustração esquemática de um processo para a carbonilação de metanol de modo a produzir ácido acético. O processo não se encontra de acordo com a presente invenção, uma vez que não existe transferência de calor da segunda corrente de troca de calor para a corrente de alimentação da zona de reação.

Metanol, a uma temperatura de 20°C é alimentado através da tubulação de alimentação 101 ao reator 102. Monóxido de carbono, a uma temperatura de 40°C é alimentado

ao reator 102 através da tubulação de alimentação 103. Dentro do reator, é mantida uma composição de reação de líquido compreendendo metanol, catalisador de irídio, água, ácido acético e acetato de metila. Uma primeira corrente de produto a uma temperatura de 190°C é retirada do reator através das tubulações 104 e 110. O conteúdo da tubulação 104 é alimentado através do trocador de calor 105, onde o calor é transferido para uma tubulação de fornecimento de valor em baixa pressão 106 (primeira corrente de troca de calor) em uma pressão entre 0,6 e 0,7 MPa e uma temperatura antes da transferência do calor de 150°C. A composição de reação de líquido consequentemente resfriada é adicionalmente resfriada em um trocador de calor 107 por troca de calor com uma tubulação de fornecimento de água de resfriamento 108, e retornada para o reator 102 através da tubulação 109.

Uma segunda corrente de produto, também a 190°C é retirada do reator 102, através da tubulação 110 e alimentada a uma zona de separação de cintilação (não mostrada), a fração de corrente da mesma sendo alimentada a uma zona de destilação 111 compreendendo uma ou mais colunas de destilação 112, cada uma possuindo uma caldeira 113. Uma das caldeiras 113 é aquecida por um fornecimento de corrente em pressão média 114, a uma pressão de 1,4 MPa e uma temperatura de 190°C. A taxa de fluxo de corrente para a caldeira 113 é controlada pela válvula 115. Ácido acético purificado a uma temperatura de 130°C é retirado da zona de purificação através da tubulação 116 e resfriado no trocador de calor 117 com um fornecimento de água de resfriamento 118. A corrente de ácido acético purificada e

resfriada a uma temperatura de 30°C é então transferida para armazenamento através da tubulação 119.

A figura 2 é uma ilustração esquemática de um processo de acordo com a presente invenção. O metanol é alimentado
5 ao reator 202, através da tubulação de alimentação 201, via o trocador de calor 217, onde a temperatura do metanol é elevada de 20°C para 100°C. Monóxido de carbono a uma temperatura de 40°C é também alimentado ao reator 202, a
través da tubulação de alimentação 203. Dentro do reator, é
10 mantida uma composição de reação de líquido compreendendo metanol, catalisador de irídio, água, ácido acético e acetato de metila. Uma primeira corrente de produto a uma temperatura de 190°C é retirada do reator através das
tubulações 204 e 210. O conteúdo da tubulação 204 é
15 alimentado através do trocador de calor 205, onde o calor é transferido para uma tubulação de fornecimento de corrente de pressão baixa 206 (primeira corrente de troca de calor) a uma pressão entre 0,6 e 0,7 MPa a uma temperatura antes
da transferência de calor de 150°C. A composição de reação
20 de líquido consequentemente resfriada é adicionalmente resfriada no trocador de calor 207 por troca de calor com uma tubulação de fornecimento de água resfriada 208, e retornada ao reator 202 através da tubulação 209.

Uma segunda corrente de produto é retirada do reator
25 202, através da tubulação 210 e alimentada a uma zona de separação de cintilação (não mostrada), a fração de corrente da qual sendo alimentada a uma zona de destilação 211, compreendendo uma ou mais colunas de destilação 212, cada uma possuindo uma caldeira 213. Uma das caldeiras 213
30 é aquecida por um fornecimento de corrente de pressão média

214 a uma pressão de 1,4 MPa e uma temperatura de 190°C. A taxa de fluxo do corrente para a caldeira 213 é controlada por válvula 215. Ácido acético purificado (segunda corrente de troca de calor) a uma temperatura de 130°C é retirado da
5 zona de purificação através da tubulação 216 e resfriado no trocador de calor 217 por transferência de calor para a tubulação de alimentação de metanol 201. A corrente de ácido acético purificada e resfriada a uma temperatura de 30°C é então transferida para armazenamento através da
10 tubulação 219.

A temperatura de qualquer corrente de produto removida do reator é mantida a 190°C por controle da quantidade de calor transferido para a tubulação de fornecimento de corrente em pressão baixa 206, no trocador de calor 205.
15 Por tal meio, o calor adicional contido dentro da corrente de metanol mais quente 201 alimentada ao reator é removido, pelo trocador de calor 205, a fim de manter a retirada da composição de reação de líquido a 190°C. Nessa modalidade da invenção, entre 1 e 2 MW de calor adicional são
20 transferidos para o corrente em baixa pressão na tubulação 206 (primeira corrente de troca de calor) em comparação ao calor transferido para a tubulação 106 no processo ilustrado na figura 1, onde não existe pré-aquecimento da alimentação de metanol pela tubulação de produto de ácido
25 acético purificado.

A figura 3 é uma ilustração esquemática de outro processo de acordo com a presente invenção. O metanol é alimentado ao reator 302 através da tubulação de alimentação 301, via trocador de calor 317, onde a
30 temperatura do metanol é elevada de 20°C para 100°C.

Monóxido de carbono a uma temperatura de 40°C é também alimentado ao reator 302, através da tubulação de alimentação 303. Dentro do reator, é mantida uma composição de reação de líquido compreendendo metanol, catalisador de irídio, água, ácido acético e acetato de metila. Uma primeira corrente de produto a uma temperatura de 190°C é retirada do reator através das tubulações 304 e 310. O conteúdo da tubulação 304 é alimentado através do trocador de calor 305, onde o calor é transferido para uma tubulação de fornecimento de corrente em pressão baixa 306 (primeira corrente de troca de calor) a uma pressão entre 0,6 e 0,7 MPa e a uma temperatura antes da transferência de calor de 150°C. A composição líquida de reação consequentemente resfriada é então adicionalmente resfriada no trocador de calor 307 por troca de calor com uma tubulação de fornecimento de água resfriada 308, e retornada para o reator 302 através da tubulação 309.

Uma segunda corrente de produto é retirada do reator 302, através da tubulação 310 e alimentada a uma zona de separação de cintilação (não mostrada), a fração de corrente da mesma sendo alimentada a uma zona de destilação 311 compreendendo uma ou mais colunas de destilação 312, cada uma possuindo uma cadeira de recozer 313. Nessa modalidade da invenção, pelo menos uma das caldeiras é aquecida por uma fonte de corrente derivada de uma combinação do corrente em pressão baixa aquecido nas tubulação 306 (primeira corrente de troca de calor) e uma fonte de corrente em pressão média na tubulação 314, o corrente de pressão média possuindo uma temperatura de 190°C e uma pressão de 1,4 MPa antes de ser misturado com o

corrente em pressão baixa da tubulação 306 na bomba de aquecimento 320 para prover corrente com uma pressão de 1,1 MPa. A taxa de fluxo do corrente misturado para a caldeira é controlada através da válvula 315, que é aberta a uma
5 extensão maior que as válvulas 115 e 215 dos processos ilustrados nas figuras 1 e 2 respectivamente.

Ácido acético purificado a uma temperatura de 130°C é retirado da zona de purificação através da tubulação 316 (segunda corrente de troca de calor) e resfriado no
10 trocador de calor 317 por transferência de calor para a tubulação de alimentação de metanol 301. A corrente de ácido acético purificada, resfriada a uma temperatura de 30°C é então transferida para armazenamento através da tubulação 319.

15 A temperatura da composição de reação de líquido retirada do reator é mantida a 190°C por controle da quantidade de calor transferido para a tubulação de fornecimento de corrente em pressão baixa 306 no trocador de calor 305. Assim, se uma alimentação mais quente for
20 fornecida ao reator, mais calor será removido pelo trocador de calor 305, a fim de manter a composição de reação de líquido retirada a 190°C. Nessa modalidade da invenção, entre 1 e 2 MW de calor adicional são transferidos para o
corrente em pressão baixa na tubulação 306 (primeira
25 corrente de troca de calor) em comparação ao calor transferido para a tubulação 106 no processo ilustrado na figura 1, onde não existe pré-aquecimento da alimentação de metanol pela tubulação de produto de ácido acético purificado. Uma vez que esse corrente em baixa pressão
30 adicionalmente aquecido é misturado com o corrente em

pressão média para aquecimento de uma corrente de alimentação para uma das colunas de destilação, na zona de purificação, o emprego do corrente em pressão média é 1 a 2 MW menor em relação aos exemplos ilustrados nas figuras 1 e

5 2.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a carbonilação de um álcool e/ou derivado reativo do mesmo, o processo compreendendo:

5 (a) alimentação de uma ou mais correntes de alimentação da zona de reação a uma zona de reação, onde pelo menos uma corrente de alimentação da zona de reação compreende um álcool e/ou derivado reativo do mesmo e pelo menos uma corrente de alimentação da zona de reação compreende monóxido de carbono;

10 (b) manutenção de temperatura e pressão suficientes na zona de reação para permitir uma reação de carbonilação exotérmica, de modo a produzir um ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico;

15 (c) remoção de uma ou mais correntes de produto compreendendo ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico da zona de reação;

(d) transferência do calor contido em pelo menos uma porção de uma ou mais correntes de produto para uma primeira corrente de troca de calor;

20 caracterizado pelo fato de que o calor é transferido de uma segunda corrente de troca de calor para uma corrente de alimentação da zona de reação (a) antes da corrente de alimentação da zona de reação ser alimentada à zona de reação, onde a temperatura da segunda corrente de troca de
25 calor antes da transferência do calor é inferior aquela de uma ou mais das correntes de produto.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura da segunda corrente de troca de calor, antes da transferência de calor
30 para uma corrente de alimentação da zona de reação, é

inferior aquela da primeira corrente de troca de calor antes da transferência de calor da etapa (d).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a segunda corrente de troca
5 de calor antes de transferir calor para uma corrente de alimentação da zona de reação está abaixo de 150°C.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a primeira corrente de troca de calor é um fornecimento de
10 corrente pressurizado.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o fornecimento de corrente pressurizado possui uma pressão de até 0,7 MPa.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação da zona de reação da etapa (a) é uma corrente de líquido.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato
20 de que a corrente alimentada na zona de reação para a qual o calor é transferido da segunda corrente de troca de calor compreende álcool e/ou derivado reativo do mesmo.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo
25 fato de que qualquer corrente de produto ou porção do mesmo, a partir do qual o calor é transferido para a primeira corrente de troca de calor na etapa (d) é retornado para a zona de reação após transferência do calor.

30 9. Processo de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a temperatura da corrente de alimentação da zona de reação é de 80°C ou menor, antes do calor ser transferido da segunda corrente de troca de calor.

5 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção de uma ou mais correntes de produto é alimentada a uma zona de purificação e a segunda corrente de troca de calor é uma corrente de
10 processo da zona de purificação.

 11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a segunda corrente de troca de calor é uma corrente de produto de ácido carboxílico e/ou anidrido carboxílico purificados da zona de
15 purificação.

 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que o processo é catalisado homogeneamente e é mantido na zona de reação, na composição
20 de reação de líquido compreendendo álcool e/ou derivado reativo do mesmo, ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico e um catalisador de carbonilação do Grupo VIII.

 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador de
25 carbonilação do Grupo VIII é selecionado de ródio e/ou irídio.

 14. Processo, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a zona de purificação compreende uma zona de separação de cintilação e uma zona
30 de destilação, onde pelo menos uma porção de uma ou mais

correntes de produto é alimentada à zona de separação de cintilação, para produzir uma fração de líquido compreendendo um catalisador de carbonilação do Grupo VIII e uma fração de corrente compreendendo ácido carboxílico e/ou anidrido do ácido carboxílico, onde a fração de líquido é retornada para o reator e a fração de corrente é alimentada à zona de destilação para produzir ácido carboxílico purificado e/ou anidrido do ácido carboxílico.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o álcool ou derivado reativo do mesmo é metanol e/ou derivado reativo do mesmo e o produto é ácido acético.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que a zona de reação é mantida a uma temperatura na faixa de 100 a 300°C e uma pressão de 1,7 a 10,0 MPa.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o álcool e/ou derivado reativo do mesmo é metanol e/ou derivado reativo do mesmo e o produto é ácido acético.

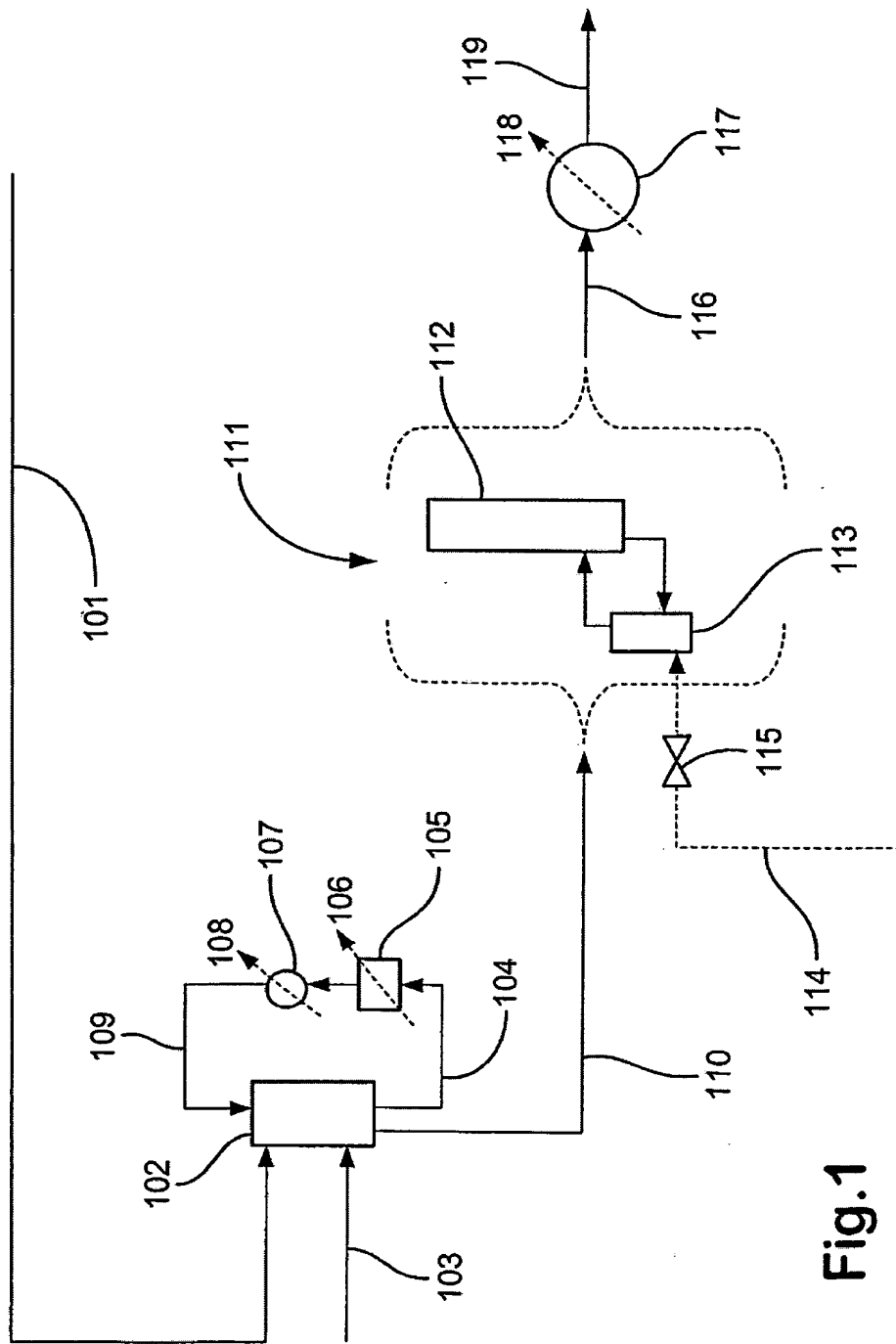


Fig.1

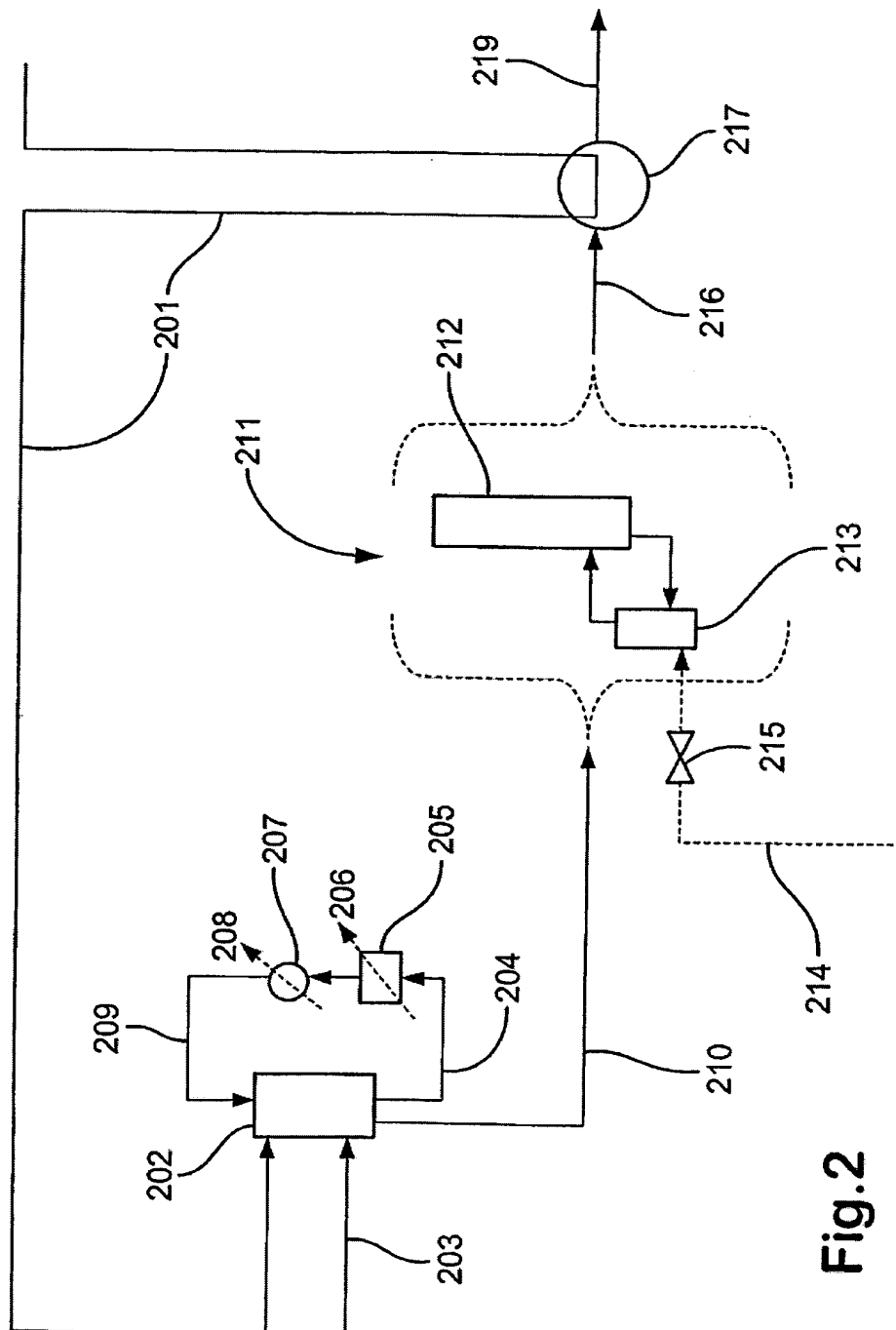


Fig.2

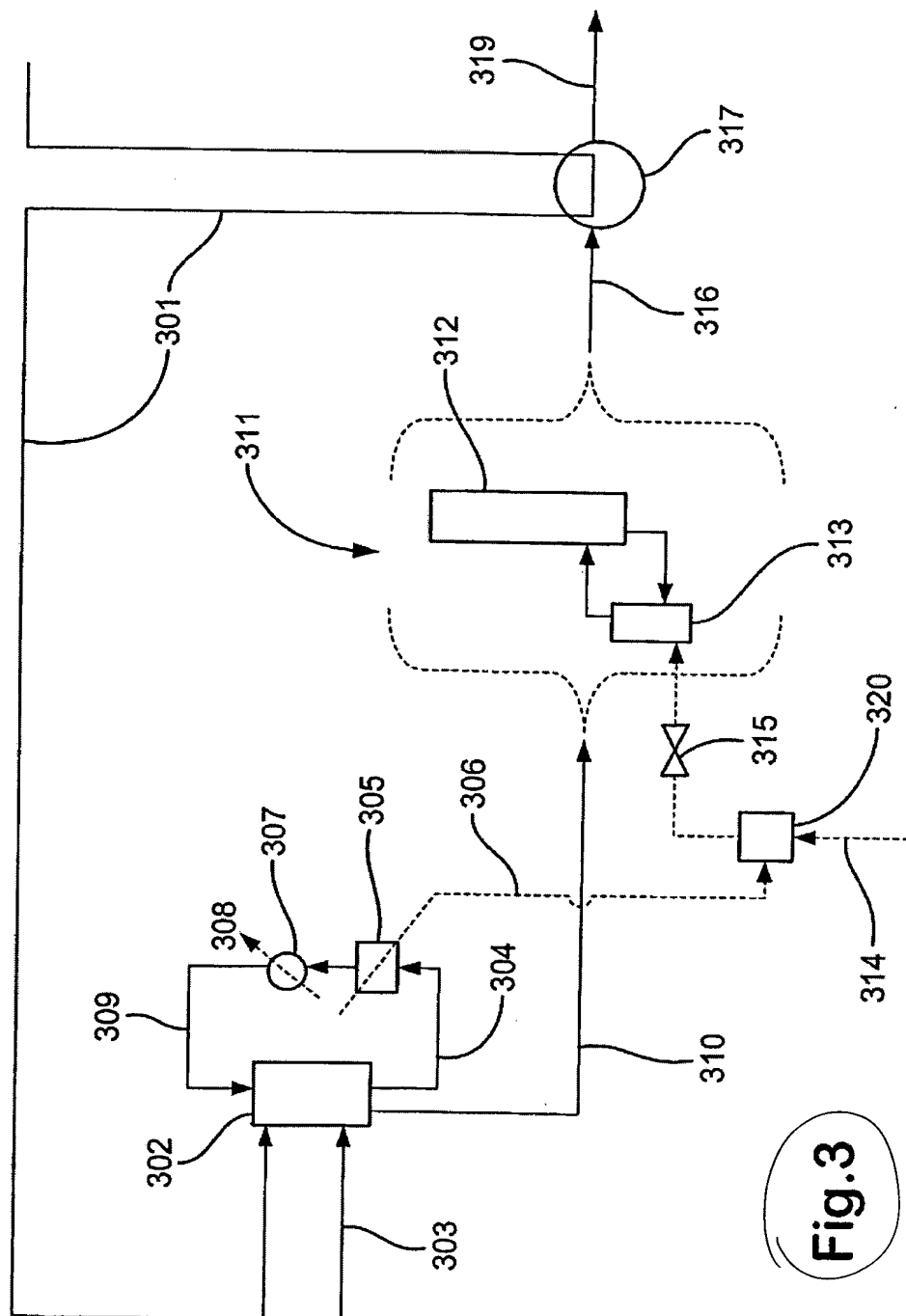


Fig. 3

PROCESSO DE CARBONILAÇÃO

Processo para carbonilação de um álcool e/ou derivado reativo do mesmo, onde uma ou mais correntes de alimentação da zona de reação são alimentadas a uma zona de reação, onde é realizada a carbonilação exotérmica, de modo a produzir uma ou mais correntes de produto. O calor de pelo menos uma porção de uma ou mais correntes de produto é alimentado a primeira corrente de troca de calor, tal como um fornecimento de corrente pressurizado. O processo é caracterizado por aquecimento de uma segunda corrente de troca de calor, possuindo uma temperatura inferior aquela de uma ou mais correntes de produto, sendo transferida para uma corrente de alimentação da zona de reação, de modo que uma ou mais correntes de produto compreendem calor originário da segunda corrente de troca de calor e calor gerado pela reação de carbonilação exotérmica. Assim, o calor originado da segunda corrente de troca de calor pode ser transferido para a primeira corrente de troca de calor, resultando na perda de calor reduzida e maior eficiência de processo.