



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

(11) PI 0910840-8 B1

(22) Data do Depósito: 23/04/2009

(45) Data de Concessão: 08/05/2018



(54) Título: APARELHO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO, MÉTODO DE OPERAÇÃO DE UMA TORRE ABSORVEDORA EM UMA UNIDADE DE CARBONILAÇÃO E MÉTODO APERFEIÇOADO PARA OPERAÇÃO DE UM APARELHO PARA FABRICAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

(51) Int.Cl.: B01J 8/00; C07C 51/12; B01D 53/14; B01D 53/18; C07C 53/08

(30) Prioridade Unionista: 29/04/2008 US 61/125,791

(73) Titular(es): CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

(72) Inventor(es): RAYMOND J. ZINOBILE; TOMMY W. DOGETT; LUN-KUANG LIU

APARELHO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO, MÉTODO DE OPERAÇÃO DE UMA TORRE ABSORVEDORA EM UMA UNIDADE DE CARBONILAÇÃO E MÉTODO APERFEIÇOADO PARA OPERAÇÃO DE UM APARELHO PARA FABRICAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

Reivindicação de Prioridade

[001] Este pedido não provisório reivindica o benefício da data de depósito do Pedido de Patente US Provisório número de série 61/125.791, com o mesmo título, depositado em 29 de abril de 2009. A prioridade do Pedido de Patente US Provisório número de série 61/125.791 é desta forma reivindicada e a revelação do mesmo é incorporada a este pedido como referência.

Campo Técnico

[002] A presente invenção se refere à produção de ácido acético e, especificamente, a um sistema de carbonilação de metanol com um absorvedor de componentes leves adaptado para usar diferentes solventes depuradores e retornar o solvente utilizado ao sistema de carbonilação.

Histórico da Invenção

[003] A produção do ácido acético por meio de carbonilação de metanol é bem conhecida na técnica. De modo geral, uma linha de produção de carbonilação de metanol inclui uma seção de reação, uma seção de purificação, recuperação dos componentes leves e um sistema de reservatório do catalisador. Na seção de reação metanol e monóxido de carbono são contatados com catalisador de ródio ou irídio em um meio de reação de fase líquida agitado, homogêneo em um reator para produzir ácido acético. Metanol é bombeado ao reator de uma coluna de oscilação hidráulica

de metanol. O processo é altamente eficiente, possuindo uma conversão de metanol em ácido acético tipicamente superior a 99%. A seção de reação também inclui um vaso de flash acoplado ao reator que vaporiza uma corrente de arraste a fim de remover o produto bruto da mistura de reação. O produto bruto é alimentado a uma seção de purificação que inclui, de modo geral, uma coluna de componentes leves ou extratora, uma coluna de secagem, purificação auxiliar e opcionalmente uma coluna de acabamento. No processo, várias correntes de ventilação contendo componentes leves, notavelmente iodeto de metila, monóxido de carbono e acetato de metila são geradas e alimentadas a uma seção de recuperação de componentes leves. Estas correntes de ventilação são depuradas com um solvente para remoção dos componentes leves que são retornadas ao sistema ou descartadas.

[004] Em uma planta de carbonilação de metanol tradicional da Monsanto, uma pressão alta e absorvedor de pressão baixa são incluídos onde o ácido acético é empregado como solvente depurador. O solvente de ácido acético deve ser subsequentemente extraído dos componentes leves, geralmente em outra coluna de purificação, de modo que o ácido não é gasto. Tais colunas são caras porque elas devem ser fabricadas de um material altamente resistente à corrosão, tal como ligas de zircônio e outros. Além disto, a extração dos componentes leves do ácido requer vapor e contribui para as despesas operacionais.

[005] Não obstante, de modo geral, o emprego do ácido acético como um solvente depurador é difundido na técnica

da carbonilação. Vide, por exemplo, a Patente US número 5.502.243 de Walter e outros, intitulada "Hydrocarbonylation of Dimethyl Ether". Observe a revelação na figura 3 e a discussão nas Colunas 8 e 9 relacionadas à operação de um absorvedor 321. Uma corrente de ácido acético resfriada 323 passa a jusante através deste absorvedor e absorve quaisquer coprodutos residuais e componentes de catalisador volátil do gás de ventilação.

[006] Assim, também é revelado no Pedido de Patente US número 4.241.219 de Wan intitulado "Treatment of Carbonylation Effluent", um método para recuperação de componentes voláteis por contato com um solvente de depuração recuperado da mistura de reação na mesma linha de produção. Vide coluna 2, linhas 15-30 onde é observado que o anidrido acético, diacetato de etilideno, ácido acético ou misturas dos mesmos podem se usadas como um solvente depurador de gás de ventilação.

[007] Metanol foi sugerido para uso como um solvente depurador em conexão com um processo de carbonilação de metanol. Com relação a isto, vide Patente US número 5.416.237 de Aubigne e outros, intitulado "Process for the Production of Acetic Acid". Foi verificado na patente '237 que os não condensáveis de uma parte aérea do vapor do tanque de vaporização podem ser depurados em contracorrente com metanol resfriado. A corrente residual de solvente depurador de metanol é adicionada ao metanol puro e então usada como alimentação ao reator. Vide coluna 9, linhas 30-42. Se o reator não consumir a corrente residual, ele deve ser armazenado separadamente ou purificado novamente

contribuindo para as despesas de capital e custos operacionais.

[008] A Publicação do Pedido de Patente Chinês número 20041006120.7 revela um método para recuperação dos componentes leves no gás de ventilação a partir da produção de ácido acético/anidrido acético por meio de depuração com metanol e ácido acético. O sistema revelado na Publicação número 20041006120.7 revela uma disposição de absorção de dois estágios onde o gás de ventilação é tratado sequencialmente com dois absorventes diferentes em um sistema de dois estágios. Observe especificamente a figura 2. Outro sistema é visto em uma publicação industrial intitulada "Process of 200ktpa Methanol Low Press Oxo Synthesis AA" (SWRDICI 2006) (China). Nesta publicação de pesquisa é mostrado um sistema de tratamento de gás de ventilação incluindo um absorvedor de pressão alta, bem como um absorvedor de pressão baixa. Ambos absorvedores deste sistema são operados utilizando metanol como um fluido para depuração.

[009] Embora tenha havido avanços na técnica, os métodos conhecidos para depuração dos gases de ventilação nos sistemas de carbonilação de metanol tipicamente envolvem torres de múltiplos absorvedores que são caros para fabricar e operar. De acordo com a invenção é provido um sistema de carbonilação de metanol aperfeiçoado com um absorvedor capaz de usar diferentes solventes. O sistema da invenção reduz ambos os requisitos de capital e custos operacionais quando comparado aos sistemas convencionais.

Sumário da Invenção

[0010] É provido um sistema de carbonilação para fabricação de ácido acético possuindo uma torre absorvedora com múltiplas opções de solvente depurador para tratar gás de ventilação. O absorvedor recupera iodeto de metila e outros voláteis, tais como, vapor de acetato de metila do gás de ventilação com solvente depurador, a torre sendo acoplada a primeira e a segunda fontes de solventes depuradores que são capazes de fornecer diferentes solventes depuradores. Tipicamente, metanol é usado como um solvente depurador em um modo de estado firme de operação, enquanto ácido acético pode ser usado durante operação de partida ou transitória da unidade. O sistema de comutação provê alternativamente tanto metanol quanto ácido acético à torre e retorna o solvente e os voláteis recuperados para o sistema de carbonilação para reação adicional. Durante a comutação dos solventes depuradores, o material recuperado pode ser adicionado ao sistema de reservatório do catalisador, caso desejado.

[0011] O emprego de um absorvedor de componentes leves de sistema de uma coluna de acordo com a invenção permite operação sem a necessidade de um extrator de componentes leves reservado para recuperação de iodeto de metila da corrente de ventilação de gás de saída do sistema. Um benefício principal é a redução de capital para novos projetos de carbonilação de ácido acético (elimina o sistema de coluna extratora, caldeira de recozer, subresfriador e instrumentação associada e tubulação) por ser capaz de usar um sistema absorvedor em dois meios de depuração diferentes para acomodar todos os modos de

operação incluindo: início, operação normal, operação de deposição e desligamento. Outro benefício é a redução de energia para operação normal através de economia de vapor obtida por eliminação da necessidade de uma coluna extratora auxiliar para solvente depurador. Ainda outro benefício é a melhor depuração do componente iodeto de metila de componentes leves por emprego de metanol subresfriado a 5-15°C para um modo de operação normal.

[0012] Detalhes adicionais e vantagens ficarão claros da discussão que se segue.

Breve Descrição dos Desenhos

[0013] A invenção é descrita em detalhes a seguir com referência aos desenhos apensos, onde números semelhantes designam partes semelhantes. Nos desenhos:

[0014] A figura 1 é um diagrama esquemático ilustrando um sistema de carbonilação para fabricação de ácido acético, e

[0015] A figura 2 é um diagrama esquemático ilustrando um absorvedor de gás de ventilação e sistema de comutação usados em conexão com o sistema da Figura 1.

Descrição Detalhada da Invenção

[0016] A invenção é descrita em detalhes a seguir com referência às várias concretizações apenas para fins de exemplificação e ilustração. Modificações relacionadas às concretizações específicas dentro do espírito e escopo da presente invenção, estabelecidas nas reivindicações apenas, ficarão prontamente claras aos versados na técnica.

[0017] A menos que mais especificamente definido abaixo, a terminologia conforme usada no presente documento

é fornecida com seu significado comum. Porcentagem (%) e termos semelhantes se referem à porcentagem em peso, a menos que de outra forma indicado.

[0018] "Consistindo essencialmente em" e terminologia semelhante se refere a uma composição consistindo em 90% em peso ou mais do componente especificado. Assim, uma corrente de solvente depurador consiste essencialmente em metanol se for pelo menos 90% de metanol.

[0019] "Pressão baixa" e terminologia semelhante se referem às pressões muito inferiores à pressão mantida em um reator de carbonilação da classe discutida no presente documento. Pressão baixa assim se refere a pressões geralmente inferiores a 1.000 kPa, apropriadamente inferiores a 500 kPa, tipicamente inferiores a 300 kPa e em alguns casos inferiores a 100 kPa.

[0020] Componentes "voláteis" são aqueles compostos na fase vapor e/ou que possuem ponto de ebulição inferior ou igual aquele do acetato de metila incluindo iodeto de metila.

[0021] Conforme empregado no presente documento "corrente de processo purificada" inclui a corrente de processo alimentada a frente a partir da coluna de componentes leves e quaisquer purificações subsequentes da corrente de processo de componentes leves.

[0022] O metal catalisador do Grupo VIII empregado em conexão com a presente invenção pode ser um catalisador de ródio e/ou irídio. O catalisador de metal de ródio pode ser adicionado em qualquer forma apropriada, tal que o ródio se encontra na solução catalisadora como uma mistura de

equilíbrio incluindo ânion $[\text{Rh}(\text{CO}_2\text{I}_2)]^-$ como 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 uma vez que as espécies aniônicas de iodeto de ródio/carbonila são geralmente solúveis em água e ácido acético. Contudo, quando transferida para ambientes isentos de monóxido de carbono como o que existe tipicamente no vaporizador, colunas de componentes leves e outros, a composição de ródio/catalisador em equilíbrio se altera, uma vez que menos monóxido de carbono está disponível. Ródio precipita como RhI_3 , por exemplo; detalhes de como formar a corrente de ródio admitida no reator não são bem entendidos. Os sais de iodeto ajudam a aliviar a precipitação no vaporizador sob condições assim denominadas de "pouca água" conforme será apreciado por um versado na técnica.

[0023] Os sais de iodeto mantidos nas misturas de reação dos processos descritos no presente documento podem estar na forma de um sal solúvel de metal alcalino ou metal alcalino terroso ou um sal de amônio quaternário ou sal de fosfônio. Em determinadas concretizações, o copromotor do catalisador é iodeto de lítio, acetato de lítio ou suas misturas. O sal de iodeto pode ser adicionado como uma mistura de sais, tal como uma mistura de iodeto de lítio e iodeto de sódio e/ou iodeto de potássio. Alternativamente, o sal iodeto pode ser gerado *in situ* uma vez sob as condições operacionais do sistema de reação, uma faixa ampla de precursores de sal não iodeto, tais como, acetatos de metal alcalino, reagirá com iodeto metila para gerar o

estabilizador de sal de iodeto de copromotor correspondente. Sais apropriados podem ser gerados *in situ* de precursores não iônicos, tais como, um óxido de fosfina ou qualquer ligante ou ligantes orgânicos apropriados, caso desejado. Óxidos de fosfina e ligantes orgânicos apropriados geralmente sofrem quaternização na presença de iodeto de metila em temperaturas elevadas para render sais que mantém a concentração de ânion iodeto. Para detalhes adicionais com relação à geração de sal iodeto; vide Patentes US números 5.001.259 de Smith e outros; 5.026.908 de Smith e outros; e 5.144.068 também de Smith e outros as revelações dos mesmos sendo incorporadas ao presente documento como referência.

[0024] Um catalisador de irídio na composição de reação de carbonilação líquida pode compreender qualquer composto contendo irídio que seja solúvel na composição de reação líquida. O catalisador de irídio pode ser adicionado à composição de reação para a reação de carbonilação em qualquer forma apropriada que dissolva na composição de reação líquida, ou seja, conversível em uma forma solúvel. Exemplos de compostos contendo irídio apropriados que podem ser adicionados à composição de reação líquida incluem: IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^{-}\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^{-}\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^{-}\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO}_2)]^{-}\text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, metal irídio, Ir_2O_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 hexacloroirídico $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$. Complexos de irídio isentos de cloreto, tais como, acetatos, oxalatos e acetoacetatos são

geralmente empregados como materiais de partida. A concentração do catalisador de irídio na composição de reação líquida pode estar na faixa de 100 a 6.000 ppm. A carbonilação do metanol utilizando catalisador de irídio é bem conhecida e é geralmente descrita nas Patentes US que se seguem números: 5.942.460; 5.932.764; 5.883.295; 5.877.348; 5.877.347 e 5.696.284 a revelação das mesmas sendo incorporada ao presente documento como referência como se declaradas em sua totalidade.

[0025] Um catalisador do grupo VIII suportado pode ser empregado, caso desejado. Um sistema preferido inclui um polímero insolúvel possuindo grupos pirrolidona pendentos que sustentam uma espécie de ródio. Um catalisador apropriado é uma polivinilpirrolidona que foi reticulada e carregada com ródio. A reticulação pode ser obtida usando um catalisador cáustico, conforme revelado na Patente US número de série 2.938.017 ou por emprego de um agente de reticulação, tal como revelado na Patente Alemã 2.059.484. Estas são incorporadas ao presente documento como referência. Este catalisador é preparado por 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 preferido simplesmente adicionar uma quantidade do polímero insolúvel, tal como na forma de pó ou leito de resina ao que de outra forma 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 recipiente de pressão unto com um composto de ródio e um promotor de iodeto conforme descrito no presente documento. Detalhes adicionais aparecem na Patente US número 5.466.874, a revelação da mesma sendo incorporada ao presente documento como referência em sua totalidade.

[0026] Outro sistema inclui um polímero insolúvel contendo anel de piridina e um metal do Grupo VIII suportado sobre o mesmo sendo propriamente conhecido. O termo "polímero contendo anel de piridina" empregado no presente documento se refere a um polímero contendo anéis de piridina substituídos ou não substituídos ou anéis policondensados contendo piridina substituídos ou não substituídos, tais como, anéis de quinolina. Os substituintes incluem aqueles inertes à carbonilação de metanol, tais como, um grupo alquila e um grupo alcóxi. Exemplos típicos dos polímeros contendo anel de piridina insolúveis incluem aqueles obtidos por reação de vinilpiridina com um monômero de divinila ou por reação de vinilpiridina com um monômero de vinila contendo monômero de divinila, tais como, 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. Detalhes adicionais ficam claros da Patente US número 5.334.755, a revelação da mesma sendo incorporada aqui como referência em sua totalidade.

[0027] Iodeto de metila é empregado como um promotor.

Preferivelmente, a concentração na composição de reação líquida está na faixa de 1 a 50% em peso, preferivelmente 2 a 30% em peso.

[0028] O promotor pode ser combinado com um composto de estabilizador de sal/copromotor que pode incluir sais de um metal do grupo IA ou IIA, ou um sal de amônio quaternário ou fosfônio. São especificamente preferidos os sais de iodeto ou acetato, por exemplo, iodeto de lítio ou acetato de lítio.

[0029] Outros promotores e copromotores podem ser usados como parte do sistema catalítico da presente invenção conforme descrito na Publicação de Patente Européia EP 0.849.248, a revelação da mesma sendo incorporada ao presente documento como referência. Promotores apropriados são selecionados de rutênio, ósmio, tungstênio, rênio, zinco, cádmio, índio, gálio, mercúrio, níquel, platina, vanádio, titânio, cobre, alumínio, estanho, antimônio e são mais preferivelmente selecionados de rutênio e ósmio. Copromotores específicos são descritos na Patente US número 6.627.770 a totalidade da mesma sendo incorporada ao presente documento como referência.

[0030] Um promotor pode estar presente em uma quantidade eficaz até o limite de sua solubilidade na composição de reação líquida e/ou quaisquer correntes de processo líquidas recicladas para o reator de carbonilação a partir do estágio de recuperação do ácido acético. Quando empregado, o promotor está apropriadamente presente na composição de reação líquida em uma razão molar de promotor para catalisador de metal de [0,5 a 15]:1, preferivelmente

[2 a 10]:1, mais preferivelmente [2 a 7,5]:1. Uma concentração de promotor apropriada é de 400 a 5.000 ppm.

[0031] O aparelho de carbonilação ou processo que é a matéria da invenção inclui, tipicamente, uma seção reativa e uma seção de purificação, um sistema de reservatório do catalisador e um sistema de recuperação de componentes leves. A presente invenção pode ser apreciada, por exemplo, em conexão com a carbonilação de metanol com um monóxido de carbono em um sistema de reação catalítico homogêneo compreendendo um solvente de reação (tipicamente ácido acético), metanol e/ou seus derivados reativos, um catalisador de ródio solúvel, pelo menos uma concentração finita de água. A reação de carbonilação prossegue conforme metanol e monóxido de carbono são alimentados continuamente ao reator. O reagente de monóxido de carbono pode ser essencialmente puro ou pode conter impurezas inertes, tais como, dióxido de carbono, metano, nitrogênio, gases nobres, água e hidrocarbonetos parafínicos C₁ a C₄. A presença de hidrogênio no monóxido de carbono é gerado *in situ* pela reação de deslocamento de gás em água é preferivelmente mantida em teor baixo, por exemplo, menos de 100 kPa de pressão parcial, uma vez que sua presença pode resultar na formação de produtos de hidrogenação. A pressão parcial do monóxido de carbono na reação está apropriadamente na faixa de 100 kPa a 7.000 kPa, preferivelmente de 100 kPa a 3.500 kPa e mais preferivelmente de 100 kPa a 1.500 kPa.

[0032] A pressão da reação de carbonilação está apropriadamente na faixa de 1.000 kPa a 20.000 kPa, preferivelmente de 1.000 kPa a 10.000 kPa, mais

preferivelmente de 1.500 kPa a 5.000 kPa. A temperatura da reação de carbonilação está preferivelmente na faixa de 100 a 300°C, preferivelmente na faixa de 150 a 220°C. Ácido acético é tipicamente fabricado em uma reação de fase líquida a uma temperatura de cerca de 150-200°C e uma pressão total de cerca de 2.000 a cerca de 5.000 kPa.

[0033] Ácido acético é tipicamente incluído na mistura de reação como o solvente para reação.

[0034] Derivados reativos de metanol apropriados incluem acetato de metila, éter dimetílico, formato de metila e iodeto de metila. Uma mistura de metanol e derivados reativos dos mesmos pode ser empregada como reagentes no processo da presente invenção. Preferivelmente, o metanol e/ou acetato de metila são usados como reagentes. Pelo menos algum dentre metanol e/ou derivado reativo do mesmo será convertido em e consequentemente presente como acetato de metila na composição de reação líquida por reação com o produto do ácido acético ou solvente. A concentração na composição de reação líquida de acetato de metila está apropriadamente na faixa de 0,5 a 70% em peso, preferivelmente 0,5 a 50% em peso, mais preferivelmente 1 a 35% em peso e mais preferivelmente 1-20% em peso.

[0035] Água pode ser formada *in situ* na composição de reação líquida, por exemplo, por reação de esterificação entre reagente de metanol e produto de ácido acético. Água pode ser introduzida ao reator de carbonilação em conjunto ou separadamente dos outros componentes da composição de reação líquida. Água pode ser separada dos outros

componentes da composição de reação retirados do reator e pode ser reciclada em quantidades controladas para manter a concentração necessária de água na composição de reação líquida. Preferivelmente, 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, mais preferivelmente de 1 a 10% em peso.

[0036] O líquido de reação é tipicamente drenado do reator e vaporizado em um processo de uma ou múltiplas etapas usando um conversor, bem como um vaso de flash conforme descrito a seguir. A corrente de produto bruto de vapor do vaporizador é enviada a um sistema de purificação que inclui, geralmente, pelo menos uma coluna de componentes leves e uma coluna de desidratação. Conforme observado anteriormente, a forma de qualquer metal de catalisador que entra na coluna de componentes leves e além não é bem entendida; contudo, o metal de catalisador que entra se perde nos sistemas convencionais.

[0037] A presente invenção é adicionalmente apreciada com referência à figura 1 que é um diagrama esquemático ilustrando um processo e aparelho de carbonilação típico. Na figura 1 é mostrado um sistema de carbonilação 10 incluindo um reator 12 provido com um sistema de alimentação 14 incluindo uma coluna de oscilação hidráulica de metanol 16 e tubulação de alimentação de monóxido de carbono. Um sistema de reservatório do catalisador inclui um recipiente de armazenamento de iodeto de metila 20, bem como um tanque de armazenamento de catalisador 22. O reator 12 é provido com uma ventilação 24 e uma ventilação

opcional 24a. O reator 12 é acoplado a um vaso de flash 26 por meio de um condutor 28 e opcionalmente por meio da ventilação 24a. O vaporizador, por sua vez, é acoplado a uma seção de purificação 30 que inclui uma coluna de componentes leves ou extratora 32, uma coluna de desidratação 34 e um leito de resina de troca de íon de cátion trocado com prata, de ácido forte 36 que remove os iodetos do produto. Ao invés de uma resina trocadora de íon de cátion de ácido forte trocada com prata, foi reportado que a resina trocadora de íon de ânion pode ser usada para remover os iodetos. Vide a Patente Britânica G2112394A, bem como a Patente US número 5.416.237, coluna 7, linhas 54+ que ensina o uso de resinas 4-vinilpiridina para remoção de iodeto.

[0038] Uma corrente de purga gasosa é tipicamente ventilada da parte superior do reator para prevenir formação de subprodutos gasosos, tais como, metano, dióxido de carbono e hidrogênio e para manter uma pressão parcial de monóxido de carbono ajustada em uma pressão de reator total fornecida. Um aperfeiçoamento muito significativo no processamento envolve minimização ou eliminação da ventilação de pressão alta do reator 12, através da tubulação 24 para o absorvedor de pressão alta e ao invés disto utilização de uma tubulação de ventilação tal como a tubulação 24a. Quando operando em condições de pouca água conforme descrito no presente documento, os subprodutos e requisitos de ventilação são muito reduzidos, tal que, os não condensáveis podem ser ventilados em pressão baixa após vaporização e purga dos componentes leves como é visto nas

figuras 1 e 2, enquanto mantendo uma pressão parcial de monóxido de carbono predeterminada no reator. Assim, o uso de um absorvedor de pressão alta pode ser eliminado e/ou minimizado economizando capital e custos operacionais.

[0039] Opcionalmente (conforme ilustrado na Patente Chinesa Número ZL92108244.4), um reator assim denominado "conversor" pode ser empregado o qual está localizado entre o reator e o vaso de flash mostrado na figura 1. Opcionalmente, as correntes de purga gasosa podem ser ventiladas através do líquido de base do vaporizador ou parte inferior da coluna de componentes leves para melhorar a estabilidade do ródio e/ou elas podem ser combinadas com outras ventilações do processo gasoso (tais como, as ventilações do receptor aéreo da coluna de purificação) antes da limpeza. Monóxido de carbono pode ser adicionado diretamente a um recipiente conversor, se desejado, ou pode ser adicionado ligeiramente antes (a montante) ou após (a jusante) se desejado, a fim de estabilizar a solução de catalisador e consumir qualquer metanol não reagido. Detalhes de tais disposições são vistos na Patente Européia Número EP 0759.419 bem como Patente US número 5.770.768 de Denis e outros, as revelações das mesmas sendo incorporadas aqui como referência.

[0040] Estas variações estão bem dentro do escopo da presente invenção, conforme serão apreciadas das reivindicações apensas e da descrição que se segue.

[0041] Conforme será apreciado por um versado na técnica, os ambientes químicos diferentes encontrados na série de purificação podem requerer metalurgia diferente.

Por exemplo, o equipamento na saída da coluna de componentes leves da mesma forma necessitará de um recipiente de zircônio devido à natureza corrosiva da corrente de processo, enquanto um recipiente de aço inoxidável pode ser suficiente para o equipamento colocado a jusante da coluna de desidratação, onde as condições são muito menos corrosivas.

[0042] O monóxido de carbono e o metanol são introduzidos continuamente no reator 12 com mistura adequada em uma pressão parcial de monóxido de carbono alta. Os subprodutos não condensáveis são ventilados do reator para manter uma pressão parcial de monóxido de carbono ótima. O gás de saída do reator é tratado para recuperar os condensáveis no reator, isto é, iodeto de metila antes da vaporização. As eficiências de metanol e monóxido de carbono são geralmente superiores a cerca de 98% e 90% respectivamente. Conforme será apreciado da Patente citada acima de Smith e outros, as ineficiências maiores do processo são a fabricação concorrente de dióxido de carbono e hidrogênio por meio da reação de deslocamento de gás na água.

[0043] A partir do reator, uma corrente da mistura de reação é alimentada continuamente através do condutor 28 ao vaso de flash 26. Através do vaporizador, o ácido acético de produto e a maioria das componentes leves (iodeto de metila, acetato de metila e água) são separados da solução catalisadora do reator e a corrente de processo bruta 38 é direcionada a frente com gases dissolvidos para a seção de destilação ou purificação 30 na vaporização de estágio

simples. A solução catalisadora é reciclada para o reator através do condutor 40.

[0044] A purificação de ácido acético inclui tipicamente destilação em uma coluna de componentes leves, uma coluna de desidratação e opcionalmente uma coluna de componentes pesadas. A corrente de processo de vapor bruta 38 do vaporizador é alimentada à coluna de componentes leves 32. Iodeto de metila, acetato de metila e uma porção da água condensam na parte superior nas colunas de extremidade leve para formar duas fases (orgânica e aquosa) em um receptor 42. Ambas as fases líquidas aéreas retornam para a seção de reação através da tubulação de reciclagem 44. Opcionalmente, a corrente de reciclagem líquida 45 da coluna de componentes leves pode também ser retornada ao reator.

[0045] A corrente de processo purificada 50 é removida do lado da coluna de componentes leves 32 e é alimentada à coluna de desidratação 34. Água e algum ácido acético desta coluna se separam e são reciclados para o sistema de reação através da tubulação de reciclagem 44 conforme mostrado. A corrente de processo purificada e seca 52 da coluna de desidratação 34 alimenta o leito de resina 36 e o produto é retirado da mesma em 56 conforme mostrado. O sistema de carbonilação 10 utiliza apenas 2 colunas de purificação primária e é preferivelmente operado conforme descrito em maiores detalhes na Patente US número 6.657.078 de Scates e outros, intitulada "Low Energy Carbonylation Process", a revelação da mesma sendo incorporada ao presente documento como referência. Colunas adicionais são geralmente usadas,

conforme desejado, dependendo do sistema.

[0046] O receptor 42 é ventilado através da tubulação 60 para o sistema de recuperação de componentes leves 70 mostrado na figura 2 que inclui um sistema de comutação 72 que possui várias válvulas e bombas a fim de acoplar seletivamente o sistema 70 às fontes de solvente depurador e retornar o solvente de depuração usado ao ponto desejado no sistema de carbonilação conforme descrito doravante. Observe também que o reator 12 pode ser ventilado diretamente para o sistema 70 através da tubulação 24, caso necessário.

[0047] O sistema de recuperação de componentes leves 70 possui uma torre absorvedora 75 que é alimentada com o gás de ventilação através da tubulação 80 e com o solvente depurador através da tubulação 82. Preferivelmente, o solvente depurador é resfriado com um resfriador 84 antes de ser alimentado à torre 75, onde o solvente flui concorrentemente com relação ao gás de ventilação, absorção de iodeto de metila e componentes relativos adicionais antes da saída da torre através da tubulação de retorno 84 e sendo retornado à unidade de carbonilação. O gás de ventilação depurado deixa a torre em 86 e é adicionalmente processado. Por exemplo, uma depuração de água de segundo estágio seria usada para remover acetato de metila, metanol, ácido acético e assim por diante, antes da vaporizador se for desejado. Alternativamente, uma depuração de água de segundo estágio seria provida na torre 75, se for desejado. Preferivelmente, mais de 90% do iodeto de metila são removidos do gás de ventilação. O fluido

depurador é geralmente resfriado a uma temperatura de cerca de 5°C a cerca de 25°C antes de uso na torre, contanto que, quando o ácido acético for usado como um solvente depurador, a temperatura do solvente é mantida a 17°C ou mais para prevenir congelamento.

[0048] O sistema de comutação 72 inclui várias válvulas, tais como, válvulas 90, 92, 94, 96, 98 e uma ou mais bombas 100, 102 para elevar a pressão nas tubulações de retorno 104, 106, 108, 110 caso necessário. As válvulas de alimentação 96, 98 são usadas para selecionar o solvente depurador que pode ser metanol do tanque 16 ou ácido acético da corrente 56 dependendo do modo de operação da torre 75.

[0049] Na operação de estado firme do sistema de carbonilação 10, a válvula 98 é fechada e metanol é alimentado do tanque 16 através da válvula aberta 96 através da tubulação 112 para o resfriador 84, onde o metanol é resfriado. A partir do resfriador, metanol é alimentado à torre 75, onde flui contracorrente com gás de ventilação e sorve iodeto de metila e outros componentes voláteis da mesma antes de deixar a coluna através da tubulação 84. O solvente usado com iodeto de metila sorvido é bombeado de volta para o reator 12 ou tanque 16 com as bombas 100, 102 através da tubulação 106. Neste modo de operação, as válvulas 92, 94 são fechadas e a válvula 90 é aberta.

[0050] Durante a partida ou fechamento do sistema pode ser desejável operar a torre 75 usando ácido acético como o solvente de depuração. Neste modo de operação, a válvula 98

é aberta e a válvula 96 é fechada. O ácido pode ser originário da corrente de produto 56 ou de um tanque de (TF) caso desejado. O ácido flui através da tubulação 112 para o resfriador 84 onde ele é resfriado e alimentado à torre 75, através da tubulação 82 e depura o gás de ventilação fornecido através das tubulações 60, 80 conforme observado acima. O ácido deixa a torre 75 através da tubulação 84 e é bombeado de volta para o sistema de carbonilação por meio de bombas 100, 102 através das tubulações 104, 108. Neste modo de operação da torre 75, as válvulas 90, 94 são fechadas e a válvula 92 é aberta, de modo que o ácido acético empregado é retornado para a coluna de componentes leves 32, a coluna de desidratação 34 ou qualquer lugar no sistema de purificação para extração.

[0051] Durante a comutação de um solvente para o outro, tal como de metanol para ácido acético, é geralmente indesejável retornar o fluido depurador para o sistema de alimentação do metanol ou coluna de componentes leves uma vez que isto resulta em ineficiências. Para tal, uma comutação pode ser realizada em cerca de 5 a cerca de 20 minutos, durante o que o solvente depurador usado é alimentado ao reservatório de catalisador 22. No modo de comutação, as válvulas 90, 92 são fechadas e a válvula 94 é aberta. Assim, o sistema é operado geralmente por meio de (a) alimentação de gás de ventilação da unidade de carbonilação à torre absorvedora, o gás de ventilação incluindo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais; (b) fornecimento de um primeiro solvente depurador à torre absorvedora, o primeiro solvente

depurador consistindo essencialmente em ácido acético; (c) contato do gás de ventilação com o primeiro solvente depurador pelo que removendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais do gás e absorção de iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais no primeiro solvente depurador; (d) alimentação de uma corrente de retorno de absorvedor incluindo primeiro solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais à coluna de componentes leves, a coluna de desidratação ou qualquer lugar no sistema de purificação; (e) término do fornecimento do primeiro depurador à torre absorvedora; (f) fornecimento de um segundo solvente depurador à torre absorvedora, segundo solvente depurador consistindo essencialmente em metanol; (g) contato do gás de ventilação com um segundo solvente depurador, pelo que removendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais do gás e absorvendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais no segundo solvente depurador; (h) alimentação ao reator de uma corrente de retorno de absorvedor incluindo primeiro solvente depurado, segundo solvente depurador, iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis adicionais absorvidos da torre absorvedora; e (i) seguindo-se o período de transição, continuar a alimentação ao reator de uma corrente de retorno de absorvedor incluindo segundo solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais. A alimentação à torre absorvedora é selecionada por operação

das válvulas 96, 98.

[0052] Embora a invenção tenha sido ilustrada em conexão com um aparelho específico, modificações a estes exemplos dentro do espírito e escopo da invenção ficarão prontamente claros aos versados na técnica. Em vista da discussão precedente, conhecimento relevante na técnica e referências discutidas acima em conexão com o Histórico e Descrição Detalhada, as revelações são todas incorporadas no presente documento como referencia, descrição adicional sendo, portanto, desnecessária.

REIVINDICAÇÕES

1. Aparelho para produção de ácido acético, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) um reator (12) para carbonilação de metanol ou seus derivados ativos (16), o reator (12) contendo um catalisador selecionado de catalisadores de ródio, catalisadores de irídio e suas misturas, e um promotor de iodeto de metila em uma mistura de reação de ácido acético;

(b) um sistema de alimentação (14) para provisão de monóxido de carbono e metanol (16) ou seus derivados reativos ao reator (12),

c) um sistema de vaso de flash (26) configurado para receber uma corrente da mistura de reação (28) e separar a mesma em

(i) pelo menos uma primeira corrente de reciclagem líquida (40), e

(ii) uma corrente de processo bruta (38) contendo ácido acético;

d) uma primeira coluna de destilação (32) acoplada ao sistema de vaso de flash (26), a primeira coluna de destilação (32) sendo adaptada para separar os componentes de ebulição baixa incluindo iodeto de metila da corrente de processo bruta (38) e geração de uma corrente de processo purificada (50), a primeira coluna de destilação (32) e opcionalmente o reator (12) e o sistema de vaso de flash (26) também operando para gerar uma corrente de gás de ventilação (24,24A,60) compreendendo componentes orgânicos voláteis incluindo iodeto de metila;

(e) uma torre absorvedora (75) adaptada para receber a corrente de gás de ventilação (60) e remover iodeto de

metila da mesma com um solvente depurador (82), a torre absorvedora (75) também sendo acoplada a primeira e a segunda fontes de solvente absorvedor (112), que são capazes de fornecer primeiro e segundo solventes absorvedores diferentes (112); e

(f) um sistema de comutação (72) para fornecer alternativamente primeiro e segundo solventes depuradores à torre absorvedora (75) tanto da primeira fonte de solvente depurador (16) quanto da segunda fonte de solvente depurador (56).

2. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro solvente depurador compreende metanol e o segundo solvente depurador consiste essencialmente em ácido acético.

3. Aparelho, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o primeiro solvente depurador consiste essencialmente em metanol.

4. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende um resfriador (84) acoplado à torre absorvedora (75) e primeira e segunda fontes de solvente depurador (112) para resfriamento dos solventes depuradores.

5. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de retorno (84) da torre absorvedora (75) é seletivamente acoplada ao sistema de alimentação para o reator (106) ou a primeira (32) e/ou segunda coluna de destilação (34).

6. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente inclui um sistema de reservatório do catalisador (22) e onde uma

corrente de retorno da torre absorvedora (75) é seletivamente acoplada ao sistema de alimentação (14) para o reator (12), a primeira (32) e/ou segunda coluna de destilação (34) ou ao sistema de reservatório do catalisador (22).

7. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o sistema de alimentação (14) inclui uma coluna de oscilação hidráulica de metanol (16) que é conectada à torre absorvedora (75) como a primeira fonte de solvente depurador.

8. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende uma coluna de secagem (34) acoplada à dita primeira coluna de destilação (32) adaptada para receber a corrente de produto purificada (50) e remoção de água da mesma.

9. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o reator (12) é ventilado (24A) para o sistema de vaso de flash.

10. Método de operação de uma torre absorvedora em uma unidade de carbonilação para fabricação de ácido acético (10) da classe incluindo um reator (12) e coluna de componentes leves (32), caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) alimentação de gás de ventilação da unidade de carbonilação (60) à torre absorvedora (75), o gás de ventilação incluindo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais;

(b) fornecimento de um primeiro solvente depurador à torre absorvedora (75), o primeiro solvente depurador consistindo essencialmente em ácido acético;

(c) contato do gás de ventilação (60) com o primeiro

solvente depurador pelo que removendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais do gás e absorção de iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais no primeiro solvente depurador;

(d) alimentação de uma corrente de retorno de absorvedor (84) incluindo primeiro solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais para a coluna de componentes leves (32) e/ou coluna de desidratação (34);

(e) término do fornecimento (96) do primeiro solvente depurador à torre absorvedora (75);

(f) fornecimento de um segundo solvente depurador (98) à torre absorvedora (75), o segundo solvente depurador consistindo essencialmente em metanol, acetato de metila ou suas misturas;

(g) contato do gás de ventilação (60) com um segundo solvente depurador, pelo que removendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais do gás e absorvendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais no segundo solvente depurador; e

(h) alimentação de uma corrente de retorno de absorvedor (84) incluindo segundo solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais para o reator (12).

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o segundo solvente depurador consiste essencialmente em metanol.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de resfriamento (84) do primeiro solvente depurador

antes do fornecimento do mesmo à torre absorvedora (75).

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de resfriamento (84) do segundo solvente depurador antes do fornecimento do mesmo à torre absorvedora (75).

14. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende mistura do segundo solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais com metanol ou um derivado reativo do mesmo antes da alimentação (14) do solvente usado ao reator (12).

15. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o gás de ventilação (60) inclui acetato de metila e os primeiro e segundo solventes depuradores são eficazes para absorver acetato de metila do gás de ventilação (60).

16. Método para operação de uma torre absorvedora em uma unidade de carbonilação para fabricação de ácido acético (10) da classe incluindo um reator (12) e uma coluna de componentes leves (32), caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) alimentação de gás de ventilação (24,60) da unidade de carbonilação (10) à torre absorvedora (75), o gás de ventilação (24,60) incluindo iodeto de metila e opcionalmente e componentes voláteis adicionais;

(b) fornecimento de um primeiro solvente depurador à torre absorvedora (75), o primeiro solvente depurador consistindo essencialmente em ácido acético;

(c) contato do gás de ventilação (24,60) com o primeiro solvente depurador pelo que removendo iodeto de

metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais do gás e absorção de iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais no primeiro solvente depurador;

(d) alimentação de uma corrente de retorno de absorvedor (84) incluindo primeiro solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais para a coluna de componentes leves (32) e/ou coluna de desidratação (34);

(e) término do fornecimento (96) do primeiro depurador à torre absorvedora (75);

(f) fornecimento (98) de um segundo solvente depurador à torre absorvedora (75), o segundo solvente depurador consistindo essencialmente em metanol, acetato de metila ou suas misturas;

(g) contato do gás de ventilação (24,60) com um segundo solvente depurador, pelo que removendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais do gás e absorvendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais no segundo solvente depurador; e

(h) alimentação de uma corrente de retorno de absorvedor (84) incluindo primeiro solvente depurador, segundo solvente depurador, iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais da torre absorvedora (75) para o reator durante um período de transição; e

(i) seguindo-se o período de transição, continuar a alimentação de uma corrente de retorno de absorvedor (84) incluindo segundo solvente absorvedor e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos

adicionais para o reator (12).

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o segundo solvente depurador consiste em metanol.

18. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de resfriamento do primeiro solvente depurador antes do fornecimento do mesmo à torre absorvedora (75).

19. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de resfriamento (84) do segundo solvente depurador antes do fornecimento do mesmo à torre absorvedora (75).

20. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende mistura do segundo solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais com metanol ou um derivado reativo do mesmo antes da alimentação do solvente usado ao reator (12).

21. Método aperfeiçoado para operação de um aparelho para fabricação de ácido acético (10) da classe incluindo um sistema de produção apresentando um reator (12) contendo um meio de reação e uma série de purificação de produto (30), onde o sistema de produção é ventilado (24,60) a uma torre absorvedora (75), caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) carbonilação de metanol ou seus derivados reativos no reator (12), na presença de um catalisador de metal do Grupo VIII e um promotor de iodeto de metila, enquanto mantendo uma concentração de água no reator (12) de 1-10% em peso do meio de reação e concorrentemente mantendo uma pressão parcial predeterminada de monóxido de carbono no

reator (12);

(b) ventilação dos não condensáveis do sistema de produção (24A) de modo a prover apenas gás de ventilação de pressão baixa;

(c) alimentação do gás de ventilação (24A) de pressão baixa do sistema de produção à torre absorvedora (75), o gás de ventilação (60) incluindo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais;

(d) fornecimento de um solvente depurador à torre absorvedora (75), o solvente depurador compreendendo metanol, acetato de metila ou suas misturas;

(e) contato do gás de ventilação (60) de pressão baixa com o solvente depurador, pelo que removendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais do gás e absorvendo iodeto de metila e opcionalmente componentes voláteis adicionais no solvente depurador; e

(f) alimentação de uma corrente de retorno de absorvedor (84) incluindo solvente depurador e iodeto de metila absorvido e opcionalmente componentes voláteis absorvidos adicionais ao reator (12).

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal do Grupo VIII é um catalisador suportado.

23. Método, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal do Grupo VIII é um catalisador de ródio suportado.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o catalisador de ródio é suportado em um polímero de polivinilpirrolidona reticulada.

25. Método, de acordo com a reivindicação 23,

caracterizado pelo fato de que o catalisador de ródio é suportado em um polímero de polivinilpirrolidona reticulada.

FIG. 1

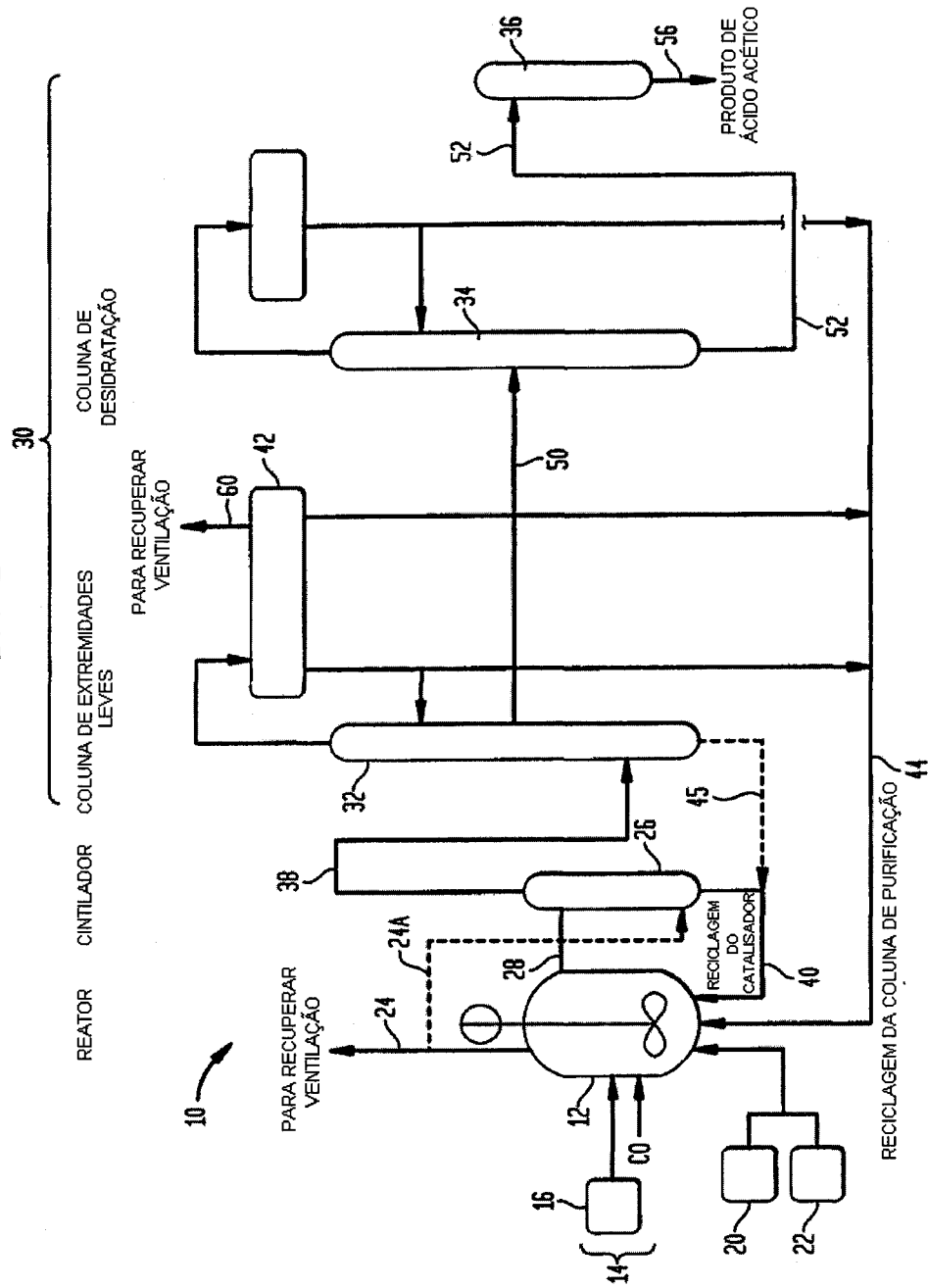


FIG. 2

