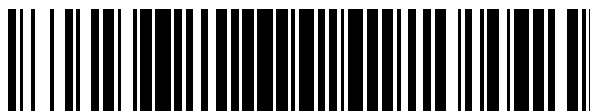


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 918**

51 Int. Cl.:
C07C 51/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09711918 .4**
96 Fecha de presentación: **11.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2244995**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2010**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ácido acético**

30 Prioridad:
19.02.2008 EP 08250564

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.04.2012

73 Titular/es:
BP Chemicals Limited
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB

72 Inventor/es:
BREEDEN, Clive Richard;
FROOM, Simon Frederik Thomas;
HENNIGAN, Sean Anthony y
SMITH, Stephen, James

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 377 918 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ácido acético

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol y/o derivados reactivos del mismo.

- 5 La producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol y/o derivados reactivos del mismo en presencia de un catalizador de rodio se describe, por ejemplo, en GB-A-1.233.121, EP 0384652 y EP 0391680. El procedimiento en presencia de un catalizador de iridio se describe, por ejemplo, en GB-A-1234641, US-A-3772380, EP 0616997, EP 0618184, EP 0786447, EP 0643034, EP 0752406.

- 10 Howard et ál. en Catalysis Today, 18 (1993), 325-354, describen la carbonilación general catalizada por rodio e iridio de metanol en ácido acético. Se dice que el procedimiento de carbonilación de metanol continuo, catalizado y homogéneo consiste en tres secciones básicas; reacción, purificación y tratamiento del gas de escape. La sección de reacción comprende un reactor de depósito agitado, que funciona a temperatura elevada, y un recipiente de vaporización. La composición líquida de reacción se retira del reactor y se hace pasar a través de una válvula vaporizadora al recipiente de vaporización, en el que una fracción de vapor, que comprende componentes condensables (incluyendo ácido acético obtenido como producto) y gas de escape de baja presión, se separa de una fracción líquida. La fracción de vapor se hace pasar a continuación a la sección de purificación, mientras que la fracción líquida se recicla al reactor. Se dice que la sección de purificación comprende una serie de columnas de destilación en las que las impurezas se retiran del producto de ácido acético.

- 20 EP 0685446 se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido acético que comprende carbonilar metanol con monóxido de carbono en un primer reactor en presencia de un catalizador de rodio. El fluido de reacción que contiene monóxido de carbono disuelto se hace pasar desde el primer reactor hasta un segundo reactor en el que el monóxido de carbono disuelto, sin la alimentación de monóxido de carbono adicional, se hace reaccionar más antes de que el fluido de reacción se introduzca en una zona de vaporización.

- 25 EP 0846674 describe un procedimiento en fase líquida para la producción de ácido carboxílico que comprende carbonilar un alcohol alquílico con monóxido de carbono en una primera zona de reacción en presencia de un catalizador de iridio en el que al menos una porción de la composición líquida de reacción junto con dióxido de carbono disuelto y/o arrastrado se extrae de la primera zona de reacción y se hace pasar a una segunda zona de reacción, y en el que al menos una porción del monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado en la composición de reacción extraída se hace reaccionar mediante carbonilación adicional en la segunda zona de reacción para producir producto de ácido carboxílico adicional, antes de que la composición de reacción se haga pasar a una zona de vaporización.

Ni EP 0685446 ni EP 0846674 enseñan o sugieren que un incremento en la temperatura a través del reactor secundario pueda tener ningún efecto beneficioso en el procedimiento de carbonilación.

- 35 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que en la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol y/o derivados reactivos del mismo con monóxido de carbono surge una variedad de ventajas cuando la temperatura de la composición líquida de reacción se incrementa durante el paso de la composición líquida de reacción a través del reactor secundario.

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de ácido acético, procedimiento que comprende las etapas de:

- 40 (a) introducir metanol y/o a derivados reactivos del mismo y monóxido de carbono en una primera zona de reacción que contiene una composición líquida de reacción que comprende un catalizador de carbonilación, opcionalmente un promotor de catalizador de carbonilación, yoduro de metilo, acetato de metilo, ácido acético y agua;
- (b) extraer al menos una porción de la composición líquida de reacción junto con monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado y otros gases de la primera zona de reacción;
- 45 (c) hacer pasar al menos una porción de la composición líquida de reacción extraída a una segunda zona de reacción, en la que se consume al menos una porción del monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado;
- (d) hacer pasar al menos una porción de la composición líquida de reacción procedente de la segunda zona de reacción a una zona de separación por vaporización para formar: una fracción de vapor, que comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y gas de escape de baja presión, gas de escape de baja presión que comprende monóxido de carbono; y una fracción líquida, que comprende catalizador de carbonilación y promotor de catalizador de carbonilación opcional;
- 50

(e) hacer pasar la fracción de vapor procedente de la zona de separación por vaporización a una o más zonas de destilación para recuperar producto de ácido acético;

5 en el que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción está en el intervalo de 170 a 195°C; y la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar desde la segunda zona de reacción a la zona de separación de vaporización es al menos 8°C mayor que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.

10 En el procedimiento de la presente invención la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar desde la segunda zona de reacción hasta la zona de separación por vaporización es al menos 8°C mayor que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción. Este incremento en la temperatura permite una separación mejorada de ácido acético y otros componentes condensables procedentes del catalizador de carbonilación y el promotor de catalizador de carbonilación opcional en la zona de separación por vaporización. Así, la fracción de vapor procedente de la zona de separación por vaporización será más rica en ácido acético, permitiendo de ese modo que se alcance un rendimiento superior de ácido acético. Además, se reducirán el volumen y el caudal de la fracción líquida.

15 Incrementar la temperatura de la composición líquida de reacción después de su extracción de la primera zona de reacción y antes de su paso a la zona de separación por vaporización permite que la primera zona de reacción se haga funcionar a una temperatura inferior que la que podrían emplearse de otro modo. El funcionamiento de la primera zona de reacción a una temperatura reducida dará como resultado una presión parcial incrementada de monóxido de carbono. Esto puede ser ventajoso ya que una presión parcial de monóxido de carbono incrementada
20 dará como resultado una velocidad de carbonilación incrementada.

Alternativamente, cuando no es deseable una velocidad de carbonilación incrementada, la presión parcial de monóxido de carbono puede mantenerse, por ejemplo, al reducir la velocidad a la que el gas de escape de alta presión se ventila desde la primera zona de reacción. Esto es ventajoso ya que se reduce la pérdida de monóxido de carbono a la atmósfera.

25 Así, la presente invención proporciona un procedimiento mejorado para la producción de ácido acético mediante carbonilación de metanol y/o derivados reactivos del mismo. En particular, según se describe anteriormente, el rendimiento de producto de ácido acético se mejora, proporcionando de ese modo un procedimiento más económico.

30 En el procedimiento de la presente invención, derivados reactivos adecuados de metanol incluyen acetato de metilo, éter dimetílico y yoduro de metilo. Una mezcla de metanol y/o derivados reactivos del mismo puede usarse como los reaccionantes en el procedimiento de la presente invención. Preferiblemente, se usan metanol y/o acetato de metilo como reaccionantes.

Puede formarse acetato de metilo in situ en la composición líquida de reacción mediante la reacción de metanol y/o derivados reactivos del mismo con el producto de ácido acético o el disolvente. Preferiblemente, la concentración de acetato de metilo en la composición líquida de reacción en la primera zona de reacción está en el intervalo de 2 a 50% en peso, más preferiblemente de 3 a 35% en peso.

Preferiblemente, la concentración de yoduro de metilo en la composición líquida de reacción en la primera zona de reacción está independientemente en el intervalo de 1 a 20% en peso, preferiblemente de 2 a 16% en peso.

40 El procedimiento de la presente invención puede emplear un catalizador de carbonilación de metal noble del grupo VIII. Preferiblemente, el catalizador de carbonilación comprende rodio, indio o mezclas de los mismos. Cuando el catalizador es rodio, el promotor de catalizador de carbonilación opcional puede seleccionarse del grupo que consiste en yoduros de metales alcalinos, por ejemplo yoduro de litio, yoduros de metales alcalinotérreos, yoduros de metales del grupo del aluminio y/o sales de yoduro orgánicas. Cuando el catalizador es iridio, el promotor de catalizador de carbonilación opcional puede seleccionarse del grupo que consiste en rutenio, osmio, renio y mezclas de los mismos.

45 Cuando el catalizador de carbonilación es iridio, el catalizador de iridio puede comprender cualquier compuesto que contenga iridio que sea soluble en la composición líquida de reacción. El catalizador de iridio puede añadirse a la composición líquida de reacción en cualquier forma adecuada que se disuelva en la composición líquida de reacción o sea convertible en una forma soluble. Preferiblemente, el iridio puede usarse como un compuesto libre de cloruro, tal como acetatos que son solubles en uno o más de los componentes de la composición líquida de reacción, por ejemplo agua y/o ácido acético, y así pueden añadirse a la reacción como soluciones en los mismos. Ejemplos de compuestos que contienen iridio adecuados que pueden añadirse a la composición líquida de reacción incluyen IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, iridio metálico, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, acetato de iridio,

50

$[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ y ácido hexacloroirídico $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, preferiblemente, complejos de iridio libres de cloruro tales como acetatos, oxalatos y acetoacetatos.

Preferiblemente, la concentración del catalizador de iridio en la composición líquida de reacción en las zonas de reacción primera y segunda está independientemente en el intervalo de 100 a 6000 ppm en peso de iridio.

- 5 Cuando el catalizador de carbonilación es iridio, el promotor de catalizador de carbonilación es preferiblemente rutenio. El promotor puede comprender cualquier compuesto que contiene rutenio que sea soluble en la composición líquida de reacción. El promotor de rutenio puede añadirse a la composición líquida de reacción en cualquier forma adecuada que se disuelva en la composición líquida de reacción o sea convertible en una forma soluble. Preferiblemente, el compuesto promotor de rutenio puede usarse como compuestos libres de cloruro tales como acetatos que son solubles en uno o más de los componentes de la composición líquida de reacción, por ejemplo
- 10 agua y/o ácido acético, y así pueden añadirse a la reacción como soluciones en los mismos.

- Ejemplos de compuestos que contienen rutenio adecuados que pueden usarse incluyen cloruro de rutenio (III), trihidrato de cloruro de rutenio (III), cloruro de rutenio (IV), bromuro de rutenio (III), yoduro de rutenio (III), rutenio metálico, óxidos de rutenio, formiato de rutenio (III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$, tetra(aceto)clororrutenio (II, III), acetato de rutenio (III), propionato de rutenio (III), butirato de rutenio (III), pentacarbonilo de rutenio, trirruteniododecacarbonilo y halocarbonilos de rutenio mixtos tales como dímero de diclorotricarbonilrutenio (II), dímero de dibromotricarbonilrutenio (II) y otros complejos de organorrutenio tales como tetraclorobis(4-cimeno)dirrutenio (II), tetraclorobis(benceno)dirrutenio (II), polímero de dicloro(cicloocta-1,5-dieno)rutenio (II) y tris(acetilacetato)rrutenio (III).
- 15

- 20 Preferiblemente, los compuestos que contienen rutenio están libres de impurezas que proporcionan o generan in situ yoduros iónicos que pueden inhibir la reacción, por ejemplo, sales de metales alcalinos o alcalinotérreos u otras metálicas.

- Preferiblemente, el promotor de rutenio está presente en una cantidad eficaz hasta el límite de su solubilidad en la composición líquida de reacción, la fracción líquida y/o cualesquiera corrientes de procedimiento líquidas recicladas a las zonas de reacción de carbonilación desde la una o más zonas de destilación.
- 25

El promotor de rutenio está presente adecuadamente en la composición líquida de reacción a una relación molar de cada promotor de rutenio:iridio en el intervalo de [0,1 a 100]:1, preferiblemente [más de 0,5]:1, más preferiblemente [más de 1]:1 y preferiblemente [hasta 20]:1, más preferiblemente [hasta 15]:1 y aún más preferiblemente [hasta 10]:1.

- 30 La concentración de promotor de rutenio en la composición líquida de reacción en cada una de las zonas de reacción primera y segunda es, independientemente, menor de 6000 ppm. Una concentración de promotor adecuada es de 400 a 5000 ppm, tal como de 2000 a 4000 ppm.

Catalizadores de carbonilación de rodio adecuados se describen, por ejemplo, en EP-A-0 161 874, US 6.211.405 y EP-A-0728727.

- 35 Cuando el catalizador de carbonilación es rodio, la concentración de catalizador de rodio en la composición líquida de reacción está preferiblemente en el intervalo de 50 a 5000 ppm, preferiblemente de 100 a 1500 ppm en peso de rodio.

- Cuando se usa rodio como el catalizador, un yoduro de metal alcalino, tal como yoduro de litio, se usa preferiblemente como el promotor, según se describe, por ejemplo, en EP-A-0 161 874, US 6.211.405 y EP-A-0728727.
- 40

El monóxido de carbono está presente adecuadamente en la primera zona de reacción a una presión parcial de 1×10^5 a $7 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$, preferiblemente de 1×10^5 a $3,5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$.

- Puede formarse agua in situ en la composición líquida de reacción, por ejemplo, mediante la reacción de esterificación de metanol y producto de ácido acético. Adicionalmente o alternativamente, el agua puede introducirse independientemente a la primera zona de reacción junto con o separadamente de otros componentes de la composición líquida de reacción. Cuando se usa iridio como el catalizador de carbonilación, la cantidad de agua en la composición líquida de reacción en la primera zona de reacción es adecuadamente de al menos 0,5% en peso hasta un máximo de 15% en peso, tal como hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 8% en peso. Cuando se usa rodio como el catalizador de carbonilación, la cantidad de agua en la primera zona de reacción está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 1 a 15% en peso, más preferiblemente de 1 a 8% en peso.
- 45
- 50

La primera zona de reacción puede comprender una zona de reacción de carbonilación en fase líquida convencional.

La primera zona de reacción puede hacerse funcionar a una presión de reacción en el intervalo de 1×10^6 a 2×10^7 Nm^{-2} , preferiblemente de $1,5 \times 10^6$ a 1×10^7 Nm^{-2} , más preferiblemente de $1,5 \times 10^6$ a 5×10^6 Nm^{-2} .

5 En la etapa b) del procedimiento de la presente invención, al menos una porción de la composición líquida de reacción junto con monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado se extrae de la primera zona de reacción, y en la etapa c) al menos una porción del líquido y monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado extraídos se hace pasar a una segunda zona de reacción, en la que el monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado se consume mediante carbonilación adicional para producir ácido acético adicional. Preferiblemente, sustancialmente toda la composición líquida de reacción junto con monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado extraídos de la primera zona de reacción se hace pasar a la segunda zona de reacción.

10 Preferiblemente, la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción está en el intervalo de 185 a 195°C.

La segunda zona de reacción puede hacerse funcionar a una presión de reacción que es sustancialmente la misma que la de la primera zona de reacción.

15 Preferiblemente, la segunda zona de reacción tiene un volumen en el intervalo de 5 a 20%, más preferiblemente de 10 a 20% del volumen de la primera zona de reacción.

El incremento de la temperatura de la composición líquida de reacción después de su extracción de la primera zona de reacción y antes de su paso a la zona de separación por vaporización puede alcanzarse mediante la introducción de monóxido de carbono en la segunda zona de reacción, además del monóxido de carbono que está disuelto y/o arrastrado en la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.

20 Alternativamente o adicionalmente, el incremento de temperatura podría alcanzarse al aplicar calor a la segunda zona de reacción.

25 La introducción de monóxido de carbono adicional en la segunda zona de reacción da como resultado que tenga lugar en la misma una cantidad incrementada de carbonilación. En ausencia de metanol sin reaccionar, la carbonilación incrementada da como resultado el consumo de acetato de metilo y agua presentes en la composición líquida de reacción para formar ácido acético. Específicamente, un mol de acetato de metilo, un mol de agua y un mol de monóxido de carbono producirán dos moles de ácido acético. Tal carbonilación de acetato de metilo es exotérmica; de ahí que esta carbonilación aporte un incremento de temperatura en la segunda zona de reacción.

30 Una cantidad apropiada de monóxido de carbono adicional que puede introducirse en la segunda zona de reacción está entre 0,5 y 20%, preferiblemente 1 y 15%, más preferiblemente 1 y 10%, de la cantidad total de monóxido de carbono introducida en la primera zona de reacción.

El monóxido de carbono está presente adecuadamente en la segunda zona de reacción a una presión parcial en el intervalo de 1×10^5 a $3,5 \times 10^6$ Nm^{-2} , preferiblemente 1×10^5 a $1,5 \times 10^6$ Nm^{-2} .

35 La carbonilación incrementada en la segunda zona de reacción tiene por sí misma un número de ventajas. En particular, puesto que se produce ácido acético, la fracción de vapor en la zona de separación por vaporización se enriquecerá aún más con ácido acético. Además, puesto que se consumen acetato de metilo y agua, la separación de ácido acético obtenido como producto de los componentes ligeros (que incluyen acetato de metilo y agua) requerirá menos energía de la que se requeriría de otro modo.

40 Alternativamente, puesto que se consumen acetato de metilo y agua en la segunda zona de reacción, la primera zona de reacción puede hacerse funcionar a concentraciones superiores de acetato de metilo y agua sin afectar adversamente a la composición de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización; y puesto que la formación de subproductos en procedimientos de carbonilación de metanol tiende a disminuir con concentraciones crecientes de acetato de metilo y agua, hacer funcionar la primera zona de reacción a concentraciones superiores de acetato de metilo y agua puede conducir a una reducción global en los subproductos.

45 El tiempo de permanencia total de la composición líquida de reacción en la segunda zona de reacción está adecuadamente en el intervalo de 10 segundos a 5 minutos, preferiblemente de 30 segundos a 3 minutos.

50 Cuando se introduce monóxido de carbono adicional en la segunda zona de reacción, el monóxido de carbono adicional puede alimentarse separadamente a una o más posiciones dentro de la segunda zona de reacción. Tal monóxido de carbono adicional puede contener impurezas, tales como H_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 . El monóxido de carbono adicional puede estar comprendido por gas de escape a alta presión procedente de la primera zona de reacción que podría permitir ventajosamente que la primera zona de reacción se hiciera funcionar a una presión de CO superior

con el flujo superior resultante de monóxido de carbono que se alimenta a la segunda zona de reacción. Adicionalmente, podría eliminar el requisito de un tratamiento del gas de escape de alta presión.

El monóxido de carbono adicional también puede estar comprendido por otra corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono tal como, por ejemplo, una corriente rica en monóxido de carbono procedente de otra planta.

- 5 En procedimientos de carbonilación promovidos por rutenio y catalizados por iridio se prefiere que la cantidad total de monóxido de carbono introducida en las zonas de reacción primera y segunda sea suficiente para minimizar la precipitación del catalizador de iridio y/o el promotor de rutenio. De acuerdo con EP 1506151, mantener la concentración de monóxido de carbono en el gas de escape de baja presión, que puede separarse de la fracción de vapor formada en la zona de separación por vaporización en la una o más zonas de destilación, de acuerdo con la
10 fórmula: $Y > mX + C$, en la que Y es la concentración molar de monóxido de carbono en el gas de escape de baja presión, X es la concentración en ppm en peso de rutenio en la composición líquida de reacción, m es aproximadamente 0,012 y C es aproximadamente -8,7, minimiza la precipitación del sistema catalítico (esto es, el catalizador de iridio y el promotor de rutenio). En el procedimiento de la presente invención, se prefiere que la concentración de monóxido de carbono en el gas de escape de baja presión sea aproximadamente 15% en moles
15 mayor que el valor de $mX + C$ para cada aumento de 10°C en la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización en comparación con la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.

- Preferiblemente, las zonas de reacción primera y segunda se mantienen en recipientes de reacción separados con medios para extraer y hacer pasar al segundo recipiente de reacción composición líquida de reacción con monóxido
20 de carbono disuelto y/o arrastrado. Un segundo recipiente de reacción separado adecuado puede comprender un recipiente que sea capaz de actuar como un reactor de flujo tipo pistón. El segundo recipiente de reacción puede ser, por ejemplo, una sección de tubo entre el primer recipiente de reacción y la zona de separación por vaporización.

- Alternativamente, el segundo recipiente de reacción puede comprender una parte integrada del primer recipiente de
25 reacción, por ejemplo, una cubeta sellada. En una realización adicional, la segunda zona de reacción puede comprender tanto una parte integrada del primer recipiente de reacción como un segundo recipiente de reacción separado. El diseño de la segunda zona de reacción es adecuadamente tal que minimiza o elimina sustancialmente la nueva mezcla en la segunda zona de reacción.

- Preferiblemente, la concentración de acetato de metilo en la composición líquida de reacción en la segunda zona de
30 reacción está en el intervalo de 2 a 40% en peso, más preferiblemente 2 a 25% en peso.

- Cuando el incremento en la temperatura de la composición líquida de reacción después de su extracción de la primera zona de reacción y antes de su paso a la zona de separación por vaporización se alcanza mediante la introducción de monóxido de carbono adicional a la segunda zona de reacción, preferiblemente, la concentración de acetato de metilo en la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización
35 es al menos 1,5% en peso menor que la concentración de acetato de metilo en la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.

- Cuando se usa iridio como el catalizador de carbonilación, la cantidad de agua en la composición líquida de reacción en la segunda zona de reacción es adecuadamente de al menos 0,5% en peso hasta un máximo de 15% en peso, tal como hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 8% en peso. Cuando se usa rodio como el catalizador de carbonilación, la cantidad de agua en la segunda zona de reacción está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente 1 a 15% en peso, más preferiblemente 1 a 8% en peso.
40

- Cuando el incremento en la temperatura de la composición líquida de reacción después de su extracción de la primera zona de reacción y antes de su paso a la zona de separación por vaporización se alcanza mediante la introducción de monóxido de carbono adicional en la segunda zona de reacción, preferiblemente, la concentración de agua en la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización es al menos 0,4% en peso menor que la concentración de agua en la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.
45

Preferiblemente, la concentración de yoduro de metilo en la composición líquida de reacción en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 1 a 20% en peso, preferiblemente 2 a 16% en peso.

- 50 En la etapa d) del procedimiento de la presente invención, al menos una porción de la composición líquida de reacción procedente de la etapa c) se hace pasar a la zona de separación por vaporización. Adecuadamente, sustancialmente toda la composición líquida de reacción procedente de la etapa c) se hace pasar a la zona de separación por vaporización. Alternativamente, una o más porciones de la composición líquida de reacción procedentes de la etapa c) pueden extraerse de la segunda zona de reacción y, por ejemplo, hacerse pasar a un

circuito de caldera de recuperación.

Preferiblemente, la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización es menor que o igual a 215°C. Mantener la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización a menos de o igual a 215°C puede evitar ciertas desventajas, tales como la descomposición del catalizador de carbonilación y/o el promotor de catalizador de carbonilación.

Preferiblemente, la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización está en el intervalo de 195 a 215°C, más preferiblemente 200 a 215°C.

Preferiblemente, la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización está a una temperatura que es de 10 a 20°C mayor que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.

La composición líquida de reacción puede hacerse pasar a la zona de separación por vaporización por medio de una válvula de vaporización.

La zona de separación por vaporización puede comprender un recipiente de vaporización adiabática. Alternativamente, la zona de separación por vaporización puede comprender medios de calentamiento.

La zona de separación por vaporización puede hacerse funcionar a una presión en el intervalo de 0 a 10 bares manométricos, preferiblemente 0 a 3 bares manométricos.

Preferiblemente, al menos una porción de la fracción líquida procedente de la zona de separación por vaporización se recicla a la primera zona de reacción y/o la segunda zona de reacción.

Según se describe anteriormente, la separación mejorada en la zona de separación por vaporización da como resultado un volumen y un caudal reducidos de la fracción líquida. Así, cuando al menos una porción de la fracción líquida se recicla a la primera zona de reacción, el caudal reducido de la fracción líquida dará como resultado un enfriamiento disminuido en la primera zona de reacción. El enfriamiento disminuido en la primera zona de reacción puede permitir que el calor, que de otro modo podría desperdiciarse, se explote útilmente; reduciendo de ese modo los requisitos energéticos del procedimiento. Además, puesto que se reduce el caudal de la fracción líquida, también se reducirán los caudales de la composición líquida de reacción que se hace pasar desde la primera zona de reacción a la segunda zona de reacción y la composición líquida de reacción que se hace pasar desde la segunda zona de reacción a la zona de separación por vaporización. Como resultado, se reducirá la cantidad de catalizador de carbonilación y promotor de catalizador de carbonilación opcional que se hace pasar a la zona de separación por vaporización por unidad de tiempo; y, como la fracción de vapor está enriquecida en ácido acético, también se reducirá la cantidad de catalizador y promotor opcional que se hace pasar a la zona de separación por vaporización por unidad de ácido acético producida.

En la etapa e) del procedimiento, producto de ácido acético se recupera de la fracción de vapor procedente de la zona de separación por vaporización mediante destilación. La zona de destilación puede ser cualquier aparato de destilación convencional usado en la producción de ácido acético. Por ejemplo, la zona de destilación puede comprender una primera columna de destilación en la que producto de ácido acético se separa de los componentes ligeros, tales como yoduro de metilo y acetato de metilo. Los componentes ligeros se retiran por la parte alta y pueden reciclarse a las zonas de reacción primera o segunda. También se retira por la parte alta un gas de escape de baja presión que comprende los gases no condensables tales como nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono. Tal corriente de gas de escape de baja presión puede hacerse pasar a través de una sección de tratamiento de gases de escape para retirar cualesquiera materiales condensables tales como yoduro de metilo, antes de ventilarse, por ejemplo, a través de una antorcha. La zona de destilación puede comprender columnas de destilación adicionales para retirar impurezas adicionales, tales como agua y subproductos de punto de ebullición superior, del ácido acético obtenido como producto.

La temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la zona de reacción primaria puede medirse a la salida de la primera zona de reacción a través de la cual se extrae la composición líquida de reacción.

La temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar desde la segunda zona de reacción hasta la zona de separación por vaporización puede medirse a la entrada de la zona de separación por vaporización a través de la cual se hace pasar la composición líquida de reacción. Cuando la composición líquida de reacción se hace pasar a la zona de separación por vaporización por medio de una válvula de vaporización, la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar desde la segunda zona de reacción puede medirse en la válvula de vaporización.

El procedimiento de la presente invención puede realizarse como un procedimiento discontinuo o continuo, preferiblemente como un procedimiento continuo.

El procedimiento de la presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos y con referencia a la Figura 1. La Figura 1 representa en forma esquemática un aparato adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención.

El aparato comprende una primera zona (1) de reacción, una segunda (2) zona de reacción, una zona (3) de separación por vaporización y una columna de destilación de fracciones ligeras combinadas y de secado (no mostrada). Durante el uso, metanol y monóxido de carbono se alimentan a la primera zona (1) de reacción a través de los conductos (4) y (5), respectivamente. En la primera zona (1) de reacción se pone en contacto monóxido de carbono con una composición líquida de reacción que comprende el catalizador de carbonilación, promotor de catalizador de carbonilación opcional, metanol, acetato de metilo, agua, yoduro de metilo y ácido acético. La composición líquida de reacción se extrae de la primera zona (1) de reacción a través del conducto (6), y se hace pasar a la segunda zona (2) de reacción, a la que se alimenta un suministro adicional de monóxido de carbono a través del conducto (7). La composición líquida de reacción procedente de la segunda zona (2) de reacción se hace pasar a la zona (3) de separación por vaporización, a través de una válvula (8) de vaporización en la que se separa en dos fases: una fracción de vapor y una fracción líquida. La fracción de vapor que comprende ácido acético, yoduro de metilo, agua, metanol y acetato de metilo se alimenta a través del conducto (9) a una zona de destilación, que comprende una columna para fracciones ligeras combinadas y de secado (no mostrada), a partir de la cual se retira gas de escape de baja presión, para la recuperación ácido acético purificado. La fracción líquida, que comprende especie catalítica y ácido acético, se devuelve a la primera zona (1) de reacción a través del conducto (10).

En los siguientes ejemplos se producía ácido acético al carbonilar metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de iridio y un promotor de rutenio, usando el aparato de la Figura 1. La primera zona (1) de reacción comprendía un reactor primario de depósito agitado de carbonilación de 6 litros, la segunda zona (2) de reacción comprendía un reactor secundario de flujo tipo pistón equipado con calentadores, que tenía un volumen de aproximadamente 12% del volumen del reactor primario, y la zona (3) de separación por vaporización comprendía un recipiente de vaporización adiabática. La presión de funcionamiento del reactor primario era 27,6 bares manométricos ($2,76 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$), y la temperatura del reactor primario se mantuvo a aproximadamente 190°C. El reactor primario estaba equipado con un agitador/impulsor y una jaula protectora para asegurar la mezcla íntima de los reaccionantes líquidos y gaseosos. Se suministró monóxido de carbono desde botellas a presión al reactor primario a través de un rociador instalado bajo el agitador. Para minimizar la entrada de hierro al reactor (1) primario, el monóxido de carbono se hizo pasar a través de un filtro de carbono (no mostrado). Una camisa (no mostrada), a través de la cual se hace circular aceite caliente, permitía que la composición líquida de reacción en el reactor (1) primario se mantuviera a una temperatura de reacción constante. El recipiente de vaporización adiabática se hizo funcionar a una presión de 1,48 bares manométricos ($1,48 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$). La concentración de monóxido de carbono en el gas de escape de baja presión retirado de la columna para fracciones ligeras combinadas y de secado se mantuvo a 50-55% en moles. La composición líquida de reacción se analizó, en la válvula de vaporización, mediante espectroscopía de infrarrojo próximo cada 4 minutos, y mediante cromatografía de gases hasta 3 veces al día. Un gas de escape de alta presión se purgó de la parte alta del reactor primario.

Usando el aparato, el método y las condiciones de funcionamiento descritos anteriormente, pero excluyendo el uso del reactor secundario, se realizó un experimento de referencia (Experimento A) en el que la composición líquida de reacción en el reactor primario se mantenía a 5% en peso de agua, 7% en peso de yoduro de metilo y 12% en peso de acetato de metilo. La temperatura de la composición líquida de reacción en el reactor primario y en la válvula de vaporización, los datos de la composición líquida de reacción y los caudales de diversas corrientes del procedimiento se dan en la Tabla 1.

Una vez que se hubo completado el experimento de referencia, el reactor secundario se conectó en línea y la velocidad de carbonilación se incrementó mediante la adición de iridio y rutenio al conducto (10) para dar una velocidad de producción de aproximadamente $5,8 \text{ kg.h}^{-1}$. La temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción se mantuvo a aproximadamente 190°C y la temperatura de la composición líquida de reacción que se hacía pasar a la zona de separación por vaporización se mantuvo a aproximadamente 210°C. El procedimiento se hizo funcionar bajo estas condiciones durante 8 semanas. La temperatura de la composición líquida de reacción en el reactor primario y en la válvula de vaporización, los datos de la composición líquida de reacción y los caudales de diversas corrientes de procedimiento después de 3 semanas (Ejemplo 1) y después de 5 semanas (Ejemplo 2) se dan en la Tabla 1. Después del funcionamiento del procedimiento durante 8 semanas, la planta se detuvo y las superficies del aparato que habían entrado en contacto con la composición líquida de reacción se inspeccionaron visualmente con respecto a depósitos y signos de corrosión. Los Ejemplos 1 y 2 son ejemplos de acuerdo con la presente invención.

Una vez que se hubo completado la inspección visual, la planta se reanudó y se controló para dar una velocidad de producción de aproximadamente $4,6 \text{ kg.h}^{-1}$. La temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la

- primera zona de reacción se mantuvo a aproximadamente 190°C y la temperatura de la composición líquida de reacción que se hacía pasar a la zona de separación por vaporización se mantuvo a aproximadamente 230°C. El procedimiento se hizo funcionar bajo estas condiciones durante 4 semanas. La temperatura de la composición líquida de reacción en el reactor primario y en la válvula de vaporización, los datos de la composición líquida de reacción y los caudales de diversas corrientes de procedimiento a los 3 días (Ejemplo 3) y los 2 días (Ejemplo 4) antes del final de la prueba se dan en la Tabla 1. Después de hacer funcionar el procedimiento durante 4 semanas, la planta se detuvo y las superficies del aparato que habían entrado en contacto con la composición líquida de reacción se inspeccionaron con respecto a depósitos y signos de corrosión.
- 5
- Puede observarse a partir de la Tabla 1 que en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 el caudal de la fracción líquida disminuía después de que el reactor secundario se conectara en línea. Esto demuestra que el incremento de temperatura a través del reactor secundario permite una separación mejorada de materiales condensables del catalizador y el promotor.
- 10
- También puede observarse a partir de la Tabla 1 que en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 la concentración de ácido acético presente en la fracción de vapor se incrementaba después de que el reactor secundario se conectara en línea. Esto demuestra que el procedimiento de la presente invención permite alcanzar un rendimiento incrementado de producto de ácido acético.
- 15
- Además, puede observarse a partir de la Tabla 1 que en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 la relación de concentraciones de ácido acético a acetato de metilo y agua en la composición líquida de reacción que se hace pasar al recipiente de vaporización se incrementaba después de que el reactor secundario se conectara en línea. Esto demuestra que está teniendo lugar una carbonilación adicional en el reactor secundario.
- 20
- Puede observarse además a partir de la Tabla 1 que en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 el caudal de la composición líquida de reacción que se hace pasar al recipiente de vaporización disminuía después de que el reactor secundario se conectara en línea. Esto demuestra que se reduce la cantidad de catalizador y promotor que pasa al recipiente de vaporización por unidad de producto de ácido acético.
- 25
- Después de la terminación del funcionamiento de 8 semanas del procedimiento en el que la temperatura de la composición líquida de reacción en la válvula de vaporización se mantenía a aproximadamente 210°C, las superficies del aparato que habían entrado en contacto con la composición líquida de reacción retenían su apariencia original.
- 30
- Después de la terminación del funcionamiento de 4 semanas del procedimiento en el que la temperatura de la composición líquida de reacción en la válvula de vaporización se mantenía a aproximadamente 230°C, estaban presentes marcas oscuras de las superficies del aparato que habían entrado en contacto con la composición líquida de reacción, sugiriendo que podría haberse producido la descomposición del catalizador y/o el promotor.

Tabla 1

Ejemplo	Temperatura (°C)		Composición líquida de reacción en la válvula de vaporización						AcOH en la fracción líquida (%p)	AcOH en la fracción de vapor (%p)	Caudales (kg.h ⁻¹)				
	1º zona de reacción	En la válvula de vaporización	Relación molar de Ru:Ir	H ₂ O (%p)	MeI (%p)	MeOAc (%p)	AcOH (%p)	CO a la 2ª zona de reacción			Flujo al depósito de vaporización	Fracción líquida	Fracción de vapor	Producto procedente de la base de la columna para extremos ligeros combinados/de secado	
A	190,0	188,3	3,78:1	4,9	6,8	11,3	74,5	83,6	51,8	n/a	28,4	20,1	8,4	4,4	
1	190,4	209,5	1,52:1	4,0	6,7	10,3	74,5	84,1	59,7	0,22	24,4	14,5	10,0	6,0	
2	190,1	209,3	1,95:1	4,0	7,0	10,0	75,1	85,9	61,8	0,32	19,8	10,7	9,2	5,6	
3	191,1	229,5	1,38:1	4,8	5,2	5,7	82,0	87,7	67,7	0,52	21,4	15,0	6,5	4,6	
4	190,6	230,0	1,39:1	4,8	5,8	5,8	81,9	88,1	65,4	0,50	24,4	17,5	6,9	4,7	

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de ácido acético, procedimiento que comprende las etapas de:
 - (a) introducir metanol y/o a derivados reactivos del mismo seleccionados de acetato de metilo, éter dimetílico y yoduro de metilo y monóxido de carbono en una primera zona de reacción que contiene una composición líquida de reacción que comprende un catalizador de carbonilación, opcionalmente un promotor de catalizador de carbonilación, yoduro de metilo, acetato de metilo, ácido acético y agua;
 - (b) extraer al menos una porción de la composición líquida de reacción junto con monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado y otros gases de la primera zona de reacción;
 - (c) hacer pasar al menos una porción de la composición líquida de reacción extraída a una segunda zona de reacción, en la que se consume al menos una porción del monóxido de carbono disuelto y/o arrastrado;
 - (d) hacer pasar al menos una porción de la composición líquida de reacción procedente de la segunda zona de reacción a una zona de separación por vaporización para formar: una fracción de vapor, que comprende ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y gas de escape de baja presión, que comprende monóxido de carbono; y una fracción líquida, que comprende catalizador de carbonilación y promotor de catalizador de carbonilación opcional;
 - (e) hacer pasar la fracción de vapor procedente de la zona de separación por vaporización a una o más zonas de destilación para recuperar producto de ácido acético;

en el que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción está en el intervalo de 170 a 195°C; y la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar desde la segunda zona de reacción a la zona de separación de vaporización es al menos 8°C mayor que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de carbonilación es iridio.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el promotor de catalizador de carbonilación se selecciona del grupo que consiste en rutenio, osmio y renio.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el promotor de catalizador de carbonilación es rutenio.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de carbonilación es rodio.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción está en el intervalo de 185 a 195°C.
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la segunda zona de reacción tiene un volumen en el intervalo de 5 a 20% del volumen de la primera zona de reacción.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que monóxido de carbono, además del disuelto y/o arrastrado en la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción, se introduce en la segunda zona de reacción.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la cantidad de monóxido de carbono adicional introducida en la segunda zona de reacción está entre 0,5 y 20% de la cantidad de monóxido de carbono que se introduce en la primera zona de reacción.
10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se aplica calor a la segunda zona de reacción.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la concentración de monóxido de carbono en el gas de escape de baja presión es aproximadamente 15% en moles mayor que el valor de $mX + C$ para cada aumento de 10°C en la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización en comparación con la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción, en el que X es la concentración en ppm en peso de rutenio en la composición líquida de reacción, m es aproximadamente 0,012 y C es aproximadamente -8,7.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la concentración de acetato de metilo en la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización es al menos 1,5% en peso menor que la concentración de acetato de metilo en la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.
- 5 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la concentración de agua en la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización es al menos 0,4% en peso menor que la concentración de agua en la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.
- 10 14. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización es menor que o igual a 215°C.
- 15 15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización está en el intervalo de 195 a 215°C.
16. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura de la composición líquida de reacción que se hace pasar a la zona de separación por vaporización es de 10 a 20°C mayor que la temperatura de la composición líquida de reacción extraída de la primera zona de reacción.

Fig. 1

