



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 120**

51 Int. Cl.:
C07C 51/48 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05723599 .6**
86 Fecha de presentación : **24.02.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1737808**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54 Título: **Eliminación de compuestos reductores de permanganato en el flujo del procedimiento de carbonización del metanol.**

30 Prioridad: **02.03.2004 US 708421**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Celanese International Corporation**
1601 West LBJ Freeway
Dallas, Texas 75234, US

72 Inventor/es: **Picard, Wayne, D.;**
Scates, Mark, O.;
Talancon, Jose, J., Arturo;
Trueba, David, A. y
Zinobile, Raymond, J.

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 306 120 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

Eliminación de compuestos reductores de permanganato en el flujo del procedimiento de carbonización del metanol.

5 **Antecedentes de la invención**

1. **Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la eliminación de compuestos reductores de permanganato y yoduros de alquilo formados por la carbonilación de metanol en presencia de un catalizador de carbonilación de metal del grupo VIII. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para reducir y/o eliminar precursores de productos reductores de permanganato y yoduros de alquilo de los flujos intermedios durante la formación de ácido acético mediante dichos procedimientos de carbonilación.

15 **2. Técnica anterior**

Entre los procedimientos utilizados actualmente para sintetizar ácido acético, uno de los más útiles comercialmente es la carbonilación catalizada de metanol con monóxido de carbono, tal como se describe en la Patente USA nº 3.769.329, concedida a Paulik y otros el 30 de octubre de 1973. El catalizador de carbonilación comprende rodio, ya sea disuelto o dispersado de otro modo en un medio de reacción líquido, o fijado sobre un sólido inerte, junto con un promotor de catalizador que contiene un halógeno, tal como, por ejemplo, yoduro de metilo. El rodio se puede introducir en el sistema de reacción en muchas formas, y la naturaleza precisa de la fracción de rodio dentro del complejo catalizador activo no se conoce con seguridad. De manera similar, la naturaleza del promotor haluro no es crítica. Los solicitantes de la Patente dan a conocer un gran número de promotores adecuados, la mayoría de los cuales son yoduros orgánicos. Más típicamente y de forma más práctica, la reacción se lleva a cabo burbujeando continuamente monóxido de carbono gaseoso a través de un medio de reacción líquido en el que está disuelto el catalizador.

El documento WO 98/17619 da a conocer la eliminación de compuestos de permanganato en el flujo del procedimiento de carbonilación.

En las Patentes concedidas USA nº 5.001.259, publicada el 19 de marzo de 1991; 5.026.908, publicada el 25 de junio de 1991; y 5.144.068, publicada el 1 de septiembre de 1992; y en la Patente europea EP 0 161 874 B2, publicada el 1 de julio de 1992, se da a conocer un perfeccionamiento del procedimiento según la técnica anterior para la carbonilación de un alcohol para obtener el ácido carboxílico con un átomo de carbono más que dicho alcohol en presencia de un catalizador de rodio. Tal como se describe en dichos documentos, se produce ácido acético a partir de metanol en un medio de reacción que contiene acetato de metilo, haluro de metilo, particularmente yoduro de metilo, y rodio presente en una concentración catalíticamente efectiva. Estas Patentes dan a conocer el hecho de que la estabilidad del catalizador y la productividad del reactor de carbonilación se pueden mantener a niveles sorprendentemente altos, incluso para concentraciones de agua muy bajas, por ejemplo de 4 por ciento en peso o menor, en el medio de reacción (a pesar de la práctica habitual en la industria de mantener aproximadamente 14-15% en peso de agua), manteniendo en el medio de reacción, junto con una cantidad catalíticamente efectiva de rodio y como mínimo una concentración finita de agua, una concentración especificada de iones yoduro además del contenido en yoduro que está presente en forma de yoduro de metilo u otros yoduros orgánicos. El ión yoduro está presente como sal simple, siendo preferente el yoduro de litio. Estas Patentes describen el hecho de que la concentración de acetato de metilo y de sales de yoduro son parámetros significativos que afectan a la velocidad de carbonilación del metanol para producir ácido acético, particularmente para concentraciones de agua bajas en el reactor. Utilizando concentraciones relativamente altas del acetato de metilo y la sal de yoduro, se obtiene un grado sorprendente de estabilidad del catalizador y de productividad del reactor, incluso cuando el medio de reacción líquido contiene agua en concentraciones bajas tales como aproximadamente 0,1% en peso, tan baja que se puede definir simplemente como "una concentración finita" de agua. Además, el medio de reacción utilizado mejora la estabilidad del catalizador de rodio, es decir, la resistencia a la precipitación del catalizador, particularmente durante las etapas del procedimiento de recuperación del producto. En dichas etapas, la destilación con el propósito de recuperar el producto de ácido acético tiende a eliminar del catalizador el monóxido de carbono que, en el entorno mantenido en el recipiente de reacción, es un ligando con un efecto estabilizador sobre el rodio.

Se ha descubierto que, aunque un procedimiento de carbonilación con baja concentración de agua para producir ácido acético reduce los subproductos tales como el dióxido de carbono, el hidrógeno y el ácido propiónico, también hace aumentar la cantidad de otras impurezas presentes habitualmente en cantidades de trazas y la calidad del ácido acético a veces se resiente cuando se intenta aumentar la velocidad de producción perfeccionando los catalizadores o modificando las condiciones de reacción.

Estas impurezas de trazas afectan a la calidad del ácido acético, particularmente cuando se recirculan a través del procedimiento de reacción. Las impurezas que disminuyen el tiempo de permanganato del ácido acético incluyen compuestos de carbonilo y compuestos de carbonilo insaturados. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "carbonilo" se refiere a compuestos que contienen grupos funcionales aldehído o cetona, los cuales pueden o no presentar insaturación. Para una consideración más detallada sobre las impurezas de un procedimiento de carbonilación, véase *Catalysis of Organic Reaction* (Catálisis de reacciones orgánicas), 75, 369-380 (1998).

ES 2 306 120 T3

La presente invención se propone el objetivo de reducir y/o eliminar compuestos reductores de permanganato (PRC) tales como acetaldehído, acetona, metil etil cetona, butiraldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, 2-etil butiraldehído y similares y los productos de condensación aldólica de los mismos. La presente invención también conlleva la reducción del ácido propiónico.

Las impurezas de carbonilo descritas anteriormente, tal como el acetaldehído, pueden reaccionar con los promotores de catalizador de yoduro formando yoduros de alquilo multicarbono, tal como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de pentilo, yoduro de hexilo y similares. Es deseable eliminar los yoduros de alquilo del producto de reacción ya que incluso pequeñas cantidades de estas impurezas en el producto de ácido acético tienden a envenenar el catalizador utilizado en la producción de acetato de vinilo, el producto obtenido más comúnmente del ácido acético. De este modo, la presente invención también se dirige a la eliminación de yoduros de alquilo, particularmente compuestos de yoduro de alquilo C₂₋₁₂. En consecuencia, dado que muchas impurezas se originan con el acetaldehído, un objetivo principal consiste en eliminar o reducir el contenido en acetaldehído y yoduro de alquilo en el procedimiento.

Las técnicas convencionales para eliminar impurezas incluyen tratar el producto de ácido acético con oxidantes, ozono, agua, metanol, carbón activado, aminas y similares, pudiéndose o no combinar dicho tratamiento con la destilación del ácido acético. El tratamiento de purificación más típico incluye una serie de destilaciones del producto final. Se conoce, por ejemplo, por la Patente USA nº 5.783.731 la eliminación de impurezas de carbonilo de flujos orgánicos tratándolos con un compuesto de amina tal como hidroxilamina, que reacciona con los compuestos de carbonilo formando oximas, seguido de destilación a efectos de separar el producto orgánico purificado de los productos de reacción oximas. Sin embargo, el tratamiento adicional del producto final añade costos al procedimiento y la destilación del producto de ácido acético tratado puede provocar la formación de impurezas adicionales.

Aunque es posible obtener ácido acético con una pureza relativamente alta, el producto de ácido acético formado mediante el procedimiento de carbonilación con baja concentración de agua y el tratamiento de purificación descritos anteriormente frecuentemente se mantiene hasta cierto punto deficiente con respecto al tiempo de permanganato, debido a la presencia de pequeñas proporciones de impurezas residuales. Dado que un tiempo de permanganato suficiente es un ensayo comercial importante que el producto ácido debe superar para ser adecuado para múltiples aplicaciones, la presencia de impurezas que hacen disminuir el tiempo de permanganato es una desventaja. Además, no es económicamente o comercialmente rentable eliminar cantidades mínimas de estas impurezas del ácido acético por destilación, ya que algunas de dichas impurezas tienen puntos de ebullición cercanos a los del producto de ácido acético.

En consecuencia, ha adquirido importancia la identificación de métodos económicamente viables para eliminar las impurezas en cualquier otro punto del procedimiento de carbonilación sin contaminar el producto final ni añadir costes innecesarios. La Patente USA nº 5.756.836, que se incorpora como referencia al presente documento, da a conocer un procedimiento para producir ácido acético de pureza elevada ajustando la concentración de acetaldehído de la solución de reacción por debajo de 1.500 ppm. Se afirma que manteniendo la concentración de acetaldehído por debajo de este umbral es posible eliminar la formación de impurezas, de tal modo que únicamente se requiere destilar el producto de ácido acético crudo para obtener ácido acético de pureza elevada.

La Patente europea EP 0 487 284 B1, publicada el 12 de abril de 1995, da a conocer que las impurezas de carbonilo presentes en el producto de ácido acético habitualmente se concentran en el producto de cabeza de la columna de componentes ligeros. En consecuencia, el producto de cabeza de la columna de componentes ligeros se trata con un compuesto de amina (tal como hidroxilamina), que reacciona con los compuestos de carbonilo formando derivados oxima que se pueden separar del producto de cabeza restante por destilación, obteniéndose un producto de ácido acético con un tiempo de permanganato mejorado.

La solicitud de Patente europea EP 0 687 662 A2 y la Patente USA nº 5.625.095 describen un procedimiento para producir ácido acético de pureza elevada en el que se mantiene una concentración de acetaldehído de 400 ppm o menor en el reactor utilizando un procedimiento de destilación de una etapa o multietapa para eliminar el acetaldehído. Los flujos del procedimiento propuestos para la eliminación del acetaldehído incluyen una fase ligera que contiene principalmente agua, ácido acético y acetato de metilo; una fase pesada que contiene principalmente yoduro de metilo, acetato de metilo y ácido acético; un flujo de producto de cabeza que contiene principalmente yoduro de metilo y acetato de metilo; o un flujo de recirculación formado combinando las fases ligera y pesada. Estas referencias no identifican cuál de estos flujos presenta la mayor concentración de acetaldehído.

El documento EP 0 687 662 A2 y la Patente USA nº 5.625.095 también dan a conocer el control de las condiciones de reacción a efectos de controlar la formación de acetaldehído en el reactor. Aunque se afirma que la formación de subproductos tales como crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído y yoduros de alquilo se reduce controlando la formación de acetaldehído, también se indica que la regulación de las condiciones de reacción de la forma propuesta hace aumentar la formación de ácido propiónico, un subproducto no deseado.

Más recientemente, se ha dado a conocer en las Patentes USA concedidas nº 6.143.930 y 6.339.171 que es posible reducir significativamente las impurezas no deseadas en el producto de ácido acético llevando a cabo una purificación multietapa en el producto de cabeza de la columna de componentes ligeros. Esas Patentes dan a conocer un procedimiento de purificación en el que el producto de cabeza de componentes ligeros se destila dos veces, en cada caso

tomando el producto de cabeza de acetaldehído y retornando un residuo rico en yoduro de metilo al reactor. El destilado rico en acetaldehído se extrae con agua a efectos de eliminar la mayoría del acetaldehído para su eliminación, dejando una concentración de acetaldehído significativamente menor en el refinado que se recicla al reactor.

5 Aunque los procedimientos descritos anteriormente han tenido éxito a la hora de eliminar impurezas de carbonilo del sistema de carbonilación y controlar mayoritariamente los problemas relacionados con los niveles de acetaldehído y el tiempo de permanganato en el producto de ácido acético final, todavía se pueden llevar a cabo perfeccionamientos adicionales. En consecuencia, persiste la necesidad de encontrar procedimientos alternativos a efectos de mejorar la eficacia de la eliminación de acetaldehído. La presente invención da a conocer una solución alternativa de este tipo.

10

Características de la invención

15 En un aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para producir ácido acético que incluye las siguientes etapas:

- (a) hacer reaccionar metanol y dióxido de carbono en un medio de reacción adecuado que incluye un catalizador y un yoduro orgánico;
- 20 (b) separar los productos de la reacción en una fase de producto volátil que contiene ácido acético, yoduro orgánico y, como mínimo, un compuesto reductor de permanganato (PRC) y, una fase menos volátil que contiene el catalizador y ácido acético;
- 25 (c) destilar la fase de producto volátil a efectos de obtener un producto purificado y un primer producto de cabeza que contiene yoduro orgánico, agua, ácido acético y metanol no reaccionado;
- (d) destilar, como mínimo, una parte del primer producto de cabeza a efectos de obtener un segundo producto de cabeza enriquecido en PRC;
- 30 (e) extraer el segundo producto de cabeza con agua y separar del mismo un extracto acuoso que contiene PRC concentrados para su eliminación; y
- (f) destilar, como mínimo, una parte del segundo producto de cabeza extraído junto con la primera parte de producto de cabeza.

35

Preferentemente, otra parte del segundo producto de cabeza extraído se recicla al reactor.

40 En otro aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento perfeccionado para separar una mezcla que contiene agua, ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, metanol, como mínimo un yoduro de alquilo C_{2-12} y, como mínimo, un compuesto reductor de permanganato (PRC). El procedimiento perfeccionado incluye las siguientes etapas: (a) destilar la mezcla a efectos de formar un flujo de producto de cabeza enriquecido en PRC; (b) extraer el flujo de producto de cabeza enriquecido en PRC con agua y separar del mismo un flujo acuoso que contiene, como mínimo, un PRC; y (c) destilar, como mínimo, una parte del producto de cabeza enriquecido en PRC extraído junto con la mezcla.

45

En otro aspecto adicional, la presente invención da a conocer un procedimiento perfeccionado para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC) y compuestos de yoduro de alquilo C_{2-12} formados en la carbonilación de metanol a un producto de ácido acético. En el procedimiento perfeccionado, el metanol se carbonila en un medio de reacción que contiene un catalizador y un yoduro orgánico; los productos de la reacción de carbonilación se separan en (1) una fase volátil que contiene producto de ácido acético, yoduro orgánico, agua y, como mínimo, un PRC, y (2) una fase menos volátil que contiene el catalizador; la fase volátil se destila a efectos de obtener un producto purificado y un primer producto de cabeza que contiene yoduro orgánico, agua, ácido acético y PRC. El perfeccionamiento incluye las etapas de (a) destilar el primer producto de cabeza a efectos de formar un flujo de segundo producto de cabeza enriquecido en PRC; (b) extraer el flujo de segundo producto de cabeza con agua y separar del mismo un flujo acuoso que contiene PRC; y (c) destilar, como mínimo, una parte del segundo producto de cabeza extraído junto con el primer producto de cabeza.

55

60 En realizaciones particularmente preferentes de la invención, el segundo producto de cabeza o producto de cabeza enriquecido en PRC contiene dimetiléter en una cantidad efectiva para reducir la solubilidad del yoduro de metilo en el flujo de extracto acuoso.

Breve descripción de los dibujos

65

La figura 1 muestra el procedimiento según la técnica anterior, tal como se da a conocer en la Patente USA nº 6.339.171, para la eliminación de impurezas de carbonilo en un flujo intermedio del procedimiento de carbonilación para la producción de ácido acético mediante una reacción de carbonilación.

ES 2 306 120 T3

La figura 2 muestra una realización preferente de la presente invención.

Aunque la invención puede sufrir diversas modificaciones y presentar formas alternativas, en los dibujos se han ilustrado realizaciones específicas a título de ejemplo, que a continuación se describen con detalle. Sin embargo, debe entenderse que no se pretende limitar la invención a las formas particulares descritas. Al contrario, la invención pretende abarcar todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que entren dentro del alcance de la misma, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

10 Descripción de realizaciones ilustrativas

A continuación se describen realizaciones ilustrativas de la invención. Para una mayor claridad, no se describen todas las características de una implementación real en la presente especificación. Evidentemente, se apreciará que en el desarrollo de cualquier realización real de este tipo, se deberán tomar numerosas decisiones específicas de cada implementación a efectos de alcanzar los objetivos específicos del responsable del desarrollo, tales como cumplir las limitaciones propias del sistema y del negocio, que variarán de una implementación a otra. Además, se apreciará que un esfuerzo de desarrollo de este tipo puede resultar complejo y consumir tiempo, pero sin embargo constituirá una tarea rutinaria para los expertos en la materia que se beneficien de la presente exposición.

El procedimiento de purificación según la presente invención resulta útil en cualquier procedimiento utilizado para carbonilar metanol (u otro reactivo susceptible de ser carbonilado, tal como acetato de metilo, formiato de metilo o dimetiléter) para obtener ácido acético en presencia de un catalizador de metal del grupo VIII, tal como rodio y un promotor de yoduro. Un procedimiento particularmente útil es la carbonilación de metanol a ácido acético con baja concentración de agua catalizada por rodio, tal como se indica a título de ejemplo en la Patente USA nº 5.001.259. Habitualmente, se cree que el componente de rodio del sistema catalizador está presente en forma de compuesto de coordinación de rodio con un componente de halógeno que proporciona, como mínimo, uno de los ligandos de dicho compuesto de coordinación. Además de la coordinación de rodio y halógeno, también se cree que el monóxido de carbono se coordina con el rodio. El componente de rodio del sistema catalizador se puede proporcionar introduciendo en la zona de reacción rodio en forma de rodio metálico, sales de rodio, tales como sus óxidos, acetatos, yoduros, etc., u otros compuestos de coordinación de rodio y similares.

El componente promotor de halógeno del sistema catalizador consiste en un compuesto de halógeno que comprende un haluro orgánico. De este modo se pueden utilizar haluros de alquilo, de arilo, y de alquilo o arilo sustituidos. Preferentemente, el promotor de haluro está presente en forma de haluro de alquilo en el que el radical alquilo corresponde al radical alquilo del alcohol suministrado que se carbonila. De este modo, en la carbonilación de metanol a ácido acético, el promotor de haluro contiene haluro de metilo, y más preferentemente yoduro de metilo.

El medio de reacción líquido utilizado puede incluir cualquier disolvente compatible con el sistema catalizador y puede incluir alcoholes puros o mezclas de los alcoholes de partida y/o el ácido carboxílico deseado y/o ésteres de estos compuestos. El disolvente y el medio de reacción líquido preferentes para el proceso de carbonilación con baja concentración de agua es el producto de ácido carboxílico. De este modo, en la carbonilación del metanol a ácido acético, el disolvente preferente es ácido acético.

El medio de reacción contiene agua, pero en concentraciones muy inferiores a las que hasta el momento se han considerado prácticas para alcanzar velocidades de reacción suficientes. Se ha dado a conocer anteriormente el hecho de que en reacciones de carbonilación catalizadas por rodio del tipo descrito en la presente invención, la adición de agua tiene un efecto beneficioso sobre la velocidad de reacción (Patente USA nº 3.769.329). De este modo, la mayoría de procesos comerciales funcionan con concentraciones de agua, como mínimo, de aproximadamente 14% en peso. Correspondientemente, es completamente inesperado que se puedan alcanzar velocidades de reacción sustancialmente iguales o superiores a las obtenidas con estas concentraciones elevadas de agua para concentraciones de agua menores del 14% en peso y tan bajas como del 0,11% en peso.

De acuerdo con el procedimiento de carbonilación más útil para la obtención de ácido acético según la presente invención, las velocidades de reacción deseadas se obtienen incluso para concentraciones bajas de agua, incluyendo el medio de reacción acetato de metilo y un ión yoduro adicional además del yoduro que está presente como promotor de catalizador, tal como yoduro de metilo u otros yoduros orgánicos. El promotor de yoduro adicional es una sal del yoduro, siendo preferente el yoduro de litio. Se ha descubierto que, para concentraciones bajas de agua, el acetato de metilo y el yoduro de litio actúan como promotores de la velocidad únicamente cuando están presentes concentraciones relativamente altas de cada uno de estos componentes y que dicha promoción es mayor cuando ambos componentes están presentes simultáneamente (Patente USA nº 5.001.259). Se cree que la concentración de yoduro de litio utilizada en el medio de reacción del sistema de reacción de carbonilación preferente es bastante elevada en comparación con los niveles utilizados en la poca técnica anterior que trata el uso de sales de haluro en sistemas de reacción de este tipo. La concentración absoluta de ión yoduro no es una limitación para la utilidad de la presente invención.

La reacción de carbonilación de metanol a ácido acético como producto se puede llevar a cabo poniendo en contacto la alimentación de metanol, que se encuentra en fase líquida, con monóxido de carbono gaseoso que se burbujea a través de un medio de reacción líquido disolvente de ácido acético que contiene el catalizador de rodio, promotor de

ES 2 306 120 T3

yoduro de metilo, acetato de metilo y sal de yoduro soluble adicional, en unas condiciones de temperatura y presión adecuadas para la formación del producto de carbonilación. Se reconocerá de forma general que la concentración de ión yoduro en el sistema catalizador es la que resulta importante y no el catión asociado con el yoduro y que, para una determinada concentración molar de yoduro, la naturaleza del catión no es tan significativa como el efecto de la concentración de yoduro. Se puede utilizar cualquier sal metálica de yoduro, o cualquier sal de yoduro de cualquier catión orgánico, o catión cuaternario tal como una amina o fosfina cuaternaria, o catión inorgánico, siempre y cuando dicha sal sea suficientemente soluble en el medio de reacción para proporcionar el nivel deseado de yoduro. Cuando el yoduro se añade como sal metálica, es preferentemente una sal de yoduro de un miembro del grupo que consiste en los metales del grupo IA y del grupo IIA de la tabla periódica, tal como se describe en el "Handbook of Chemistry and Physics" ("Manual de química y física"), publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975-76 (56ª edición). Particularmente, son útiles los yoduros de metales alcalinos, siendo preferente el yoduro de litio. En el procedimiento de carbonilación con baja concentración de agua más útil en la presente invención, el yoduro adicional utilizado además del promotor de yoduro orgánico está presente en la solución de catalizador en cantidades comprendidas entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20% en peso, el acetato de metilo está presente en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 30% en peso, y el yoduro de litio está presente en cantidades comprendidas entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20% en peso. El catalizador de rodio está presente en cantidades comprendidas entre aproximadamente 200 y aproximadamente 2.000 partes por millón (ppm).

Las temperaturas de reacción típicas para la carbonilación son de aproximadamente 150 a aproximadamente 250°C, siendo el intervalo de temperaturas más preferente de aproximadamente 180 a aproximadamente 220°C. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor puede variar ampliamente, pero típicamente es de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 atmósferas, y preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 atmósferas. Debido a la presión parcial de los subproductos y a la presión de vapor de los líquidos contenidos, la presión total del reactor variará entre aproximadamente 15 y aproximadamente 40 atmósferas.

En la figura 1 se muestra un sistema típico de reacción y recuperación de ácido acético utilizado para la carbonilación catalizada por rodio con promotor de yoduro del metanol a ácido acético, y dicho sistema incluye un reactor de carbonilación de fase líquida, un calentador de vaporización rápida, y una columna de componentes ligeros (14) de yoduro de metilo y ácido acético que presenta un flujo lateral de ácido acético (17) que prosigue hacia su purificación adicional. El reactor y el calentador de vaporización rápida no se muestran en la figura 1, ya que se consideran equipos estándar bien conocidos en la técnica del proceso de carbonilación. Típicamente, el reactor de carbonilación es un reactor del recipiente agitado o una columna de burbujeo, dentro del cual los contenidos del líquido o lodo de reacción se mantienen automáticamente a un nivel constante. En este reactor se introducen continuamente metanol fresco, monóxido de carbono, el agua necesaria suficiente para mantener, como mínimo, una concentración finita de agua en el medio de reacción, solución de catalizador reciclada de la base del calentador de vaporización instantánea, una fase reciclada de yoduro de metilo y acetato de metilo, y una fase reciclada de ácido acético a curso procedente de un decantador receptor de producto de cabeza de la columna de componentes ligeros o de separación (14) de yoduro de metilo y ácido acético. Se utilizan sistemas de destilación que proporcionan medios para recuperar el ácido acético crudo y reciclar la solución de catalizador, el yoduro de metilo y el acetato de metilo hacia el reactor. En un procedimiento preferente, se introduce continuamente en el reactor de carbonilación monóxido de carbono justo por debajo del agitador, que se utiliza para agitar los contenidos. Mediante este medio de agitación, el suministro de gas se dispersa completamente a través del líquido de reacción. Se evacúa un flujo de purga de gases desde el reactor a efectos de impedir la formación de subproductos gaseosos y mantener una determinada presión parcial de monóxido de carbono para una determinada presión total en el reactor. La temperatura del reactor se controla y la alimentación de monóxido de carbono se introduce a una velocidad suficiente para mantener la presión total deseada en el reactor.

El producto líquido se evacúa del reactor de carbonilación a una velocidad suficiente para mantener un nivel constante en el mismo y dicho producto se introduce en el calentador de vaporización rápida. En dicho calentador de vaporización rápida, la solución de catalizador se extrae como flujo de base (principalmente ácido acético que contiene el rodio y la sal de yoduro junto con cantidades menores de acetato de metilo, yoduro de metilo y agua), mientras que el flujo de producto de cabeza de vapor del calentador de vaporización rápida contiene mayoritariamente el producto de ácido acético junto con yoduro de metilo, acetato de metilo y agua. Los gases disueltos que salen del reactor y se introducen en el calentador de vaporización rápida consisten en una parte del monóxido de carbono junto con subproductos gaseosos tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono, los cuales abandonan el calentador de vaporización rápida como parte del producto de cabeza. El flujo de producto de cabeza se dirige a la columna de componentes ligeros o de separación (14) como flujo (26).

En las Patentes USA nº 6.143.930 y 6.339.171, se ha puesto de manifiesto que existe una concentración de PRC, y particularmente de acetaldehído, más alta en la fase ligera que en el flujo de fase pesada que abandona la columna (14), en concreto aproximadamente 3 veces más alta. De este modo, de acuerdo con la presente invención, el flujo que contiene PRC (28) se dirige a un decantador receptor de producto de cabeza (16), desde el cual la fase de componentes ligeros, el flujo (30), se dirige a la columna de destilación (18).

La presente invención se puede considerar de forma amplia como un procedimiento perfeccionado para destilar PRC, principalmente aldehídos y yoduros de alquilo, a partir de un flujo de ácido acético en fase vapor. El flujo en fase vapor se destila y se extrae a efectos de eliminar los PRC. Un procedimiento particularmente preferente para eliminar

ES 2 306 120 T3

aldehídos y yoduros de alquilo de un primer flujo de ácido acético en fase vapor y para reducir los niveles de ácido propiónico en el producto de ácido acético, incluye las siguientes etapas:

- 5 a) condensar el primer flujo de ácido acético en fase vapor en un primer condensador y separarlo bifásicamente a efectos de formar un primer producto en fase líquida pesada y un primer producto en fase líquida ligera, conteniendo dicha primera fase líquida pesada una mayor proporción de componentes catalíticos que dicho primer producto en fase líquida ligera;
- 10 b) destilar el producto en fase líquida ligera en una primera columna de destilación a efectos de formar un segundo flujo de producto de ácido acético en fase vapor enriquecido con aldehídos y yoduros de alquilo con respecto a dicho primer flujo de ácido acético en fase vapor;
- 15 c) condensar el segundo flujo en fase vapor en un segundo condensador a efectos de formar un segundo producto en fase líquida;
- d) destilar el segundo producto en fase líquida en una segunda columna de destilación a efectos de formar un tercer flujo en fase vapor;
- 20 e) condensar el tercer flujo en fase vapor y extraer el flujo condensado con agua a efectos de eliminar el acetaldehído residual del mismo; y
- f) reciclar, como mínimo, una parte del tercer flujo en fase vapor extraído a la segunda columna de destilación.

25 En la figura 1 se muestra una realización según la técnica anterior tal como se da a conocer en la Patente USA nº 6.339.171. Haciendo referencia a la figura 1, el primer flujo de ácido acético en fase vapor (28) contiene yoduro de metilo, acetato de metilo, acetaldehído y otros componentes de carbonilo. A continuación, este flujo se condensa y se separa (en el recipiente -16-) a efectos de separar el producto en fase pesada que contiene la mayor proporción de componentes catalíticos, que se recicla al reactor (no mostrado en la figura 1) y una fase ligera (30) que contiene acetaldehído, agua y ácido acético.

30 Posteriormente, cada fase del producto de cabeza de componentes ligeros se puede destilar a efectos de eliminar los PRC del flujo, principalmente el componente acetaldehído, aunque resulta preferente eliminar los PRC de la fase ligera (30), ya que se ha descubierto que la concentración de acetaldehído es ligeramente mayor en dicha fase. En la realización ilustrada y descrita en el presente documento, la destilación se lleva a cabo en dos etapas; sin embargo, se apreciará que dicha destilación se puede llevar a cabo también en una única columna.

35 La fase ligera (30) se dirige a la columna (18), que sirve para formar una segunda fase de vapor (36) enriquecida en aldehídos y yoduros de alquilo con respecto al flujo (28). El vapor (36) se condensa (recipiente -20-) y se separa bifásicamente a efectos de formar un segundo producto en fase líquida pesada y un segundo producto en fase líquida ligera. Este segundo producto en fase líquida ligera contiene una mayor proporción de componentes catalíticos que la segunda fase líquida ligera, y posteriormente se recicla hacia el reactor. La segunda fase líquida ligera (40) que contiene acetaldehído, yoduro de metilo, metanol y acetato de metilo, se dirige a una segunda columna de destilación (22), en la que el acetaldehído se separa de los otros componentes. Se ha descubierto que este procedimiento según la invención reduce y/o elimina, como mínimo, el 50% de las impurezas de yoduro de alquilo del flujo de ácido acético. También se ha puesto de manifiesto que el acetaldehído y sus derivados se reducen y/o eliminan, como mínimo, en un 50%, más a menudo en más del 60%. En consecuencia, es posible mantener la concentración de ácido propiónico en el producto de ácido acético por debajo de aproximadamente 400 partes por millón en peso y preferentemente por debajo de 250 partes por millón.

50 Desde la parte superior de la columna de componentes ligeros o de separación (14), se eliminan vapores a través del flujo (28), se condensan y se dirigen al recipiente (16). Dichos vapores se enfrían a una temperatura suficiente para condensar y separar el yoduro de metilo, acetato de metilo, acetaldehído y otros componentes de carbonilo condensables y el agua en dos fases. Una parte del flujo (28) contiene gases no condensables, tales como dióxido de carbono, hidrógeno y similares, y se puede evacuar tal como se muestra en el flujo (29) de la figura 1. La fase pesada del flujo (28) también abandona el decantador de recepción de productos de cabeza (16), pero no se ilustra en la figura 1. Normalmente, esta fase pesada se recicla al reactor, pero un flujo de deslizamiento, habitualmente una pequeña cantidad, por ejemplo del 25% en volumen, preferentemente menos de aproximadamente 20% en volumen, de la fase pesada también se puede dirigir a un procedimiento de tratamiento de carbonilo, y el resto se recicla al reactor o sistema de reacción. Este flujo de deslizamiento de la fase pesada se puede tratar individualmente o en combinación con la fase ligera (flujo -30-) para una destilación y extracción adicionales de las impurezas de carbonilo.

65 La fase ligera (flujo -30-) se dirige a la columna de destilación (18). Una parte del flujo (30) se dirige de nuevo a la columna de componentes ligeros (14) como flujo de reflujo (34). El resto del flujo (30) se introduce en la columna (18) como flujo (32) aproximadamente a la mitad de la columna. La columna (18) sirve para concentrar los componentes aldehído del flujo (32) en el flujo de producto de cabeza (36), separando el agua y el ácido acético de los componentes más ligeros. El flujo (32) se destila en una primera columna de destilación (18), que preferentemente contiene aproximadamente 40 platos, y en la cual la temperatura varía de aproximadamente 283°F (139,4°C) en la parte inferior a aproximadamente 191°F (88,3°C) en la parte superior de la columna. Por la parte inferior de (18) sale el flujo (38),

ES 2 306 120 T3

que contiene aproximadamente un 70% de agua y un 30% de ácido acético. El flujo (38) se procesa, generalmente se enfría utilizando un intercambiador de calor, se recicla hacia el decantador de producto de cabeza de columna de componentes ligeros (16) a través de los flujos (46), (48) y finalmente al reactor o sistema de reacción. Se ha puesto de manifiesto que el reciclaje de una parte del flujo (38), identificado como flujo (46), de nuevo a través del decantador (16), aumenta la eficacia del procedimiento según la invención y permite que esté presente más acetaldehído en la fase ligera, flujo (32). Se ha puesto de manifiesto que el flujo (36) presenta aproximadamente siete veces más aldehído cuando el flujo (38) se recicla de este modo a través del decantador (16). Por la parte superior de la columna (18) sale el flujo (36), que contiene PRC, y en particular acetaldehído, yoduro de metilo, acetato de metilo y metanol, y yoduros de alquilo. A continuación, el flujo (36) se dirige a un receptor de producto de cabeza (20) después de haber sido enfriado a efectos de condensar cualquier gas condensable presente.

Del receptor de producto de cabeza (20) sale el flujo (40), que contiene acetaldehído, yoduro de metilo, acetato de metilo y metanol. Una parte del flujo (40) se retorna a la columna (18) como flujo de reflujo (42). El resto del flujo (40) se introduce en una segunda columna de destilación (22), cerca de la parte inferior de dicha columna. La columna (22) sirve para separar la mayoría del acetaldehído del yoduro de metilo, acetato de metilo y metanol del flujo (40). En una realización, la columna (22) contiene aproximadamente 100 platos y se hace funcionar a una temperatura que varía desde aproximadamente 224°F (106,6°C) en la parte inferior hasta aproximadamente 175°F (79,4°C) en la parte superior. En una realización preferente alternativa, la columna (22) contiene empaquetamiento estructurado en lugar de platos. El empaquetamiento preferente es un empaquetamiento estructurado con un área interfásica de aproximadamente 65 pies²/pies³, preferentemente fabricada en una aleación metálica tal como 2205 u otro material de empaquetamiento similar, siempre y cuando sea compatible con las composiciones que se deben purificar en la columna. Durante la experimentación se observó que la carga uniforme de la columna, que es necesaria para una buena separación, era mejor con empaquetamiento estructurado que con platos. Alternativamente, se puede utilizar empaquetamiento cerámico. El residuo de la columna (22), el flujo (44), sale en la parte inferior de la columna y se recicla al proceso de carbonilación.

Tal como se describe en la Patente USA nº 6.339.171, se ha descubierto que durante el calentamiento de la columna (22), se forman polímeros de acetaldehído de alto peso molecular. Se cree que estos polímeros de alto peso molecular (peso molecular mayor de aproximadamente 1.000) se forman durante el proceso de la fase ligera, y son viscosos y tixotrópicos. Cuando se aplica calor al sistema, tienden a endurecerse y adherirse a las paredes de la torre, donde su eliminación resulta complicada. Una vez polimerizados, son sólo ligeramente solubles en disolventes orgánicos o acuosos, y sólo se pueden eliminar del sistema por medios mecánicos. En consecuencia, se requiere un inhibidor, preferentemente en la columna (22), a efectos de reducir la formación de estas impurezas, es decir, metaldehído y paraldehído y polímeros de acetaldehído de mayor peso molecular (AcH). Estos inhibidores consisten habitualmente en alcoholes C₁₋₁₀, preferentemente metanol; agua; ácido acético y similares, utilizados individualmente o combinados unos con otros, o con uno o varios otros inhibidores. El flujo (46), que es una parte del residuo de la columna (18) y un flujo de deslizamiento del flujo (38), contiene agua y ácido acético y, en consecuencia, puede servir como inhibidor. Tal como se muestra en la figura 1, el flujo (46) se separa para formar los flujos (48) y (50). El flujo (50) se añade a la columna (22) a efectos de inhibir la formación de impurezas de metaldehído y paraldehído y polímeros de mayor peso molecular. Dado que el residuo de la segunda columna (22) se recicla al reactor, todos los inhibidores añadidos deben ser compatibles con la química de la reacción. Se ha descubierto que pequeñas cantidades de agua, metanol, ácido acético o una combinación de los mismos, no interfieren con la química de la reacción y prácticamente eliminan la formación de polímeros de acetaldehído. El flujo (50) también se utiliza preferentemente como inhibidor, ya que este material no modifica el balance de agua del reactor. Aunque el agua no es particularmente preferente como inhibidor, añadiendo agua a la columna (22) se obtienen otras ventajas importantes, tal como se describe a continuación.

En la parte superior de la columna (22) sale el flujo (52), que contiene los PRC. El flujo (52) se dirige a un condensador y posteriormente al receptor de producto de cabeza (24). Tras la condensación, todos los materiales no condensables se evacúan del receptor (24); los materiales condensados abandonan el receptor (24) como flujo (54). El flujo (56), un flujo de deslizamiento del flujo (54), se utiliza como reflujo para la columna (22). En la parte inferior de la columna (22) sale el flujo (44), que contiene yoduro de metilo, metanol, acetato de metilo, metanol y agua. Este flujo se combina con el flujo (66), que se describe a continuación, y se dirige al reactor.

Es importante para el mecanismo de extracción que el flujo de producto de cabeza de la columna (22) se mantenga frío, habitualmente a una temperatura de aproximadamente 13°C. Dicho flujo se puede obtener o mantener a aproximadamente 13°C mediante técnicas convencionales conocidas por los expertos en la materia, o mediante cualquier mecanismo generalmente aceptado por la industria.

Después de abandonar el receptor (24), el flujo (58) se hace pasar preferentemente a través de un condensador/refrigerador (ahora, flujo -62-) y a continuación se suministra a un extractor (27) a efectos de eliminar y reciclar pequeñas cantidades de yoduro de metilo del flujo acuoso de PRC. En el extractor (27), los PRC y los yoduros de alquilo se extraen con agua, preferentemente agua procedente de un flujo interno, de tal modo que se mantiene el balance de agua dentro del sistema de reacción. Como resultado de esta extracción, el yoduro de metilo se separa de la fase acuosa de PRC y yoduro de alquilo. En una realización preferente, se utiliza un mezclador-sedimentador con una relación de agua a alimentación de aproximadamente 2.

El flujo acuoso de extracción (64) abandona el extractor por la parte superior del mismo. Esta fase acuosa rica en PRC, y particularmente rica en acetaldehído, se dirige a tratamiento de aguas. También abandona el extractor el flujo

ES 2 306 120 T3

de refinado (66), que contiene yoduro de metilo, que habitualmente se recicla al sistema de reacción y finalmente al reactor.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el retornar, como mínimo, una parte del flujo de refinado (66) a la columna de destilación (22), mejora la eficacia de eliminación de aldehído del sistema en su conjunto. Esto se puede llevar a cabo retornando, como mínimo, una parte del flujo (66) a cualquier punto comprendido entre el flujo (32) (la alimentación hacia la columna -18-) y el extractor (27). En la realización mostrada en la figura 2, una parte del flujo (66) se divide como flujo (68) y se suministra a la columna (22), ya sea mezclándolo con el flujo de alimentación de la columna (40) o suministrando el flujo (68) directamente a la columna en otro punto.

En una realización de la presente invención, todo el flujo (66) se puede retornar a la columna (22). Sin embargo, se ha descubierto que es más preferible retornar, como mínimo, una parte del flujo (66) al sistema de reacción, que retornar todo el flujo a la columna (22). Cuando los solicitantes empezaron a realizar ensayos sobre la presente invención, se observó que la presión en la columna (22) aumentaba significativamente a lo largo del tiempo, lo que indicaba una acumulación de un componente volátil en el sistema que no se estaba eliminando en la extracción. Los solicitantes descubrieron que dentro de la columna (22) tenían lugar una serie de reacciones químicas, incluyendo la hidrólisis del acetato de metilo y el yoduro de metilo a metanol, y la subsiguiente formación de dimetiléter (DME). El DME fue identificado como el componente volátil que causaba el aumento de presión en la columna. Cuando todo el flujo de refinado (66) procedente del extractor (27) se recicla a la columna (22), el DME que se forma en la columna no se elimina del sistema. Sin embargo, se puso de manifiesto que este problema se podía resolver reciclando una parte del flujo (66) directa o indirectamente al sistema del reactor. Por ejemplo, el flujo (66) se puede reciclar al recipiente (16), donde se combina con la fase pesada que retorna al reactor, tal como se ha descrito anteriormente. Dado que el DME se puede carbonilar en el reactor para producir ácido acético, el reciclaje de parte del flujo que contiene DME (66) directa o indirectamente al reactor impide eficazmente que el DME se acumule en el sistema de eliminación de acetaldehído.

Sin embargo, al mismo tiempo, los solicitantes de la presente invención también han descubierto una ventaja inesperada en la presencia de pequeñas cantidades de DME en el sistema de eliminación de acetaldehído. Específicamente, se puso de manifiesto que el DME reduce la solubilidad de yoduro de metilo en agua. De este modo, la presencia de DME en la alimentación al extractor (27) reduce la cantidad de yoduro de metilo extraída hacia el flujo (64) y que se pierde en el tratamiento de aguas residuales. A título de ejemplo, los solicitantes observaron que la concentración de yoduro de metilo en el flujo (64) disminuía desde aproximadamente 1,8% cuando no había presencia de DME hasta aproximadamente 0,5% cuando el DME estaba presente. Tal como se ha descrito anteriormente, dado que el yoduro de metilo es un componente particularmente costoso del sistema de reacción, es altamente deseable minimizar la cantidad de yoduro de metilo que se elimina del procedimiento como residuo, de tal modo que se reduce la cantidad de yoduro de metilo fresco que se debe suministrar al reactor. Correspondientemente, otro aspecto de la presente invención incluye la etapa de inyectar DME adicional antes del extractor (27), por ejemplo en el flujo (62), a efectos de reducir la pérdida de yoduro de metilo en el flujo acuoso de extracción (64). Alternativamente, es posible generar DME adicional dentro del procedimiento suministrando agua adicional a la columna (22), ya sea en el flujo de alimentación (40) o en el flujo de reflujo (56).

Aunque la invención se ha descrito haciendo referencia a las realizaciones preferentes, es posible para los expertos en la materia llevar a cabo modificaciones y alteraciones evidentes. Particularmente, aunque la presente invención se ha descrito anteriormente de forma general utilizando la fase de componentes ligeros de la columna (14), cualquier flujo del procedimiento de carbonilación con una concentración alta de PRC y yoduros de alquilo se puede tratar de acuerdo con la presente invención. En consecuencia, se pretende que la invención incluya completamente todas las modificaciones y alteraciones de este tipo que entren dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes o de equivalentes de las mismas.

ES 2 306 120 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la reducción y/o eliminación de compuestos reductores de permanganato (PRC) y compuestos de yoduro de alquilo C_{2-12} formados en la carbonilación de un reactivo susceptible de ser carbonilado, seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, acetato de metilo, formiato de metilo y dimetiléter, y mezclas de los mismos, a efectos de obtener un producto que comprende ácido acético, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 10 separar dicho producto de carbonilación a efectos de obtener una fase volátil, que comprende ácido acético, y una fase menos volátil;
- 15 destilar dicha fase volátil a efectos de obtener un producto purificado de ácido acético y un primer producto de cabeza que comprende yoduro orgánico, agua, ácido acético y, como mínimo, un PRC;
- 20 destilar, como mínimo, una parte del primer producto de cabeza en un aparato de destilación a efectos de formar un segundo producto de cabeza enriquecido en PRC;
- extraer el segundo producto de cabeza con agua y separar del mismo un flujo acuoso que comprende dicho, como mínimo, un PRC; y
- reciclar, como mínimo, una primera parte del segundo producto de cabeza extraído hacia dicho aparato de destilación.
- 25 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el perfeccionamiento comprende además la introducción, como mínimo, de una segunda parte del segundo producto de cabeza extraído, directa o indirectamente en el medio de reacción.
- 30 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que dicho segundo producto de cabeza comprende dimetiléter en una cantidad efectiva para reducir la solubilidad del yoduro de metilo en dicho flujo acuoso.
- 35 4. Procedimiento, según la reivindicación 2, que comprende además la etapa de añadir dimetiléter al segundo producto de cabeza.
5. Procedimiento, según la reivindicación 2, que comprende además la formación de dimetiléter en dicho aparato de destilación.
- 40 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, que comprende además la etapa de añadir agua a un flujo asociado con dicho aparato de destilación, formándose de este modo dimetiléter en dicho aparato de destilación.
- 45 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la primera parte reciclada del segundo producto de cabeza extraído se suministra al aparato de destilación junto con la primera parte de producto de cabeza.
8. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la primera parte reciclada del segundo producto de cabeza extraído se suministra al aparato de destilación separada de la primera parte de producto de cabeza.
- 50 9. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de añadir dimetiléter, como mínimo, a un flujo seleccionado entre el grupo que consiste en dicha fase volátil, dicho primer producto de cabeza, dicho segundo producto de cabeza, un flujo de reflujo asociado con la destilación de dicha fase volátil y un flujo de reflujo de dicho aparato de destilación.
- 55 10. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicho, como mínimo, un PRC comprende acetaldehído.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que una cantidad suficiente de dicho acetaldehído se elimina de dicha fase volátil a efectos de mantener una concentración menor de aproximadamente 400 partes por millón en peso de ácido propiónico en dicho producto purificado de ácido acético.
- 60 12. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que una cantidad suficiente de dicho acetaldehído se elimina de dicha fase volátil a efectos de mantener una concentración menor de aproximadamente 250 partes por millón en peso de ácido propiónico en dicho producto purificado de ácido acético.
- 65 13. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la etapa de destilación de dicho primer producto de cabeza comprende una serie de etapas de destilación consecutivas, y en el que la primera parte de dicho segundo producto de cabeza extraído se recicla a un flujo asociado con la segunda etapa o etapa posterior de dichas etapas de destilación.
14. Procedimiento, para producir ácido acético, que comprende las etapas de:
- (a) carbonilar, como mínimo, un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en metanol, acetato de metilo, formiato de metilo y dimetiléter en un reactor que contiene un medio adecuado de reacción;

ES 2 306 120 T3

- (b) separar los productos de dicha carbonilación en una fase de producto volátil que comprende ácido acético y, como mínimo, un compuesto reductor de permanganato (PRC), y una fase menos volátil;
- 5 (c) destilar dicha fase de producto volátil a efectos de obtener un producto purificado de ácido acético y un primer producto de cabeza que comprende yoduro orgánico, agua, ácido acético y, como mínimo, un PRC;
- (d) destilar, como mínimo, una parte del primer producto de cabeza a efectos de obtener un segundo producto de cabeza enriquecido en PRC; y
- 10 (e) extraer el segundo producto de cabeza con agua y separar del mismo un extracto acuoso que contiene PRC concentrados para su eliminación,

en el que, como mínimo, una primera parte del segundo producto de cabeza extraído se recicla y se destila en la etapa (d) con el primer producto de cabeza.

15 15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que dicho segundo producto de cabeza comprende dimetiléter en una cantidad efectiva para reducir la solubilidad del yoduro de metilo en dicho flujo acuoso.

20 16. Procedimiento, según la reivindicación 14, que comprende además la etapa de añadir dimetiléter, como mínimo, a un flujo seleccionado entre el grupo que consiste en dicha fase volátil, dicho primer producto de cabeza, dicho segundo producto de cabeza, un flujo de reflujo asociado con la destilación de la fase volátil y un flujo asociado con la destilación de la primera parte de producto de cabeza.

25 17. Procedimiento, según la reivindicación 14, que comprende además el reciclaje, como mínimo, de una segunda parte del segundo producto de cabeza extraído directa o indirectamente al reactor.

18. Procedimiento, según la reivindicación 17, que comprende además la formación de dimetiléter durante la destilación de la primera parte del producto de cabeza, y la reacción, como mínimo, de una parte del dimetiléter con monóxido de carbono en el reactor.

30 19. Procedimiento, según la reivindicación 18, que comprende además la etapa de inyectar agua en el primer producto de cabeza o en la primera parte del segundo producto de cabeza extraído a efectos de favorecer la formación de dimetiléter durante la destilación de la primera parte de producto de cabeza.

35 20. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que la etapa de destilar, como mínimo, una parte del primer producto de cabeza comprende una serie de etapas de destilación consecutivas, y en el que la primera parte de dicho segundo producto de cabeza extraído se recicla a un flujo asociado con la segunda etapa o etapa posterior de dichas etapas de destilación.

40 21. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que dicho, como mínimo, un PRC comprende acetaldehído.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que una cantidad suficiente de dicho acetaldehído se elimina de dicha fase volátil a efectos de mantener una concentración menor de aproximadamente 400 partes por millón en peso de ácido propiónico en dicho producto purificado de ácido acético.

45 23. Procedimiento, según la reivindicación 21, en el que una cantidad suficiente de dicho acetaldehído se elimina de dicha fase volátil a efectos de mantener una concentración menor de aproximadamente 250 partes por millón en peso de ácido propiónico en dicho producto purificado de ácido acético.

50 24. Procedimiento para separar una mezcla que contiene agua, ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, metanol, como mínimo un yoduro de alquilo C_{2-12} y, como mínimo, un compuesto reductor de permanganato (PRC), que comprende:

- 55 (a) destilar la mezcla a efectos de obtener un flujo de producto de cabeza enriquecido en PRC que comprende yoduro de metilo, agua y dicho, como mínimo, un PRC;
- (b) extraer el flujo de producto de cabeza enriquecido en PRC con agua y separar del mismo un flujo acuoso que contiene dicho, como mínimo, un PRC; y
- 60 (c) destilar, como mínimo, una primera parte del producto de cabeza enriquecido en PRC extraído con la mezcla.

25. Procedimiento, según la reivindicación 24, en el que la etapa de destilar la mezcla comprende una serie de etapas de destilación consecutivas, y en el que la primera parte de dicho producto de cabeza enriquecido en PRC extraído se recicla a un flujo asociado con la segunda etapa o etapa posterior de dichas etapas de destilación.

65 26. Procedimiento, según la reivindicación 24, que comprende además la etapa de añadir dimetiléter, como mínimo, a un flujo seleccionado entre el grupo que consiste en dicha mezcla, dicho producto de cabeza enriquecido en PRC, y flujos asociados con dicha destilación.

ES 2 306 120 T3

27. Procedimiento, según la reivindicación 24, en el que dicho segundo producto de cabeza comprende dimetiléter en una cantidad efectiva para reducir la solubilidad del yoduro de metilo en dicho flujo acuoso.

5 28. Procedimiento, según la reivindicación 24, que comprende además la etapa de proporcionar dicha mezcla separando una composición líquida en una fase ligera y una fase pesada, comprendiendo dicha composición líquida agua, ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, metanol, como mínimo un yoduro de alquilo C₂₋₁₂ y dicho, como mínimo, un PRC, comprendiendo la fase ligera dicha mezcla y comprendiendo la fase pesada yoduro de metilo.

10 29. Procedimiento, según la reivindicación 28, que comprende además las etapas de:

llevar a cabo una separación de fases liquido-vapor en el efluente de un reactor de carbonilación de metanol a efectos de formar una fase de vapor y una fase líquida;

15 destilar la fase de vapor a efectos de formar un primer producto de cabeza y un producto líquido; y

condensar, como mínimo, una parte del primer producto de cabeza a efectos de proporcionar dicha composición líquida.

20 30. Procedimiento, según la reivindicación 29, en el que dicho, como mínimo, un PRC comprende acetaldehído.

31. Procedimiento, según la reivindicación 30, en el que una cantidad suficiente de dicho acetaldehído se elimina de dicha fase volátil a efectos de mantener una concentración menor de aproximadamente 400 partes por millón en peso de ácido propiónico en dicho producto purificado de ácido acético.

25 32. Procedimiento, según la reivindicación 30, en el que una cantidad suficiente de dicho acetaldehído se elimina de dicha fase volátil a efectos de mantener una concentración menor de aproximadamente 250 partes por millón en peso de ácido propiónico en dicho producto purificado de ácido acético.

30 33. Procedimiento, según la reivindicación 29, que comprende además reciclar, como mínimo, una parte del producto de cabeza enriquecido en PRC extraído directa o indirectamente al reactor de carbonilación.

34. Procedimiento, según la reivindicación 33, que comprende además la etapa de añadir dimetiléter al producto de cabeza enriquecido en PRC.

35 35. Procedimiento, según la reivindicación 33, que comprende además la formación de dimetiléter durante la destilación de dicha mezcla, y la reacción, como mínimo, de una parte del dimetiléter con monóxido de carbono en el reactor.

40 36. Procedimiento, según la reivindicación 35, que comprende además la etapa de añadir agua a la mezcla, a un flujo asociado con la destilación de la mezcla, o a la primera parte del producto de cabeza enriquecido en PRC extraído, a efectos de favorecer la formación de dimetiléter durante la destilación.

45

50

55

60

65

FIG.1 (TÉCNICA ANTERIOR)

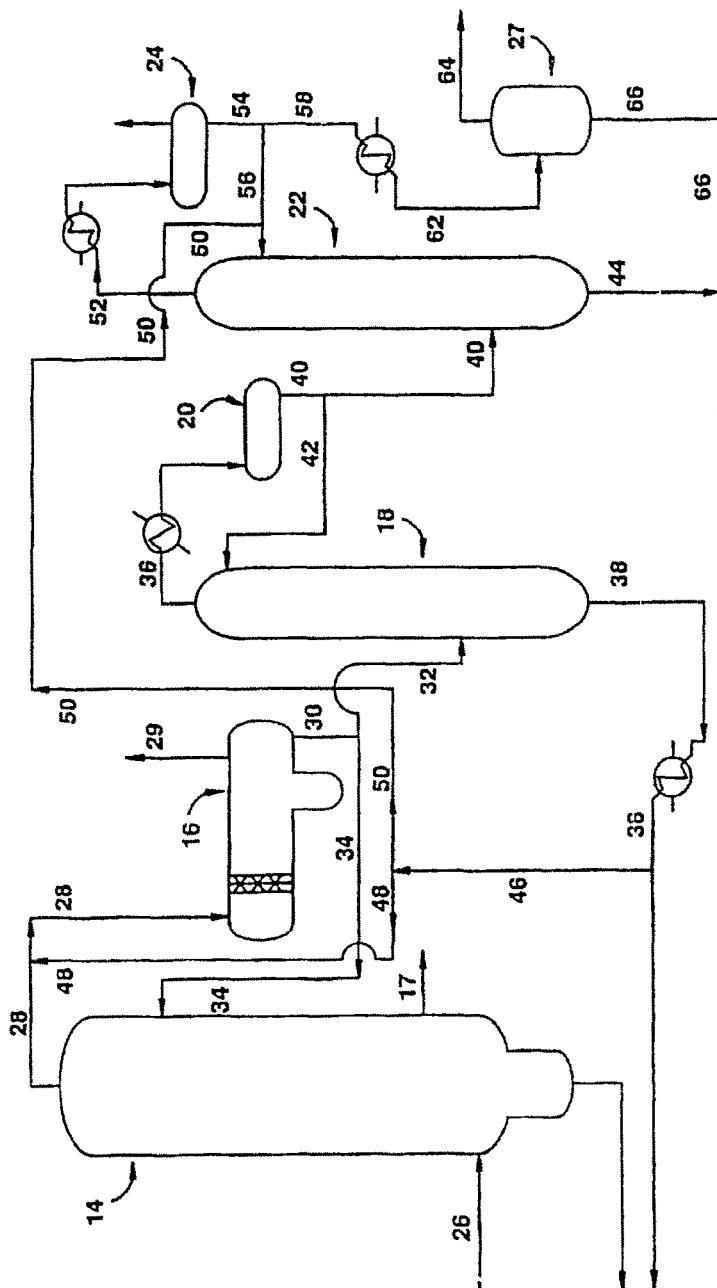


FIG. 2

