



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

**(11) PI 0921450-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 06/11/2009

**(45) Data de Concessão:** 29/05/2018



**(54) Título:** MÉTODO MELHORADO DE OPERAÇÃO DE UM APARELHO PARA FAZER ÁCIDO ACÉTICO, MÉTODO PARA FAZER ÁCIDO ACÉTICO E APARELHO PARA PRODUZIR ÁCIDO ACÉTICO"

**(51) Int.Cl.:** C07C 51/12; C07C 53/08; C07C 51/44; C07C 51/48

**(30) Prioridade Unionista:** 07/11/2008 US 12/291,310

**(73) Titular(es):** CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

**(72) Inventor(es):** RONALD D. SHAVER

**MÉTODO MELHORADO DE OPERAÇÃO DE UM APARELHO PARA FAZER  
ÁCIDO ACÉTICO, MÉTODO PARA FAZER ÁCIDO ACÉTICO E APARELHO  
PARA PRODUZIR ÁCIDO ACÉTICO**

Reivindicação por Prioridade

5 Este pedido reivindica prioridade para o Pedido de Patente Americana No. de Série 12/291.310, do mesmo título, depositado no dia 7 de novembro de 2008, que é incorporado por referência na sua totalidade.

Campo da Invenção

10 A presente invenção refere-se à fabricação de ácido acético e, mais particularmente, à fabricação de ácido acético com remoção de aldeído melhorada.

Antecedentes

Entre os processos atualmente utilizados para  
15 sintetizar ácido acético, um dos mais utilizados comercialmente é a carbonilação de metanol catalisada com monóxido de carbono. Os métodos preferidos para praticar essa tecnologia incluem os chamados processos com "pouca água" catalisados com ródio ou irídio da classe observada na  
20 Patente Americana comumente atribuída No. 5.001.259, depositada no dia 19 de março de 1991; Patente Americana No. 5.026.908, depositada no dia 25 de junho de 1991; e a Patente Americana No. 5.144.068, depositada no dia 1º de setembro de 1992, bem como a Patente Europeia nº EP 0 161 874 B2,  
25 publicada no dia 1º de julho de 1992. Os aspectos envolvidos na prática de um processo de carbonilação com pouca água pode incluir manter no meio reacional, juntamente com uma quantidade cataliticamente eficaz de ródio e pelo menos uma concentração finita de água, uma elevada concentração de  
30 ânions de iodeto inorgânicos além do íon iodeto que está

presente devido ao iodeto de hidrogênio no sistema. Este íon iodeto pode ser um sal simples, com iodeto de lítio sendo preferido na maioria dos casos. As Patentes Americanas Nos. 5.001.259, 5.026.908, 5.144.068 e a Patente Europeia No. EP 0 161 874 B2 são aqui incorporadas por referência.

Foi verificado que, apesar de um processo de carbonilação com pouca água para produzir ácido acético aumenta a eficiência de monóxido de carbono reduzindo os subprodutos de dióxido de carbono e hidrogênio, a quantidade de outras impurezas, tais como acetaldeído e seus derivados, aumenta em um processo de carbonilação com pouca água ao contrário de processos similares operados com concentrações de água maiores no reator. Estas impurezas afetam a qualidade do ácido acético, especialmente quando são recirculados através do processo de reação que provoca o acúmulo de impurezas derivadas, tais como os compostos carbonila e iodetos de alquila. Impurezas de carbonila diminuem o tempo de permanganato do ácido acético, um teste de qualidade comumente usado na indústria. Conforme utilizado aqui, a frase "carbonila" destina-se a significar compostos que contêm grupos funcionais aldeído ou cetona, cujos compostos podem ou não possuir insaturação. Ver Catalysis of Organic Reaction, 75, 369- 380 (1998), para uma discussão mais aprofundada sobre as impurezas em um processo de carbonilação.

A presente invenção é direcionada, em parte, à redução e/ou remoção de compostos redutores de permanganato (PRCs), tais como acetaldeído, acetona, metiletilcetona, butiraldeído, crotonaldeído, 2-etilcrotonaldeído e 2-etilbutiraldeído e similares, iodetos de alquila que podem

ser derivados de acetaldeído e os produtos de condensação aldólica das impurezas. A presente invenção também pode levar à redução da formação de ácido propiônico em alguns casos, uma vez que a formação de acetaldeído parece causar aumentos  
5 dos níveis de ácido propiônico, talvez por causa da disponibilidade de hidrogênio no reator. Sem a pretensão de estar vinculados à teoria, acredita-se que muitas impurezas são derivadas de acetaldeído, que parece formar mais prontamente na presença de sais de iodo, por exemplo, iodeto  
10 de lítio. O acetaldeído condensa para formar aldeídos insaturados, como crotonaldeído, que podem então gerar iodetos de alquila superiores no sistema, que são particularmente difíceis de remover e são venenosos para os catalisadores de acetato de vinila. A produção de acetato de  
15 vinila é o único maior uso final do ácido acético.

As técnicas convencionais para remover impurezas de acetaldeído incluem tratamento dos fluxos de produto ácido acético com baixas concentrações de impurezas de aldeído com oxidantes, ozônio, água, metanol, carvão ativado, aminas,  
20 etc. Tais tratamentos podem ou não ser combinados com a destilação do ácido acético. O tratamento de purificação mais típico envolve uma série de destilações do produto final. Ele é também conhecido como removedor de impurezas de carbonila de fluxos orgânicos pelo tratamento dos fluxos  
25 orgânicos com um composto de amina, como hidroxilamina, que reage com os compostos carbonila para formar oximas, seguido pela destilação para separar o produto orgânico purificado dos produtos reacionais oxima. No entanto, o tratamento adicional do produto final aumenta o custo do processo, e a  
30 destilação do produto de ácido acético tratado pode resultar

em impurezas adicionais sendo formadas.

Outros processos foram descritos para a produção de ácido acético de elevada pureza por destilação das sobras leves condensadas a partir da coluna removedora de sobras  
5 leves para remover acetaldeído. Fluxos sugeridos para o processamento para remover acetaldeído incluem uma fase leve contendo primariamente água, ácido acético e acetato de metila; ou uma fase pesada contendo primariamente iodeto de metila, acetato de metila e ácido acético; ou um fluxo  
10 formado pela combinação da fase leve e pesada. Foi divulgado, por exemplo, nas Patentes Americanas comumente atribuídas Nos. 6.143.930 e 6.339.171, que é possível reduzir significativamente as impurezas indesejáveis no produto de ácido acético, realizando uma purificação de múltiplas  
15 etapas nas sobras leves condensadas da coluna suspensa. Estas patentes divulgam um processo de purificação em que as sobras leves suspensas são destiladas duas vezes, em cada caso, tomando o acetaldeído suspenso e retornando um resíduo rico em iodeto de metila para o reator. O destilado rico em  
20 acetaldeído obtido após as duas etapas de destilação é opcionalmente extraído com água para remover a maior parte do acetaldeído para eliminação, deixando uma concentração de acetaldeído significativamente menor no refinato, que é reciclado para o reator. As Patentes Americanas Nos.  
25 6.143.930 e 6.339.171 são incorporadas aqui por referência, nas suas totalidades. Sistemas adicionais para remoção de aldeídos e outros compostos de redução de permanganato são descritos no Pedido de Patente Americana No. de Série 11/116.771 (Publicação Americana nº 2006/0247466 A1) de  
30 Zinobile et al. intitulada "Process for the Production of

Acetic Acid"; Pedido de Patente Americana No. de Série 10/708.420 (Publicação nº US 2005/0197508 A1) de Scales et al., intitulada "Removal of Permanganate Reducing Compounds from Methanol Carbonylation Process Stream"; e Pedido de Patente Americana No. de Série 10/708.421 (Publicação Americana No. US 2005/0197509 A1) de Picardet al., intitulada "Removal of Permanganate Reducing Compounds from Methanol Carbonylation Process Stream"; a divulgação das quais sendo por meio disto incorporadas por referência. Em geral, as sobras leves condensadas contêm menos de 1 por cento em peso de acetaldeído.

Embora os processos acima descritos têm sido bem-sucedidos na remoção de impurezas de carbonila do sistema de carbonilação e no controle dos níveis de acetaldeído e tempo de permanganato, os procedimentos existentes tendem a ser caros em termos tanto de capital quanto de custos operacionais devido aos baixos níveis de impureza de aldeído que precisam ser removidas de um fluxo particular, para evitar acúmulo de aldeído e impurezas relacionadas no sistema. Deste modo, permanece ainda uma necessidade por processos alternativos para melhorar a eficiência de remoção de acetaldeído em processos de carbonilação de metanol.

#### Resumo da Invenção

De acordo com a invenção, um sistema absorvedor de recuperação de sobras leves do gás de ventilação é utilizado para coletar acetaldeído em um fluxo de sobras leves recuperado do fluido absorvedor. O fluxo de sobras leves recuperado da ventilação é purificado pela remoção de acetaldeído antes de retornar as sobras leves recuperadas para o sistema de carbonilação. A melhoria, deste modo,

inclui geralmente (a) a lavagem das sobras leves e das impurezas de aldeído do gás de ventilação com um solvente absorvedor; (b) retirar as sobras leves absorvidas e impurezas de aldeído do solvente absorvedor para fornecer um  
5 fluxo de sobras leves recuperado com impurezas de acetaldeído; (c) purificar o fluxo de sobras leves recuperadas para remover impurezas de aldeído; e (d) reciclar as sobras leves purificadas do fluxo de sobras leves recuperado para o sistema de produção.

10 As sobras leves recuperadas podem conter mais de 1 até 5% ou mais de acetaldeído, em peso, o que reduz muito o volume das sobras leves que precisam ser purificadas dos aldeídos, a fim de removê-los de um sistema de carbonilação. Ou seja, os sistemas existentes ensinam a tratar fluxos que  
15 contêm acetaldeído em menos de 10.000 ppm. Custos operacionais e de capital para remover quantidades comparáveis de acetaldeído com a abordagem da presente invenção são, portanto, drasticamente inferior e sem relação às metodologias da técnica anterior descritas acima, pois o  
20 volume das sobras leves que precisam ser purificadas para remover uma determinada quantidade de impurezas de acetaldeído é bastante reduzida. De preferência, acetaldeído está presente nas sobras leves recuperadas por pelo menos 2 ou 3 por cento em peso com até 5 por cento em peso ou mais.  
25 De 2 a 10 por cento em peso de concentração de acetaldeído em um fluxo de sobras leves recuperado pode ser alcançado juntamente com um design particular.

Outras características e vantagens da presente invenção serão evidentes a partir da discussão que se segue.

#### 30 Breve Descrição dos Desenhos

A invenção é descrita em detalhes a seguir, com referência às várias figuras, em que os números iguais designam partes semelhantes. Nas **Figuras**:

**Figura 1** é um diagrama esquemático de um sistema de carbonilação de metanol com um sistema de remoção de aldeído convencional;

**Figura 2** é um diagrama esquemático de um sistema de carbonilação de metanol da presente invenção, com um sistema de remoção de aldeídos acoplado ao removedor de gás de ventilação de acordo com a presente invenção;

**Figura 3** é um detalhe ampliado mostrando o sistema de remoção de aldeídos da **Figura 2**;

**Figura 4** é um diagrama esquemático de uma construção alternativa de um sistema de carbonilação de metanol melhorado da invenção; e

**Figura 5** é um diagrama esquemático de ainda outra construção alternativa de um sistema de carbonilação de metanol melhorado da invenção.

#### Descrição Detalhada

A invenção é descrita em detalhes abaixo, com referência às várias modalidades somente para fins de exemplificação e ilustração. Modificações para as modalidades particulares dentro do espírito e escopo da presente invenção, estabelecidas nas reivindicações em anexo, serão prontamente evidentes para as pessoas versadas na técnica.

A não ser que seja mais especificamente definido abaixo, a terminologia usada na presente invenção é entendida no seu sentido comum. % e termos semelhantes, por exemplo, referem-se ao peso porcentual, salvo indicação em contrário.

"Impureza de aldeído" refere-se ao acetaldeído e

compostos relacionados que podem estar presentes no gás de ventilação.

"Sobras leves" refere-se aos componentes da mistura reacional que são mais voláteis do que o ácido acético.

5 Tipicamente, "sobras leves" refere-se ao iodeto de metila e acetato de metila, que são os componentes predominantes.

"Remoção" refere-se à remoção de um componente de uma mistura por evaporação ou destilação.

Referindo-se às **Figuras 1, 2, 4 e 5**, é mostrado um  
10 sistema de carbonilação **10** da classe descrita acima utilizada para a produção de ácido acético. O sistema **10** inclui um reator **12**, um evaporador **14**, sobras leves da coluna removedora **16**, uma coluna de secagem **18**, e, opcionalmente, inclui purificação adicional do produto residual da coluna de  
15 secagem. A ventilação do reator pode ser enviada para um absorvedor de alta pressão ou outros equipamentos, como é conhecido. Ver a Patente Chinesa No. ZL92108244.4, bem como a Patente Europeia No. EP 0 759 419, e a Patente Americana No. 5.770.768, de *Denis et al.*, as descrições das quais sendo  
20 por meio deste documento incorporadas por referência. Também estão incluídos no sistema **10** uma torre de absorção de baixa pressão mostrada em **26** e uma coluna removedora de ventilação mostrada em **28**.

Para produzir ácido acético, metanol e/ou um derivado  
25 reativo, como acetato de metila e monóxido de carbono são alimentados ao reator **12** que contém um meio reacional catalisado por metal homogêneo. Conforme o metanol ou seus derivados reativos são carbonilados, uma porção da mistura reacional é retirada do reator e alimentada através da linha  
30 **30** ao evaporador **14**. No evaporador, existe uma pressão

reduzida em relação ao reator de modo que um fluxo de produto bruto **34** é produzido por evaporação. O fluxo **34** é alimentado às sobras leves ou coluna removedora **16**, como mostrado no diagrama. O catalisador alimentado ao evaporador **14** é  
5 reciclado através da linha **36** ao reator **12**.

Na coluna de sobras leves **16**, o fluxo de produto bruto **34** é adicionalmente purificado. Em particular, as sobras leves são destiladas a partir da coluna **16** para a instalação aérea **38**. A instalação aérea **38** consiste predominantemente  
10 de iodeto de metila e acetato de metila, que é condensado no condensador **40** e alimentado a um frasco receptor **42**. A partir do frasco receptor **42**, o material condensado é decantado e usado como reciclagem, conforme indicado nas linhas **44**, **46** e **48**.

15 O refluxo é também puxado do receptor **42** e fornecido à coluna de sobras leves através da linha **50**.

Um fluxo lateral **52** é puxado a partir da coluna removedora **16** e alimentado à coluna de desidratação **18** conforme mostrado nos diagramas das **Figuras 1 e 2**, através  
20 da linha **52**. A linha **52** representa um fluxo de produto purificado, ou seja, em que o iodeto de metila e acetato de metila foram substancialmente removidos. No entanto, a composição do fluxo **52** contém quantidades substanciais de água, razão pela qual a secagem da coluna **18** é utilizada. Na  
25 coluna de secagem **18**, a água é removida através da instalação aérea **54** e reciclada, como mostrado. O produto sai da coluna de secagem **18**, através da linha **56** e, opcionalmente, é alimentado para posterior purificação para remoção das sobras pesadas e impurezas contendo iodo antes de ser enviado  
30 para o armazenamento do produto.

Referindo-se especificamente à **Figura 1**, é mostrada uma configuração convencional, em que o gás de ventilação do receptor **42** é alimentado à torre de absorção **26** através da linha **62**. Na torre **26**, o gás de ventilação fornecido através da linha **62** é limpo com ácido acético refrigerado que, após o uso, é alimentado para a torre removedora de ventilação **28** através da linha **64**. O vapor retirado, contendo iodeto de metila e acetato de metila, é realimentado para a seção de sobras leves através da linha **66**, de modo que o iodeto de metila e acetato de metila sejam reciclados.

O sistema de remoção de aldeído mostrado esquematicamente em **68** opera em uma fase leve ou em uma fase pesada retirada do frasco receptor **42**, como mostrado em **70**. No sistema de remoção de aldeído **68**, o líquido condensado do frasco receptor através da linha **70** é submetido a uma destilação na coluna **72** para remover acetaldeído e opcionalmente outros compostos redutores de permanganato, como são conhecidos na técnica. O resíduo purificado da coluna **72** retorna à unidade de produção, como mostrado. A instalação aérea, contendo sobras leves, acetaldeído e outros compostos redutores de permanganato é tomada como instalação aérea na linha **74**. A instalação aérea é condensada em **76** e alimentada para um receptor **78**. O material pode ainda ser resfriado em **80** antes de os compostos redutores de permanganato serem extraídos do líquido condensado no extrator **82**. O material da instalação aérea purificado, isto é, tendo acetaldeído removido, é retornado ao receptor **42** através da linha **84**, conforme mostrado no diagrama.

A melhoria da invenção atual é ilustrada nas **Figuras 2** e **3**.

Nas **Figuras 2 e 3**, o gás de ventilação é também alimentado para a torre de absorção **26** a partir do frasco receptor **42** através da linha **62**. Na coluna **26**, o gás de ventilação é limpo com ácido acético refrigerado que, após o uso, é alimentado através da linha **64** para a coluna removedora de ventilação **28**. Na coluna removedora de ventilação **28**, o material é retirado das sobras leves, que saem da coluna **28** através da instalação aérea, como indicado em **66**. A instalação aérea contém, primariamente, iodeto de metila, acetato de metila, acetaldeído e, opcionalmente, compostos redutores de permanganato adicionais discutidos acima. A linha **66**, de acordo com a invenção, é diretamente alimentada para um sistema de remoção de aldeído **90**, que inclui uma coluna de destilação **92**, bem como um condensador **94**, um frasco receptor **96** e um extrator **98**. De acordo com a invenção, a extração em uma única etapa, em múltiplas etapas ou em contracorrente agitada pode ser utilizada. Da mesma forma, é evidente que o fluxo de sobras leves recuperado pode ser purificado por destilação, extração, destilação extrativa ou combinações dos precedentes.

Um aspecto marcante da presente invenção é a alimentação do iodeto de metila e de acetato de metila quente e limpo diretamente para a coluna de destilação **92**, de modo que a entalpia do fluxo pode ser usada para ajudar a purificar o fluxo. Na coluna **92**, acetaldeído e opcionalmente outros compostos redutores de permanganato são removidos por destilação e saem da coluna **92** através da instalação aérea **100**. O resíduo da coluna **92** inclui, assim, iodeto de metila e acetato de metila purificado de impurezas de acetaldeído e pode ser devolvido à unidade de produção através da linha

105.

A instalação aérea **100** da coluna **92** é alimentada ao condensador **94**, em que acetaldeído contendo sobras leves e opcionalmente outros compostos redutores de permanganato são condensados e alimentados a um frasco receptor **96**. O condensado do frasco receptor **96** pode ser adicionalmente esfriado a **102** antes de ser alimentado ao extrator **98**. No extrator **98**, a água é usada para extrair o aldeído e outros compostos redutores a partir do fluxo contendo acetato de metila e iodeto de metila. O material purificado pode ser diretamente retornado ao sistema **10** através da linha **104**, analogamente à linha **105**. Por exemplo, o material purificado pode ser retornado ao frasco receptor **42** e reciclado para as sobras leves e sistema reacional conforme mostrado. Alternativamente, o material purificado pode retornar a uma bomba que fornece um fluxo de reciclagem de fase pesada, uma bomba que fornece um fluxo de reciclagem do catalisador, ou a outra bomba dedicada que proporciona retorno para o reator **12**. Tais características são prontamente incorporadas em sistemas de produção **10** da classe mostrada.

O sistema mostrado nas **Figuras 2 e 3** tem vantagem em relação aos sistemas da técnica anterior, pelo fato de que o iodeto de metila e acetato de metila limpo da ventilação fornecido no fluxo **66** tem uma concentração muito elevada de acetaldeído em relação a outros fluxos disponíveis no sistema **10**. A alta concentração de compostos redutores de permanganato no fluxo **66** oferece a vantagem adicional que, como o acetaldeído e opcionalmente outros compostos redutores de permanganato são mais concentrados, menos material deve ser purificado e reciclado a fim de atingir

níveis de pureza alvo. Além disso, a remoção de compostos redutores de permanganato relativamente no início do processo de purificação reduz as oportunidades para a produção de impurezas derivadas, tais como crotonaldeídos.

5 Ainda outra vantagem da invenção é que a entalpia no fluxo de vapor limpo **66** pode ser utilizada para ajudar a remover acetaldeído a partir do fluxo quando ele é alimentado diretamente na forma gasosa à coluna **92**. Alternativamente, o fluxo de sobras leves limpas da ventilação pode ser  
10 condensado em um líquido e, em seguida, purificado, se isto for mais conveniente com base no equipamento disponível.

Em outra modalidade da invenção mostrada na **Figura 4**, o fluxo **66** pode ser alimentado a um sistema de remoção de aldeído existente **68**. Caso seja desejado as sobras leves da removedora **28** podem ainda ser esfriadas em **106** antes de serem  
15 alimentadas à coluna **72**, se assim for desejado, através da linha **108**. Opcionalmente, alguns dos materiais no fluxo **66** podem retornar para a coluna de sobras leves **16**.

Em ainda outra modalidade da invenção mostrada na **Figura**  
20 **5**, o líquido condensado do frasco receptor é alimentado através da linha **70a** um sistema de remoção de aldeído convencional, enquanto vapor retirado é fornecido através da linha **66** ao sistema de remoção de aldeído **90**, conforme mostrado no diagrama. Opcionalmente, certa parte do vapor  
25 retirado pode ser enviada para um sistema de remoção de aldeído existente **68**, isto é, na coluna **72**.

Uma pessoa versada na técnica perceberá que o sistema **10** pode ser configurado de várias formas, e pode utilizar diferentes catalisadores, promotores e assim por diante. Um  
30 metal catalisador do Grupo VIII usado juntamente com a

presente invenção pode ser um catalisador de ródio e/ou irídio. O catalisador de metal ródio pode ser adicionado em qualquer forma adequada, de modo que ródio esteja na solução catalisadora como uma mistura de equilíbrio incluindo o ânion

5  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  conforme é bem conhecido na técnica. Quando a solução de ródio está no ambiente rico em monóxido de carbono do reator, a solubilidade do ródio é geralmente mantida porque ródio/espécies aniônicas de iodeto de carbonila são geralmente solúveis em água e ácido acético. Entretanto,

10 quando transferida para ambientes empobrecidos de monóxido de carbono como tipicamente existem no evaporado, a coluna de sobras leves e assim por diante, o equilíbrio de ródio/composição catalisadora muda, uma vez que menos monóxido de carbono está disponível. O ródio precipita como

15  $\text{RhI}_3$ , por exemplo; detalhes como a forma de ródio arrastado à jusante do reator não são bem compreendidas. Os sais de iodeto ajudam a aliviar a precipitação no evaporador sob as chamadas condições com "pouca água", conforme será percebido por uma pessoa versada na técnica.

20 Sais de iodeto mantidos nas misturas reacionais dos processos descritos neste documento podem estar na forma de um sal solúvel de um metal alcalino ou metal alcalino terroso ou um sal de amônio quaternário ou de fosfônio. Em certas modalidades, o co-promotor do catalisador é iodeto de lítio,

25 acetato de lítio ou misturas dos mesmos. O sal de iodeto pode ser adicionado como uma mistura de sais, como uma mistura de iodeto de lítio e iodeto de sódio e/ou iodeto de potássio. Alternativamente, o sal de iodeto pode ser gerado *in situ*, uma vez que sob as condições de operação do sistema

30 reacional, uma grande variedade de precursores de sal que

não são iodeto, como acetatos de metais alcalinos, irá reagir com iodeto de metila, para gerar o co-promotor correspondente estabilizador de sal de iodeto. Sais adequados podem ser gerados *in situ* a partir de precursores não-iônicos, tais como óxido de fosfina ou qualquer ligante ou ligantes orgânicos adequados, se assim for desejado. Óxidos de fosfina e ligantes orgânicos adequados geralmente sofrem quaternização na presença de iodeto de metila, em temperaturas elevadas para produzir sais que mantêm a concentração do ânion iodeto. Para detalhes adicionais sobre a geração de sal de iodeto, ver as Patentes Americanas 5.001.259, de Smith et al; 5.026.908 de Smith et al; e 5.144.068, também de Smith et al., as divulgações das quais sendo incorporadas neste documento por referência.

Um catalisador de irídio na composição reacional de carbonilação líquida pode compreender quaisquer compostos contendo irídio que sejam solúveis na composição de reação líquida. O catalisador de irídio pode ser adicionado à composição de reação líquida para a reação de carbonilação sob qualquer forma adequada que se dissolva na composição de reação líquida ou que seja conversível em uma forma solúvel. Exemplos de compostos contendo irídio adequados que podem ser adicionados à composição de reação líquida incluem:  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^{-}\text{H}^{+}$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^{-}\text{H}^{+}$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^{-}\text{H}^{+}$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO}_2)]^{-}\text{H}^{+}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , metal irídio,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , acetato de irídio,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  e ácido hexaclorirídico  $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ . Complexos de irídio isentos de cloreto tais como acetatos, oxalatos e acetoacetatos

geralmente são utilizados como matérias-primas. A concentração de catalisador de irídio na composição de reação líquida pode estar na faixa de 100 a 6000 ppm. A carbonilação de metanol utilizando catalisador de irídio é bem conhecida e é geralmente descrita nas seguintes Patentes Americanas: 5.942.460, 5.932.764, 5.883.295, 5.877.348, 5.877.347 e 5.696.284, as descrições das quais sendo incorporadas por referência neste pedido tal como estabelecidas na sua totalidade.

Um catalisador suportado do grupo VIII pode ser empregado, caso seja desejado. Um sistema preferido inclui um polímero insolúvel com grupos pirrolidona pendentes que suportam uma espécie de ródio. Um catalisador adequado é uma polivinil pirrolidona que tenha sido reticulada e carregada do ródio. A reticulação pode ser conseguida utilizando um catalisador cáustico conforme divulgado na Patente Americana No. 2.938.017 ou usando um agente de reticulação, conforme divulgado na Patente Alemã DE 2.059.484. Essas referências são aqui incorporadas por referência. Este catalisador é preparado pela reação do suporte polimérico com um haleto de alquila e um composto de ródio. Ambas as reações são prontamente realizadas por procedimentos padrão e utilizando componentes conhecidos para tais reações. Por exemplo, é preferível simplesmente adicionar uma quantidade de polímeros insolúveis, tais como na forma de pó ou em pérolas de resina para o que de outro modo, se constitui como o meio homogêneo para a reação de carbonilação de metanol. Tal meio de reação de carbonilação inclui metanol e/ou acetato de metila, ácido acético e uma pequena quantidade de água em um frasco de pressão, junto com um composto de ródio e um

promotor de iodeto, conforme aqui descrito. Mais detalhes aparecem na Patente Americana No. 5.466.874, a divulgação da qual sendo aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Outro sistema inclui um polímero contendo anel de piridina insolúvel, e um metal do Grupo VIII suportado nele e que é conhecido *per se*. O termo "polímero contendo anel de piridina" usado na presente invenção, é tencionado a se referir a um polímero contendo anéis de piridina substituídos ou não-substituídos ou anéis policondensados contendo piridina substituídos ou não-substituídos, tais como anéis quinolina. Os substituintes incluem aqueles inertes à carbonilação do metanol, como um grupo alquil e um grupo alcóxi. Exemplos típicos dos polímeros contendo anel de piridina insolúveis incluem aqueles obtidos pela reação de vinilpiridina com um monômero divinil ou por reação de vinilpiridina com um monômero vinil contendo monômero divinil, como os copolímeros de 4-vinilpiridina e divinilbenzeno, copolímeros de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno, copolímeros de estireno, vinilbenzeno e divinilbenzeno, copolímeros de vinilmetilpiridina e divinilbenzeno e copolímeros de vinilpiridina, acrilato de metila e diacrilato de etila. Mais detalhes aparecem na Patente Americana No. 5.334.755, a divulgação da qual sendo aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Iodeto de metila é usado como promotor. De preferência, a concentração de iodeto de metila na composição de reação líquida está no intervalo de 1 a 50% em peso, de preferência de 2 a 30% em peso.

O promotor pode ser combinado com um estabilizador de sal/compostos co-promotor, que pode incluir sais de um metal

do Grupo IA ou do Grupo IIA, ou um sal de fosfônio ou amônio quaternário. São particularmente preferidos os sais de iodeto ou acetato, por exemplo, o iodeto de lítio ou acetato de lítio.

5        Outros promotores e co-promotores podem ser utilizados como parte do sistema catalítico da presente invenção, conforme descrito na Publicação de Patente Européia EP 0 849 248, a divulgação da qual sendo por meio disto incorporada por referência. Promotores adequados são selecionados a  
10 partir de rutênio, ósmio, tungstênio, rênio, zinco, cádmio, índio, gálio, mercúrio, níquel, platina, vanádio, titânio, cobre, alumínio, estanho, antimônio e são mais preferivelmente selecionados a partir de rutênio e ósmio. Co-promotores específicos estão descritos na Patente  
15 Americana No. 6.627.770, a totalidade das quais sendo incorporadas neste documento por referência.

Um promotor pode estar presente em uma quantidade eficaz até o limite de sua solubilidade na composição de reação líquida e/ou quaisquer fluxos de processo líquido reciclados  
20 ao reator de carbonilação a partir do estágio de recuperação de ácido acético. Quando utilizado, o promotor é adequadamente presente na composição de reação líquida em uma razão molar do promotor para o catalisador de metal de [0,5 a 15]:1, de preferência [2 a 10]:1, mais preferivelmente  
25 de [2 a 7,5]:1. Uma concentração de promotor adequada é de 400 a 5000 ppm.

O aparelho ou processo de carbonilação que é o assunto da invenção tipicamente inclui uma seção reativa, a seção de purificação, um sistema reservatório de catalisador e um  
30 sistema de recuperação de sobras leves. A presente invenção

pode ser percebida juntamente com, por exemplo, a carbonilação de metanol com monóxido de carbono em um sistema reator catalítico homogêneo que compreende um solvente reacional (tipicamente ácido acético), metanol e/ou seus derivados reativos, um catalisador de ródio solúvel, e pelo menos uma concentração finita de água. A reação de carbonilação prossegue conforme metanol e monóxido de carbono são continuamente alimentados ao reator. O reagente de monóxido de carbono pode ser essencialmente puro ou pode conter impurezas inertes como o dióxido de carbono, metano, nitrogênio, gases nobres, água e hidrocarbonetos parafínicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. A presença de hidrogênio no monóxido de carbono é gerado *in situ* pela reação de mudança de água gás é preferivelmente mantida baixa, por exemplo, em menos de 1 bar (0,1MPa) de pressão parcial, uma vez que sua presença pode resultar na formação de produtos de hidrogenação. A pressão parcial de monóxido de carbono na reação está adequadamente na faixa de 1 a 70 bar (0,1 a 7,0 MPa), de preferência de 1 a 35 bar (0,1 a 3,5 MPa), e mais preferivelmente de 1 a 15 bar (0,1 a 1,5 MPa).

A pressão da reação de carbonilação é adequadamente na faixa de 1 a 200 bar (0,1 a 20 MPa), de preferência de 1 a 100 bar (0,1 a 10 MPa), mais preferivelmente de 15 a 50 bar (1,5 a 5,0 MPa). A temperatura da reação de carbonilação é adequadamente na faixa de 100 a 300 °C, de preferência na faixa de 150 a 220 °C. O ácido acético é tipicamente produzido em uma reação de fase líquida, a uma temperatura de cerca de 150 a 200 °C e uma pressão total de cerca de 20 a cerca de 50 bar (5,0MPa).

O ácido acético é geralmente incluído na mistura

reacional como o solvente para a reação.

Derivados reativos apropriados de metanol incluem acetato de metila, éter dimetílico, formato de metila e iodeto de metila. Uma mistura de metanol e derivados reativos  
5 seus pode ser utilizada como reagentes no processo da presente invenção. Preferencialmente, metanol e/ou acetato de metila são usados como reagentes. Pelo menos alguns dos derivados reativos e/ou metanol do mesmo serão convertidos para, e deste modo presentes com acetato de metila na  
10 composição de reação líquida por reação com solvente ou produto de ácido acético. A concentração na composição da reação líquida de acetato de metila é adequadamente na faixa de 0,5 a 70 por peso em peso, de preferência de 0,5 a 50% em peso, com mais preferência de 1 a 35% em peso e, mais  
15 preferivelmente, de 1 a 20% em peso.

Água pode ser formada *in situ* na composição de reação líquida, por exemplo, pela reação de esterificação entre o reagente de metanol e produto de ácido acético. Água pode ser introduzida no reator de carbonilação em conjunto com ou  
20 separadamente dos outros componentes da composição de reação líquida. Água pode ser separada de outros componentes da composição de reação retirados do reator e podem ser reciclados em quantidades controladas para manter a concentração necessária de água na composição de reação  
25 líquida. De preferência, a concentração de água mantida na composição de reação líquida está na faixa de 0,1 a 16% em peso, mais preferivelmente de 1 a 14% em peso, e mais preferivelmente de 1 a 10% em peso.

Embora a invenção tenha sido ilustrada juntamente com  
30 exemplos particulares, as modificações para aqueles exemplos

dentro do espírito e escopo da invenção serão prontamente evidentes para as pessoas versadas na técnica. Em vista da discussão anterior, o conhecimento relevante na técnica e as referências acima discutidas, juntamente com os Antecedentes e a Descrição Detalhada, as divulgações dos quais sendo todas incorporadas aqui por referência, descrição adicional é considerada desnecessária.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Método melhorado de operação de um aparelho para fazer o ácido acético da classe incluindo um sistema de produção com um reator (12) contendo um meio de reação e uma  
5 série de purificação de produto, em que o sistema de produção é ventilado para uma torre de absorção, o método **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) limpar (26) as sobras leves e impurezas de aldeído do gás de ventilação (62) com um solvente absorvedor;

10 (b) retirar (28) as sobras leves e a impureza de aldeído absorvidas do solvente absorvedor (64) para fornecer um fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação (66);

(c) purificar o fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação (66) para remover impurezas de aldeído; e

15 (d) reciclar as sobras leves purificadas (84) a partir do fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação para o sistema de produção.

2. Método, de acordo com a Reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a impureza de aldeído  
20 compreende acetaldeído.

3. Método, de acordo com a Reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as sobras leves compreendem iodeto de metila.

4. Método, de acordo com a Reivindicação 1,  
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que as sobras leves compreendem acetato de metila.

5. Método, de acordo com a Reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente absorvedor compreende ácido acético.

30 6. Método, de acordo com a Reivindicação 1,

**CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente absorvedor compreende metanol.

7. Método, de acordo com a Reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação (66) é purificado por destilação (72).

8. Método, de acordo com a Reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação (66) está na fase de vapor e é alimentado a uma torre de destilação de refluxo (16).

9. Método, de acordo com a Reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as sobras leves recuperadas da ventilação (66) são purificadas das impurezas de aldeído por extração com água (82) antes da reciclagem (84) para a unidade de produção.

10. Método, de acordo com a Reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o meio reacional contém um catalisador de ródio ou irídio e uma concentração de água de 1 a 10% em peso.

11. Método para fazer ácido acético enquanto controla as impurezas de aldeído e derivadas de aldeído, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) carbonilação de metanol ou derivados reativos deste em um reator (12) de um sistema de produção na presença de um catalisador de metal do Grupo VIII e um promotor de iodeto de metila, enquanto mantém uma concentração de água no reator (12) de 1 a 10% em peso do meio reacional e simultaneamente mantendo no reator uma pressão parcial predeterminada de monóxido de carbono;

(b) ventilação de não-condensáveis do sistema de

produção de modo a fornecer gás de ventilação contendo sobras leves e impureza de aldeído;

(c) alimentar o gás de ventilação (62) a partir do sistema de produção para uma torre de absorção (26);

5 (d) fornecer um solvente limpador para a torre de absorção (26), o solvente limpador compreendendo ácido acético, metanol, acetato de metila ou suas misturas;

(e) colocar em contato o gás de ventilação (62) com o solvente limpador, eliminando assim as sobras leves e as  
10 impurezas de aldeído do gás e absorvendo no solvente limpador;

(f) retirar (28) as sobras leves e a impureza de aldeído absorvidas do solvente absorvedor (64) para fornecer um fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação (66);

15 (g) purificar o fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação (72, 82) para remover impurezas de aldeído; e

(h) reciclar as sobras leves purificadas do fluxo de sobras leves recuperadas da ventilação (84) para o sistema de produção.

20 12. Método, de acordo com a Reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metal do Grupo VIII é um catalisador de ródio.

13. Método, de acordo com a Reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metal do  
25 Grupo VIII é um catalisador de irídio.

14. Método, de acordo com a Reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a concentração de água no reator (12) é mantida de 2 a 8% em peso do meio reacional.

15. Método, de acordo com a Reivindicação 11,  
30 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o fluxo de sobras leves

recuperadas da ventilação (66) é purificado por destilação, extração, destilação extrativa ou combinações dos mesmos antes de reciclar as sobras leves para o fluxo de produção.

16. Aparelho para produzir ácido acético,

5 **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) um reator (12) para carbonilar o metanol ou seus derivados reativos, o reator contendo um catalisador selecionado dentre catalisadores de ródio, catalisadores de irídio e suas misturas, em uma mistura reacional de ácido  
10 acético;

(b) um sistema de evaporação (14) configurado para receber um fluxo da mistura reacional de ácido acético (30) e separá-lo em (i) pelo menos um primeiro fluxo de reciclagem do primeiro catalisador líquido (36), e (ii) um fluxo do  
15 processo bruto contendo ácido acético (34);

(c) uma primeira coluna de destilação (16) acoplada ao sistema de evaporação (14), a primeira coluna de destilação (16) sendo adaptada para separar componentes de baixo ponto de ebulição do fluxo de processo bruto, e gerar um fluxo de  
20 processo purificado, a primeira coluna de destilação (16) e, opcionalmente, o reator (12) e o sistema de evaporação (14) também operando para gerar um fluxo de gás de ventilação compreendendo sobras leves e impurezas de aldeído (62);

(d) uma torre de absorção (26) adaptada para receber o  
25 fluxo de gás de ventilação (62) e remover as sobras leves e impurezas de aldeído disto com um solvente limpador;

(e) uma coluna removedora (28) acoplada à torre de absorção (26) para remover as sobras leves e impurezas de aldeído do solvente limpador para gerar um fluxo de sobras  
30 leves recuperadas da ventilação (66) incluindo impurezas de

aldeído; e

(f) um sistema de remoção de aldeído (90) acoplado à coluna removedora (28) para receber o fluxo de sobras leves recuperadas (66) e remover impurezas de aldeído disto.

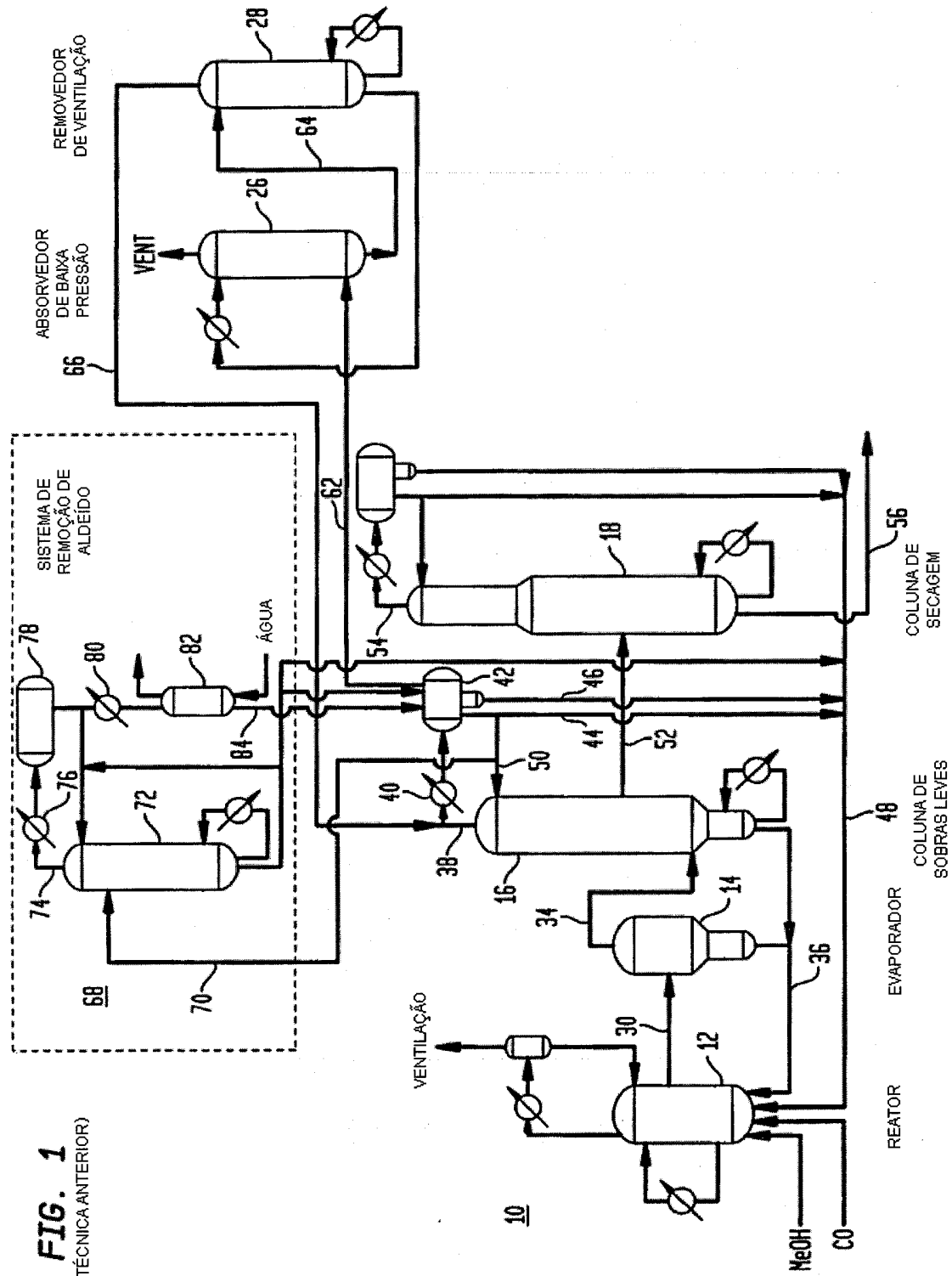
5        17. Aparelho, de acordo com a Reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sistema de remoção de aldeídos (90) compreende uma coluna de destilação (72).

10       18. Aparelho, de acordo com a Reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sistema de remoção de aldeídos (90) compreende uma unidade de extração (82).

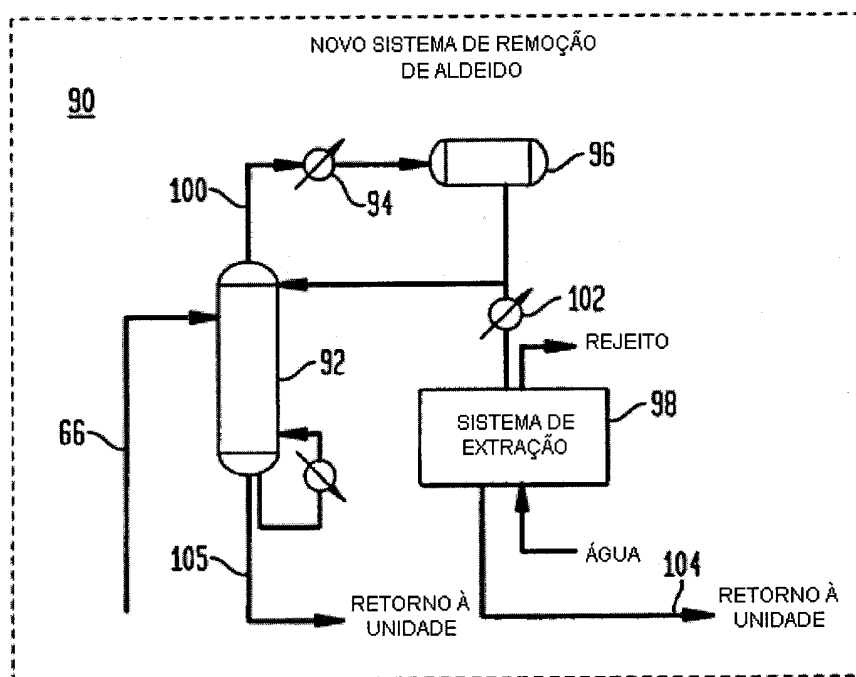
19. Aparelho, de acordo com a Reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sistema de remoção de aldeídos (90) inclui uma coluna de destilação (72) e uma unidade de extração (82).

15       20. Aparelho, de acordo com a Reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender ainda uma coluna de secagem (18) acoplada à primeira coluna de destilação (16) para receber o fluxo do processo purificado (52) e remover água disto.

**FIG. 1**  
(TÉCNICA ANTERIOR)





**FIG. 3**

**FIG. 4**

