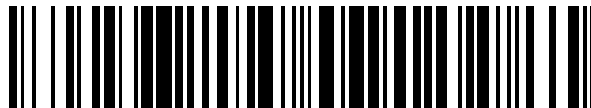


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 801**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2011 PCT/JP2011/077844**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12081416**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2011 E 11849332 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **08.12.2021 EP 2653459**

54 Título: **Método de producción de ácido acético**

30 Prioridad:

15.12.2010 JP 2010279797

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

29.03.2022

73 Titular/es:

**DAICEL CORPORATION (100.0%)
3-1, Ofuka-cho Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0011, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, MASHIKO;
SAITO, RYUJI y
MIURA, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

DESCRIPCIÓN

Método de producción de ácido acético

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido acético mientras que se inhibe la producción (o un aumento de la concentración) de yoduro de hidrógeno en una reacción de carbonilación de metanol con monóxido de carbono (o un reactor de carbonilación para una reacción de metanol con monóxido de carbono) o la corrosión del reactor de carbonilación.

Antecedentes de la técnica

10 Se conocen diversos procedimientos industriales de producción de ácido acético. Entre otros, un procedimiento excelente desde el punto de vista industrial incluye un procedimiento que comprende permitir de manera continua que reaccione metanol con monóxido de carbono con el uso de un catalizador de metal (tal como un catalizador de rodio), un yoduro iónico (por ejemplo, yoduro de litio) y yoduro de metilo en presencia de agua en un reactor de carbonilación para dar ácido acético. En este procedimiento, habitualmente, se produce ácido acético de la siguiente manera: una mezcla de reacción de metanol y monóxido de carbono, que contiene ácido acético, se somete a una
15 destilación (una destilación instantánea) en una caldera de evaporación instantánea (un evaporador instantáneo), y un componente vaporizado mediante la destilación se somete a una destilación adicional para separar (purificar adicionalmente) un componente que contiene ácido acético.

20 La mezcla de reacción contiene yoduro de hidrógeno además de ácido acético producto, yoduro iónico y yoduro de metilo. Una concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en el interior del reactor de carbonilación puede precipitar la corrosión del reactor de carbonilación. Además, cuando la mezcla de reacción que contiene yoduro de hidrógeno se somete a la caldera de evaporación instantánea o una columna de destilación adicional para separar ácido acético, o cuando un residuo (residuo líquido o fracción de cola) después de la separación del componente vaporizado se recircula al reactor, el sistema de reacción puede verse afectado adversamente, y puede precipitarse adicionalmente la corrosión de dispositivo(s) periférico(s).

25 Por tanto, en el procedimiento de producción de ácido acético, se prefiere que se impida la elevación de la concentración de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación (o la mezcla de reacción). Aunque ya se conoce una técnica para inhibir la condensación de yoduro de hidrógeno en una columna de destilación tal como columna de platos, columna rellena, no se conoce una técnica centrada intensamente en yoduro de hidrógeno en un reactor de carbonilación.

30 Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2006-160645 (documento JP-2006-160645A, documento de patente 1) da a conocer un procedimiento para destilar una mezcla que contiene yoduro de hidrógeno y agua, que comprende destilar la mezcla que tiene un contenido en agua de no más del 5% en peso en un sistema de destilación para impedir la condensación de yoduro de hidrógeno en el sistema de destilación. En los ejemplos de este documento, se examina una disolución de procedimiento (específicamente, un componente volátil separado mediante una destilación instantánea de una mezcla de reacción) libre de un yoduro iónico (tal como yoduro de litio) para determinar el efecto de la concentración de agua sobre la condensación de yoduro de hidrógeno. A propósito, el documento da a conocer una amplia gama de composiciones (o formulaciones) de la mezcla (por ejemplo, la concentración de agua es de aproximadamente el 0,1 al 14% en peso, la proporción de un catalizador de carbonilación es de aproximadamente 50 a 5000 ppm, el contenido en sal de yoduro es de aproximadamente el 0,1 al 40% en peso, la concentración de un yoduro de alquilo es de aproximadamente el 1 al 25% en peso, la concentración de un éster de carboxilato es de aproximadamente el 0,1 al 20% en peso). Sin embargo, el documento no menciona nada sobre ninguna relación entre la composición de estos componentes y yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación.

45 Tal como se describió anteriormente, el propósito de la técnica convencional es condensar yoduro de hidrógeno en una destilación, y no se ha examinado la disminución del yoduro de hidrógeno en un reactor de carbonilación.

El documento EP 0573189 A1 (documento de patente 2) da a conocer un procedimiento para la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol y se centra en la selección de materiales de reactor específicos para evitar la corrosión de la zona de reacción.

Documentos de la técnica relacionada

50 DOCUMENTOS DE PATENTE

Documento de patente 1: documento JP-2006-160645A (reivindicaciones, párrafos n.ºs [0020] a [0021] y ejemplos)

Documento de patente 2: documento EP 0573189 A1

Sumario de la invención**Problemas que ha de resolver la invención**

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir ácido acético mientras se inhibe (o se impide) de manera eficiente un aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno en un reactor de carbonilación (o en una mezcla de reacción) o la corrosión del reactor de carbonilación.

- 5 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir ácido acético, impidiendo el procedimiento la producción de yoduro de hidrógeno en un reactor de carbonilación (o en una mezcla de reacción) o la corrosión del reactor de carbonilación mientras se mantiene una producción altamente eficiente de ácido acético.

10 Es todavía otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir ácido acético, impidiendo el procedimiento la producción de yoduro de hidrógeno en un reactor de carbonilación o la corrosión del reactor de carbonilación mientras se fomenta el ahorro de energía.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir ácido acético, impidiendo el procedimiento la corrosión de un reactor de carbonilación o procedimiento(s) o aparato(s) sucesivo(s) (por ejemplo, un evaporador instantáneo y una columna de destilación).

Medios para resolver los problemas

15 Teóricamente, la producción de yoduro de hidrógeno en un reactor de carbonilación depende de condiciones de reacción tales como la temperatura de reacción, la presión y la composición (o formulación) de cada componente. Los inventores de la presente invención examinaron un método para inhibir un aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno en una reacción de carbonilación basándose en la información de una teoría de equilibrio de este tipo. Sin embargo, la temperatura o la presión pueden establecerse de manera arbitraria, y la combinación de
20 las mismas cambia de manera variada las condiciones de reacción. Además, existe una variedad de reacciones implicadas en la producción de yoduro de hidrógeno en la reacción de carbonilación, y estas reacciones son complicadas. Por tanto, en realidad era difícil inhibir de manera estable la producción de yoduro de hidrógeno y el aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno, mientras se mantenía una producción suficientemente eficiente de ácido acético, basándose en una simple teoría de equilibrio. Además, la corrosión del reactor de
25 carbonilación parece que se ve influida no sólo por la concentración de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación sino también por otras condiciones. Por tanto una simple disminución de la concentración de yoduro de hidrógeno a menudo no pudo inhibir de manera eficiente la corrosión del reactor de carbonilación.

Los inventores de la presente invención realizaron estudios intensos para lograr los objetos anteriores y finalmente hallaron que se inhibe la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción o
30 en el reactor de carbonilación mientras se garantiza una producción suficientemente eficiente de ácido acético llevando a cabo la reacción de carbonilación con la composición de cada componente seleccionada o controlada de manera rigurosa; que la inhibición del aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno impide la corrosión del reactor de carbonilación y reduce además los efectos adversos (por ejemplo, la corrosión) provocados por el yoduro de hidrógeno en etapa(s) o aparato(s) que han de establecerse tras el reactor de carbonilación [por ejemplo, un
35 evaporador instantáneo; una columna de destilación para someter un componente volátil a una destilación adicional, o instalaciones (o equipos) a propósito de la misma (por ejemplo, un intercambiador de calor tal como una bomba de circulación, un condensador o un hervidor); instalaciones (o equipos) a propósito para reciclar una mezcla de catalizador líquida a un reactor (por ejemplo, un intercambiador de calor y una bomba de circulación); y líneas de alimentación para estos evaporador instantáneo, columna de destilación e instalaciones a propósito]. La presente
40 invención se logró basándose en los hallazgos anteriores.

Es decir, el procedimiento de la presente invención incluye un procedimiento para producir ácido acético, que comprende una etapa de reacción para permitir de manera continua que reaccione metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema de catalizador que comprende un catalizador de rodio, un yoduro iónico (un
45 yoduro de metal alcalino tal como yoduro de litio) y yoduro de metilo en un reactor de carbonilación (específicamente, una etapa de reacción para permitir que reaccione metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético), en el que, en la etapa de reacción, la concentración del catalizador de metal se mantiene en de 880 a 3000 ppm basada en el peso, la concentración de agua se mantiene en del 1 al 10% en peso, la
50 concentración del yoduro iónico se mantiene en del 0,5 al 25% en peso y la concentración de yoduro de metilo se mantiene en del 4 al 13,5% en peso, la concentración de acetato de metilo se mantiene en no menos del 0,5% en peso y la concentración de yoduro de hidrógeno se regula a no más del 1% en peso en toda la fase líquida en el reactor, y en el que la velocidad de producción de ácido acético es de 10 a 45 mol/l · h.

Se exponen realizaciones preferidas de la presente invención en las reivindicaciones dependientes.

El procedimiento inhibe (o impide) de manera eficiente la producción de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación. Según el procedimiento de la presente invención, se garantiza una producción altamente eficiente de
55 ácido acético a pesar de la inhibición de la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno. En el procedimiento, la velocidad de producción (o velocidad de formación) de ácido acético (velocidad de reacción, velocidad de producción de ácido acético en la etapa de reacción) es de no menos de 10 mol/l · h (en particular no menos de 19 mol/l · h).

Para un ejemplo representativo del procedimiento, la velocidad de producción de ácido acético puede ser de 12 a 35 mol/l · h y preferiblemente de 19 a 35 mol/l · h), y en la fase líquida en el reactor, la concentración del catalizador de rodio puede mantenerse a de 900 a 1500 ppm basada en el peso, la concentración de agua puede mantenerse a del 1,5 al 9% en peso, la concentración del yoduro iónico puede mantenerse a del 2 al 20% en peso, la concentración de yoduro de metilo puede mantenerse a del 5 al 13% en peso, y preferiblemente del 6 al 13% en peso y la concentración de acetato de metilo puede mantenerse a no menos del 1% en peso.

Además, según el procedimiento de la presente invención, la reacción puede llevarse a cabo mientras se mantiene una presión de monóxido de carbono (presión parcial) de no menos de 900 kPa y una presión de hidrógeno (presión parcial) de no menos de 4 kPa en el reactor.

Basta con que el procedimiento de la presente invención para producir ácido acético comprenda al menos la etapa de reacción mencionada anteriormente. El procedimiento comprende habitualmente una etapa de destilación instantánea para alimentar de manera continua una caldera de evaporación instantánea con una mezcla de reacción procedente del reactor para evaporar un componente volátil mediante una destilación instantánea, conteniendo al menos el componente volátil ácido acético producto, acetato de metilo y yoduro de metilo; y una etapa de recogida de ácido acético para separar una corriente que contiene ácido acético del componente volátil y recoger el ácido acético. Según la presente invención, puesto que puede reducirse la concentración de yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción, puede inhibirse (o impedirse) la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en estas etapas que han de establecerse tras la etapa de reacción. Por ejemplo, en la etapa de destilación instantánea, la mezcla de reacción puede separarse en el componente volátil y una mezcla de catalizador líquida (fracción de cola) que contiene al menos el catalizador de metal y el yoduro iónico y la concentración de yoduro de hidrógeno puede mantenerse a no más del 1% en peso basada en el peso en la mezcla de catalizador líquida.

Para el procedimiento que comprende una etapa de destilación instantánea de este tipo, en la etapa de destilación instantánea, el componente volátil puede separarse de la mezcla de reacción, y puede llevarse a cabo la destilación instantánea en las condiciones de que la concentración de acetato de metilo es de no menos del 0,6% en la mezcla de catalizador líquida que contiene al menos el catalizador de metal y el yoduro iónico. La destilación instantánea en tales condiciones inhibe además ventajosamente el aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno en el evaporador instantáneo.

La concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida puede ser de no menos del 1,5% en peso (en particular, no menos del 2% en peso). Además, la concentración de agua en la mezcla de catalizador líquida puede ser de no más del 15% en peso. Además, en la mezcla de catalizador líquida, la concentración de ácido acético puede ser de no menos del 40% en peso.

De manera representativa, con respecto a la concentración de cada componente en la mezcla de catalizador líquida, la concentración del yoduro iónico puede ser de no más del 50% en peso, la concentración de yoduro de metilo puede ser de no más del 5% en peso, la concentración de ácido acético puede ser del 45 al 90% en peso y la concentración de agua puede ser de no más del 10% en peso. En particular, con respecto a la concentración de cada componente en la mezcla de catalizador líquida, la concentración del yoduro iónico puede ser de no más del 40% en peso, la concentración de yoduro de metilo puede ser del 0,01 al 4% en peso, la concentración de ácido acético puede ser del 50 al 85% en peso, la concentración de acetato de metilo puede ser del 0,7 al 5% en peso y la concentración de agua puede ser del 0,8 al 8% en peso.

En la etapa de destilación instantánea, puede llevarse a cabo la destilación instantánea a una presión absoluta de 0,1 a 0,5 MPa, y la temperatura (o temperatura de destilación instantánea) en la mezcla de catalizador líquida puede ser de 100 a 170 °C.

En el procedimiento de la presente invención, la concentración de cada componente en el evaporador instantáneo puede ajustarse añadiendo cada componente o componente(s) para producir cada componente. Por ejemplo, la concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida puede ajustarse (por ejemplo, ajustarse a no menos del 0,6% en peso) añadiendo o mezclando acetato de metilo y/o un componente que produce acetato de metilo a la mezcla de reacción y/o el evaporador instantáneo.

Según la presente invención, tal como se describió anteriormente, un control riguroso de la concentración de cada componente en el reactor de carbonilación puede impedir (o inhibir) la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación (además, la(s) etapa(s) sucesiva(s) tal(es) como la etapa de destilación instantánea), y luego puede impedir (o inhibir) de manera eficiente la corrosión del reactor de carbonilación o etapa(s) o aparato(s) que han de establecerse tras el reactor de carbonilación.

En el procedimiento de la presente invención, el material del reactor de carbonilación (además, la caldera de evaporación instantánea) puede comprender una aleación (por ejemplo, una aleación basada en níquel). La presente invención logra la inhibición de la corrosión, e incluso puede usarse preferiblemente un reactor de carbonilación compuesto por un material relativamente corrosivo de este tipo.

A lo largo de la descripción, el total de la(s) proporción/proporciones de cualquier componente existente en el mismo sistema de mezcla (tal como la fase líquida en el reactor de carbonilación o la mezcla de catalizador líquida) es de

no más del 100% en peso; y las proporciones de todos los componentes es del 100% en peso en total.

Efectos de la invención

Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse ácido acético mientras se inhibe (o se impide) de manera eficiente un aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación (o en la mezcla de reacción) o la corrosión del reactor de carbonilación. En particular, según el procedimiento, no se reduce la producción de ácido acético, y puede impedirse la producción de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación o la corrosión del reactor de carbonilación mientras se mantiene una producción altamente eficiente. Además, según el procedimiento de la presente invención, puede impedirse la producción de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación o la corrosión del reactor de carbonilación mientras se fomenta el ahorro de energía. Además, según el procedimiento de la presente invención, tal como se describió anteriormente, en relación con impedir la producción de yoduro de hidrógeno, puede impedirse la corrosión del reactor de carbonilación o procedimiento(s) o aparato(s) sucesivo(s) (por ejemplo, un evaporador instantáneo y una columna de destilación). Por tanto, puede producirse de manera eficiente ácido acético sin formar el reactor de carbonilación o procedimiento(s) o aparato(s) sucesivo(s) con un material de alta calidad que tiene una alta resistencia a la corrosión. Por tanto, la presente invención permite el uso de un material económico o de baja calidad, de modo que puede reducirse de manera eficiente el coste del procedimiento de producción de ácido acético.

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1] La figura 1 es un diagrama para explicar un procedimiento de producción (o aparato de producción) de ácido acético según una realización de la presente invención.

Descripción de realizaciones

A continuación en el presente documento, la presente invención se explicará en detalle con referencia a los dibujos. La figura 1 es un diagrama (un diagrama de flujo, un dibujo de procedimiento esquemático o un dibujo de diseño de planta esquemático) para explicar un procedimiento de producción (o aparato de producción) de ácido acético según una realización de la presente invención.

La realización de la figura 1 muestra un procedimiento continuo (o aparato) para producir ácido acético (CH_3COOH) a partir de un medio de reacción líquido (o mezcla de reacción) generado mediante una reacción de carbonilación continua de metanol (MeOH) con monóxido de carbono (CO) en presencia de un sistema de catalizador que comprende un catalizador de rodio como catalizador de metal y un cocatalizador [yoduro de litio como yoduro iónico (o sal de yoduro) y yoduro de metilo], así como ácido acético, acetato de metilo y una cantidad finita de agua.

El procedimiento (o aparato de producción) comprende un reactor (sistema de reacción) 1 para llevar a cabo la reacción de carbonilación de metanol mencionada anteriormente; una caldera de evaporación instantánea o evaporador (evaporador instantáneo) 2 para separar un componente volátil o una corriente de ácido acético (una fracción de menor punto de ebullición) que contiene al menos ácido acético producto, acetato de metilo y yoduro de metilo, y una mezcla de catalizador líquida (un componente de baja volatilidad o una fracción de mayor punto de ebullición) que contiene principalmente un componente de catalizador (un componente de mayor punto de ebullición) (por ejemplo, un catalizador de rodio y yoduro de litio) a partir de un medio de reacción líquido (o una mezcla de reacción o una disolución de reacción) que se introduce desde el reactor 1 a través de una línea de alimentación 14 y contiene ácido acético generado por la reacción; una primera columna de destilación (columna separadora) 3 para separar o retirar al menos parte de una fracción de menor punto de ebullición que contiene un componente de menor punto de ebullición (por ejemplo, yoduro de metilo, acetato de metilo y acetaldehído) del componente volátil introducido desde la caldera de evaporación instantánea 2 a través de una línea de alimentación 15 como producto de cabeza de la parte de arriba de columna de la misma y que extrae una corriente que contiene ácido acético (una corriente de ácido acético) como corriente lateral por una extracción lateral; una segunda columna de destilación 4 para retirar al menos parte de una fracción de menor punto de ebullición que contiene un componente de menor punto de ebullición como producto de cabeza de la parte de arriba de columna de la misma de la corriente de ácido acético introducida desde la primera columna de destilación 3 a través de una línea de alimentación 23 por una extracción lateral, separando al menos parte de un componente de mayor punto de ebullición (impurezas de mayor punto de ebullición) (que contienen, por ejemplo, agua y ácido propiónico) del fondo de la columna, y obteniéndose una corriente de ácido acético a través de una línea de alimentación 29 como corriente lateral por una extracción lateral.

Además, este procedimiento está dotado de un condensador o un intercambiador de calor para condensar un componente alimentado a través de cada línea. Específicamente, el reactor 1 está equipado con un condensador 5 para condensar un componente condensable en un gas de purga (vapor) descargado a través de una línea de descarga 11; una línea de recirculación 12 para recircular un componente líquido condensado por el condensador 5 al reactor 1; y una línea de descarga 13 para descargar el componente gaseoso, que es un componente no condensado en el condensador 5.

Además, en este procedimiento, la caldera de evaporación instantánea 2 está equipada con un intercambiador de calor 6 para enfriar una mezcla de catalizador líquida (o fracción de cola) separada por la caldera de evaporación

instantánea 2 y descargada del fondo de la caldera de evaporación instantánea 2 a través de una línea de descarga 18; una línea de recirculación 19 para recircular la mezcla de catalizador líquida enfriada por el intercambiador de calor 6 al reactor 1; un intercambiador de calor 7 para condensar un componente condensable en parte del componente volátil (o fase volátil) descargado como producto de cabeza de la caldera de evaporación instantánea 2 e introducido a través de una línea de alimentación 15a; una línea de descarga 16 para descargar el componente gaseoso, que es un componente no condensable en el intercambiador de calor 7; y una línea de recirculación 17 para recircular un componente líquido (o licuado) que contiene ácido acético condensado por el intercambiador de calor 7 al reactor 1.

Además, en este procedimiento, la primera columna de destilación 3 está equipada con un condensador 8 para condensar un componente condensable en la fracción de menor punto de ebullición o producto de cabeza descargado a través de una línea de descarga 20; una línea de recirculación 22 para recircular un componente líquido condensado por el condensador 8 al reactor 1; una línea de recirculación 22a para recircular (o poner a reflujo) parte del componente líquido condensado por el condensador 8 a la primera columna de destilación 3; una línea de descarga 21 para descargar un componente gaseoso, que es un componente no condensable en el condensador 8; y una línea 24 para descargar una fracción de mayor punto de ebullición en la primera columna de destilación 3 y recircular la fracción de mayor punto de ebullición al reactor 1. A propósito, el componente líquido recirculado a la primera columna de destilación 3 se usa para ponerlo a reflujo en la primera columna de destilación 3.

Además, en este procedimiento, la segunda columna de destilación 4 está equipada con un condensador 9 para condensar un componente condensable en la fracción de menor punto de ebullición o producto de cabeza descargado a través de una línea de descarga 25; una línea de recirculación 27 para recircular (o poner a reflujo) un componente líquido, o fracción de menor punto de ebullición, condensado por el condensador 9 a la segunda columna de destilación 4; una línea de descarga (línea de recirculación) 26 para separar parte o la totalidad del componente líquido, o fracción de menor punto de ebullición, condensado por el condensador 9 procedente de la línea 27 y recircular el componente o la fracción separados al reactor 1; y una línea 28 para alimentar un gas separado en el condensador 9 a un lavador de gases 10 a través de una línea 13.

Este procedimiento mostrado en la figura 1 comprende además un lavador de gases o sistema de lavador de gases 10 para recuperar los componentes gaseosos (o componentes no condensados) u otros descargados del condensador 5, el intercambiador de calor 7 y el condensador 8 y abandonar los componentes y/o recircular los componentes al sistema de reacción (por ejemplo, el reactor 1). A propósito, en la figura 1 se omite una línea para recircular el componente gaseoso u otros del sistema de lavador de gases 10 al sistema de reacción (por ejemplo, el reactor 1).

A continuación en el presente documento, se explicará en más detalle el procedimiento mostrado en la figura 1.

Pueden alimentarse de manera continua metanol como componente líquido y monóxido de carbono como reactante gaseoso al reactor 1 a una velocidad predeterminada, y pueden alimentarse de manera continua al reactor 1 una mezcla de catalizador (una mezcla de catalizador líquida) que contiene un sistema de catalizador de carbonilación [un sistema de catalizador que comprende un componente de catalizador principal (un catalizador de rodio) y un cocatalizador (por ejemplo, yoduro de litio y yoduro de metilo)] y agua. Además, también pueden alimentarse al reactor 1 una(s) fracción(es)/fracciones (por ejemplo, en forma de líquido) que contiene(n) fracción(es)/fracciones de menor punto de ebullición y/o fracción(es)/fracciones de mayor punto de ebullición de la(s) etapa(s) sucesiva(s) (por ejemplo, la caldera de evaporación instantánea 2, las columnas de destilación primera y segunda 3 y 4, el intercambiador de calor 7 y el sistema de lavador de gases 10).

La presión interior del reactor 1 (por ejemplo, presión de reacción, presión parcial de monóxido de carbono, presión parcial de hidrógeno, presión parcial de metano y presión parcial de nitrógeno) puede mantenerse extrayendo un vapor de la parte de arriba de la columna e introduciendo el vapor extraído en el condensador 5. El vapor extraído se enfría por el condensador 5 para dar un componente líquido (que contiene ácido acético, acetato de metilo, yoduro de metilo, acetaldehído, agua, y otros) y un componente gaseoso (que contiene monóxido de carbono, hidrógeno, y otros). El componente líquido resultante se recircula al reactor 1, y el componente gaseoso resultante (gas residual) se descarga al sistema de lavador de gases 10, y si es necesario, se recircula al reactor 1. En particular, el sistema de reacción es un sistema de reacción exotérmico que está acompañado de generación de calor, y parte de la cantidad de calor generado en el reactor puede retirarse enfriando parte del calor de reacción transferido desde la disolución de reacción al vapor con el condensador 5.

Puesto que el sistema de reacción es un sistema de reacción exotérmico que está acompañado de generación de calor, el reactor 1 puede estar equipado con una unidad que puede retirar calor (o que retira calor) o de enfriamiento (por ejemplo, una camisa) para controlar la temperatura de reacción. A propósito, tal como se describe más adelante, el procedimiento de la figura 1 está equipado con un intercambiador de calor 7 para retirar calor de parte de un componente volátil del evaporador instantáneo 2. Por tanto aunque el reactor no esté equipado con la unidad que puede retirar calor o de enfriamiento, puede retirarse el calor.

Los componentes contenidos en la mezcla de reacción (disolución de reacción en bruto) generada en el reactor 1

5 pueden incluir ácido acético, yoduro de hidrógeno, un componente de menor punto de ebullición o impureza de menor punto de ebullición que tiene un punto de ebullición menor que el del ácido acético (por ejemplo, yoduro de metilo como cocatalizador, acetato de metilo como producto de reacción de ácido acético con metanol, y acetaldehído, crotonaldehído, 2-etilcrotonaldehído y un yoduro superior (tal como yoduro de hexilo o yoduro de decilo) como subproductos), y un componente de mayor punto de ebullición o impureza de mayor punto de ebullición que tiene un punto de ebullición mayor que el del ácido acético [un componente de catalizador de metal (un catalizador de rodio y yoduro de litio como cocatalizador), ácido propiónico y agua]. En la realización de la figura 1, la concentración de cada componente en al menos una composición (fase líquida) en el reactor 1 se ajusta de manera rigurosa tal como se describe más adelante, y la producción (o aumento de la concentración) de yoduro de hidrógeno en el reactor 1 (o mezcla de reacción) se inhibe significativamente.

15 Para separar principalmente el componente de mayor punto de ebullición (tal como el componente de catalizador de metal) de la mezcla de reacción, la mezcla de reacción (o parte de la mezcla de reacción) se extrae de manera continua del reactor 1 y se introduce o alimenta en la caldera de evaporación instantánea (evaporador instantáneo) 2. En la caldera de evaporación instantánea 2, un componente volátil o una fracción de menor punto de ebullición (que contiene principalmente ácido acético que es un producto y también funciona como disolvente de reacción, acetato de metilo, yoduro de metilo, agua, yoduro de hidrógeno, y otros) se evapora mediante destilación instantánea para separar una mezcla de catalizador líquida o una fracción de mayor punto de ebullición (que contiene principalmente un componente de catalizador de metal, por ejemplo, un catalizador de rodio, yoduro de litio, y otros) de la mezcla de reacción. A propósito, en la mezcla de catalizador líquida, también están contenidos el componente de catalizador de metal y, además, componentes que quedan sin evaporación (por ejemplo, ácido acético, yoduro de metilo, agua y acetato de metilo).

25 En el interior de la caldera de evaporación instantánea 2, la destilación instantánea se lleva a cabo de modo que al menos el acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida puede mantenerse a una concentración predeterminada (por ejemplo, no menos del 0,1% en peso, en particular no menos del 0,6% en peso). Se combinan tales condiciones y el ajuste de la composición en el reactor para impedir que se eleve la concentración de yoduro de hidrógeno en el evaporador instantáneo. Por tanto, puede impedirse notablemente la corrosión del evaporador. A propósito, puede ajustarse la concentración de acetato de metilo aumentando la concentración de metanol en la mezcla de reacción y permitiendo que avance de manera predominante la reacción de metanol con ácido acético, y otros. Si es necesario, la concentración de acetato de metilo en el evaporador instantáneo también puede ajustarse mezclando acetato de metilo y/o un componente que produce acetato de metilo (por ejemplo, metanol y dimetil éter) a través de una línea 30, que une la línea 14 con la mezcla de reacción procedente del reactor 1.

35 La mezcla de catalizador líquida se descarga de manera continua del fondo de la columna. La mezcla de catalizador líquida descargada puede recircularse directamente al reactor 1. En la realización mostrada en la figura, se retira calor de (se enfría) la mezcla de catalizador líquida descargada en el intercambiador de calor 6 y luego se recircula al reactor 1.

40 Por otro lado, el componente volátil o la fracción de menor punto de ebullición (corriente de ácido acético) se extrae de la parte de arriba de la columna o parte superior de la caldera de evaporación instantánea 2 y se alimenta o se introduce en la primera columna de destilación 3, y parte del componente volátil se introduce en el intercambiador de calor 7 para condensarse. El componente volátil enfriado por el intercambiador de calor 7 produce un componente líquido (que contiene ácido acético, metanol, yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, ácido propiónico, acetaldehído, y otros) y un componente gaseoso (que contiene monóxido de carbono, hidrógeno, y otros). El componente líquido resultante se recircula al reactor 1. El componente gaseoso resultante (gas residual) se alimenta al sistema de lavador de gases 10, y si es necesario, se obtiene monóxido de carbono sin purificación del componente gaseoso o con purificación del mismo mediante el método PSA (adsorción por oscilación de presión), y se recircula al reactor 1. La fracción de menor punto de ebullición se extrae de la caldera de evaporación instantánea para introducirse en el intercambiador de calor, y parte del calor de reacción transferido desde la disolución de reacción al vapor instantáneo se enfría por el intercambiador de calor. Por consiguiente, el calor puede retirarse de manera eficiente. Por tanto, puesto que puede reducirse el tamaño de (o miniaturizarse) la columna de destilación o el condensador sucesivo incluso para una planta de gran tamaño, puede producirse ácido acético con alta pureza y con alto rendimiento en equipos con ahorro de recursos y ahorro de energía. Además, puede retirarse el calor sin instalar una unidad de enfriamiento con circulación externa en el reactor, lo que conduce a que se impida la pérdida de monóxido de carbono y la mejora de la eficiencia de la reacción o la reducción de coste de los equipos.

55 Habitualmente, en la primera columna de destilación 3, la fracción de menor punto de ebullición (o producto de cabeza) que contiene el componente de menor punto de ebullición (que contiene yoduro de metilo, acetato de metilo, acetaldehído, agua, y otros) se separa de la parte de arriba o parte superior de la columna y se alimenta al condensador 8, y una fracción de mayor punto de ebullición que contiene el componente de mayor punto de ebullición (por ejemplo, ácido propiónico, un catalizador arrastrado y yoduro de litio) se separa del fondo o parte inferior de la columna a través de una línea de fondo 24 y se recircula al reactor 1. La fracción de mayor punto de ebullición (primera fracción de mayor punto de ebullición) contiene el componente de mayor punto de ebullición, así como el componente de menor punto de ebullición que permanece sin evaporación, ácido acético, y otros. Parte de la fracción de mayor punto de ebullición descargada a través de la línea 24 puede recircularse a la caldera de evaporación instantánea 2 a través de una línea 24a, si es necesario. Una corriente lateral (corriente de ácido

acético o corriente de ácido acético en bruto) que contiene principalmente ácido acético se extrae de la primera columna de destilación 3 por una extracción lateral y se alimenta o se introduce en la segunda columna de destilación 4.

5 La fracción de menor punto de ebullición (producto de cabeza o primer producto de cabeza o primera fracción de menor punto de ebullición) extraída de la parte de arriba o parte superior de la primera columna de destilación 3 contiene ácido acético y otros, y se alimenta al condensador 8. La fracción de menor punto de ebullición extraída de la primera columna de destilación 3 puede condensarse por el condensador 8 para enfriar parte del calor de reacción transferido desde la disolución de reacción a la fracción de menor punto de ebullición a través del vapor instantáneo con el condensador 8 y, por tanto, puede retirarse parte del calor de reacción. En el condensador 8, se condensa la fracción de menor punto de ebullición para separar el componente gaseoso que contiene principalmente monóxido de carbono, hidrógeno y otros, y un componente líquido que contiene yoduro de metilo, acetato de metilo, ácido acético, acetaldehído y otros. El componente gaseoso separado en el condensador 8 se alimenta al sistema de lavador de gases 10, si es necesario, se obtiene monóxido de carbono sin purificación del componente gaseoso o con purificación del mismo mediante el método PSA (adsorción por oscilación de presión), y se recircula al sistema de reacción (por ejemplo, el reactor 1) (no mostrado). El componente líquido separado en el condensador 8 puede recircularse a la primera columna de destilación 3 a través de la línea 22a. A propósito, el componente líquido puede ser un sistema de disolución uniforme o disolución separada (por ejemplo, una disolución bifásica). Por ejemplo, para el componente líquido que contiene una cantidad predeterminada de agua, el componente líquido puede separarse en dos fases que se componen de una fase acuosa (capa acuosa o fase de agua) y una fase oleosa (capa orgánica o fase orgánica), en las que la fase acuosa contiene ácido acético, acetaldehído, y otros, y la fase oleosa contiene yoduro de metilo y otros. Además, la fase oleosa puede recircularse al reactor 1 y/o la primera columna de destilación 3, y la fase acuosa (fase de agua) puede recircularse al reactor 1 y/o la primera columna de destilación 3.

25 En la corriente de ácido acético que se obtiene por una extracción lateral de la primera columna de destilación 3 y se alimenta a la segunda columna de destilación 4, un componente de menor punto de ebullición (por ejemplo, agua) que permanece en la corriente de ácido acético se separa además en la segunda columna de destilación 4, y una corriente de ácido acético que tiene una mayor pureza (corriente de ácido acético purificada) se extrae como corriente lateral. En la segunda columna de destilación 4, una fracción de menor punto de ebullición (producto de cabeza o segundo producto de cabeza o segunda fracción de menor punto de ebullición) que contiene el componente de menor punto de ebullición se alimenta desde la parte de arriba o parte superior de la columna al condensador 9, y una corriente lateral (corriente de ácido acético) enriquecida en ácido acético se destila por una extracción lateral. Si es necesario, la fracción de menor punto de ebullición descargada de la parte de arriba o parte superior de la columna puede recircularse a la segunda columna de destilación 4 y/o el sistema de reacción 1. Puede separarse agua como componente de menor punto de ebullición en la segunda columna de destilación 4, o puede separarse principalmente en la primera columna de destilación 3 y separarse además en la segunda columna de destilación 4 para purificación. A propósito, una fracción de mayor punto de ebullición (una segunda fracción de mayor punto de ebullición) tal como un componente de mayor punto de ebullición (por ejemplo, ácido propiónico) puede descargarse del fondo o parte inferior de la columna, y si es necesario, puede recircularse al reactor 1 o puede desecharse del sistema (no mostrado).

40 La fracción de menor punto de ebullición extraída de la parte de arriba o parte superior de la segunda columna de destilación 4 contiene yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, acetaldehído, y otros, y se condensa por el condensador 9. Luego, la fracción de menor punto de ebullición condensada en el condensador 9 puede recircularse al reactor 1 a través de la línea 26 o recircularse a la segunda columna de destilación 4 a través de la línea 27. Además, para el componente líquido que contiene una cantidad predeterminada de agua, de la misma manera que en la primera columna de destilación, el componente líquido puede separarse en una fase acuosa y una fase oleosa, y estas fases pueden recircularse. La fracción de menor punto de ebullición extraída de la segunda columna de destilación 4 se condensa por el condensador 9 para enfriar parte del calor de reacción transferido desde la disolución de reacción a la fracción de menor punto de ebullición a través del vapor instantáneo con el condensador 9.

50 [Etapa de reacción]

En la etapa de reacción (etapa de reacción de carbonilación), se carbonila metanol con monóxido de carbono en presencia del sistema de catalizador. A propósito, puede alimentarse metanol recién preparado al sistema de reacción directa o indirectamente, o puede recircularse metanol y/o un derivado del mismo extraído de diversas etapas de destilación y alimentarse al sistema de reacción.

55 En el interior del reactor de carbonilación, un sistema de reacción en fase líquida que contiene el reactante y el componente de mayor punto de ebullición [por ejemplo, el catalizador de rodio y el yoduro iónico (por ejemplo, yoduro de litio)] está en equilibrio con un sistema en fase de vapor que comprende monóxido de carbono, subproductos de la reacción (hidrógeno, metano, dióxido de carbono), y un componente de menor punto de ebullición vaporizado (por ejemplo, yoduro de metilo, ácido acético como producto, y acetato de metilo), y una reacción de carbonilación de metanol avanza con agitación mediante un agitador u otros medios.

El sistema de catalizador puede comprender habitualmente un catalizador de rodio, un cocatalizador y un acelerador. El catalizador puede ser rodio como sustancia simple o puede usarse en forma de un óxido (incluyendo un óxido de rodio complejo), un hidróxido, un haluro (por ejemplo, un cloruro, un bromuro y un yoduro), un carboxilato (por ejemplo, un acetato), una sal de un ácido inorgánico (por ejemplo, un sulfato, un nitrato y un fosfato), un complejo, y otros. Estos catalizadores de rodio pueden usarse solos o en combinación con un catalizador de cobalto y/o iridio. El catalizador de metal preferido incluye un catalizador de rodio y un catalizador de iridio (en particular, un catalizador de rodio).

Además, se prefiere usar el catalizador de metal en la forma soluble en una disolución de reacción. A propósito, puesto que el rodio existe habitualmente como complejo en la disolución de reacción, la forma del catalizador de rodio no se limita en particular a una específica siempre que el catalizador pueda transformarse en un complejo en la disolución de reacción, y pueda usarse en diversas formas. Como tal catalizador de rodio, se prefiere en particular un complejo de yoduro de rodio [por ejemplo, RhI_3 , $[RhI_2(CO)_4]^-$ y $[Rh(CO)_2I_2]^-$], un complejo de carbonil-rodio, o similar. Además, el catalizador puede estabilizarse en la disolución de reacción mediante la adición de una sal de haluro (por ejemplo, una sal de yoduro) y/o agua.

Como el cocatalizador o el acelerador contenido en el sistema de catalizador, se usa un yoduro iónico (una sal de yoduro). La sal de yoduro se añade para estabilizar el catalizador de rodio e inhibir las reacciones secundarias, en particular, en un bajo contenido en agua. La sal de yoduro no se limita en particular a una específica en la medida en que la sal de yoduro produzca ion yoduro en la disolución de reacción. La sal de yoduro puede incluir, por ejemplo, un haluro de metal [por ejemplo, un yoduro de metal tal como un yoduro de metal alcalino (por ejemplo, yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de rubidio y yoduro de cesio), un yoduro de metal alcalinotérreo (por ejemplo, yoduro de berilio, yoduro de magnesio y yoduro de calcio), o un yoduro de un metal del grupo 3B de la tabla periódica (por ejemplo, yoduro de boro y yoduro de aluminio)], un haluro orgánico [por ejemplo, un yoduro orgánico tal como una sal de fosfonio de un yoduro (un yoduro de fosfonio) (por ejemplo, una sal con tributilfosfina y trifetilfosfina) o una sal de amonio de un yoduro (un yoduro de amonio) (por ejemplo, una sal de amina terciaria, un compuesto de piridina, un compuesto de imidazol, un compuesto de imida, o similar con un yoduro), un bromuro correspondiente al yoduro, y un cloruro correspondiente al yoduro]. A propósito, el yoduro de metal alcalino (por ejemplo, yoduro de litio) también funciona como estabilizador para el catalizador de carbonilación (por ejemplo, un catalizador de rodio). Estas sales de yoduro pueden usarse solas o en combinación. Entre estas sales de yoduro, se prefiere un yoduro de metal alcalino (tal como yoduro de litio).

Como el acelerador contenido en el sistema de catalizador, se utiliza un yoduro de alquilo (por ejemplo, un yoduro de alquilo C_{1-4} tal como yoduro de metilo, yoduro de etilo o yoduro de propilo), en particular yoduro de metilo. Por tanto, el acelerador puede contener al menos yoduro de metilo.

En la reacción de carbonilación, se produce ácido acético, y la esterificación de ácido acético producto con metanol está acompañada por la generación de acetato de metilo, agua, y otros. También puede usarse ácido acético como disolvente de reacción. Además, puesto que la reacción es una reacción consecutiva, siempre existe tal componente en el reactor de carbonilación. Además, también existe tal componente como componente recirculado de las etapas sucesivas.

Por tanto en el interior del reactor de carbonilación, hay diversos componentes tales como los componentes producidos y los componentes recirculados además de los componentes de catalizador. Según la presente invención, se inhibe la producción de yoduro de hidrógeno o la corrosión del reactor de carbonilación ajustando (o regulando) las concentraciones de estos componentes. A continuación en el presente documento, se explicará en detalle por separado la concentración de cada componente.

La concentración del catalizador de rodio en toda la fase líquida en el reactor es de 880 a 3000 ppm, y preferiblemente de 900 a 1500 ppm.

La concentración de agua en toda la fase líquida en el reactor es del 1 al 10% en peso (por ejemplo, del 1,5 al 9% en peso), preferiblemente del 1,7 al 8% en peso (por ejemplo, del 1,8 al 7% en peso), y habitualmente del 1 al 6% en peso (por ejemplo, del 1,5 al 5% en peso).

La concentración de yoduro de metilo en toda la fase líquida en el reactor es del 4 al 13,5% en peso, preferiblemente del 4 al 13% en peso (por ejemplo, del 5 al 12% en peso), más preferiblemente del 6 al 11% en peso, y habitualmente del 4 al 13,5% en peso (por ejemplo, del 6 al 13% en peso).

La concentración del yoduro iónico (por ejemplo, yoduro de litio) en toda la fase líquida en el reactor es del 0,5 al 25% en peso, y preferiblemente de no más del 20% en peso (por ejemplo, del 0,2 al 20% en peso).

La concentración de acetato de metilo en toda la fase líquida en el reactor se selecciona del intervalo de no menos del 0,5% en peso (por ejemplo, del 0,6 al 18% en peso), preferiblemente de no menos del 1% en peso (por ejemplo, del 1,2 al 15% en peso), y en particular de no menos del 1,5% en peso (por ejemplo, del 1,8 al 10% en peso).

A propósito, la concentración de ácido acético en toda la fase líquida en el reactor puede ser, por ejemplo, de no menos del 30% en peso (por ejemplo, del 30 al 90% en peso), preferiblemente de no menos del 35% en peso (por

ejemplo, del 35 al 85% en peso), y más preferiblemente de no menos del 40% en peso (por ejemplo, del 45 al 80% en peso).

La reacción en tales condiciones logra tanto una corrosión reducida adicionalmente del reactor como una producción mejorada adicionalmente de ácido acético.

- 5 En el procedimiento, la concentración de cada componente puede regularse ajustando de manera adecuada la cantidad de cada componente que va a alimentarse al sistema de reacción o la cantidad de cada componente que va a recircularse al sistema de reacción, la temperatura de reacción, la presión de reacción, y otros; además puede realizarse un ahorro de energía.

10 El monóxido de carbono que va a alimentarse al sistema de reacción puede usarse como gas puro o puede usarse como gas diluido con un gas inactivo (por ejemplo, nitrógeno, helio y dióxido de carbono). Además, el/los componente(s) gaseoso(s) emitido(s) que contiene(n) monóxido de carbono obtenido(s) de la(s) etapa(s) sucesiva(s) puede(n) recircularse al sistema de reacción. Además, en la reacción de carbonilación, se forma (o genera) hidrógeno mediante una reacción de desplazamiento entre monóxido de carbono y agua. Para aumentar la actividad catalítica, si es necesario, puede alimentarse hidrógeno al sistema de reacción. El hidrógeno puede alimentarse como gas mixto con monóxido de carbono como materia prima al sistema de reacción. Además, puede alimentarse el hidrógeno al sistema de reacción recirculando componente(s) gaseoso(s) (incluyendo hidrógeno, monóxido de carbono, y otros) emitido(s) en la(s) etapa(s) de destilación sucesiva(s) (columna de destilación), si es necesario después de purificar de manera adecuada el/los componente(s) gaseoso(s).

15 La presión de monóxido de carbono (presión parcial) en el reactor puede ser, por ejemplo, de no menos de 300 kPa (por ejemplo, de 500 a 5000 kPa), preferiblemente de no menos de 600 kPa (por ejemplo, de 800 a 4000 kPa), y más preferiblemente de no menos de 900 kPa (por ejemplo, de 1000 a 3000 kPa).

20 Además, la presión parcial de hidrógeno en el reactor puede ser, por ejemplo, de no menos de 1 kPa (por ejemplo, de 2 a 200 kPa), preferiblemente de no menos de 2 kPa (por ejemplo, de 3 a 150 kPa), y más preferiblemente de no menos de 4 kPa (por ejemplo, de 5 a 100 kPa). Llevando a cabo la reacción mientras se mantiene tal presión parcial de monóxido de carbono o de hidrógeno, puede inhibirse la producción de yoduro de hidrógeno mientras se garantiza además de manera eficiente la eficiencia de producción de ácido acético.

25 La presión parcial de monóxido de carbono o presión parcial de hidrógeno en el sistema de reacción puede ajustarse, por ejemplo, ajustando de manera adecuada la cantidad del monóxido de carbono y el hidrógeno alimentados y/o recirculados al sistema de reacción, la cantidad de materias primas (por ejemplo, metanol) alimentadas al sistema de reacción, la temperatura de reacción, la presión de reacción, y otros.

30 En la reacción de carbonilación, la temperatura de reacción puede ser, por ejemplo, de 150 a 250 °C, preferiblemente de 160 a 230 °C, y más preferiblemente de 180 a 220 °C. Además, la presión de reacción (presión de reactor total) puede ser, por ejemplo, de 15 a 40 atmósferas.

35 En el sistema de reacción, puede reducirse o inhibirse la generación de aldehídos retirando el aldehído en la corriente de recirculación de la(s) etapa(s) sucesiva(s) (por ejemplo, columna de destilación), o modificando las condiciones de reacción, por ejemplo, reduciendo la proporción del cocatalizador tal como un yoduro de alquilo y/o la presión parcial de hidrógeno. Además, puede reducirse o inhibirse la generación de hidrógeno en el sistema de reacción ajustando la concentración de agua y/o la concentración de acetato de metilo.

40 La presente invención logra no sólo la producción inhibida de yoduro de hidrógeno sino también una producción altamente eficiente de ácido acético. La velocidad de producción (velocidad de reacción, productividad espacio-temporal) de ácido acético es de 10 a 45 mol/l · h, y puede ser, por ejemplo, de no menos de 12 mol/l · h (por ejemplo, de 12 a 35 mol/l · h) y en particular no menos de 19 mol/l · h (por ejemplo, de 19 a 35 mol/l · h, preferiblemente de 20 a 33 mol/l · h, y más preferiblemente de 22 a 30 mol/l · h).

45 La concentración de yoduro de hidrógeno en toda la fase líquida en el reactor (o la mezcla de reacción) se regula (o ajusta) a no más del 1% en peso (por ejemplo, del 0 o el límite de detección al 0,8% en peso), preferiblemente no más del 0,6% en peso (por ejemplo, del 0,001 al 0,5% en peso), más preferiblemente no más del 0,3% en peso (por ejemplo, del 0,01 al 0,2% en peso), y habitualmente no más del 0,1% en peso (por ejemplo, del 0 o el límite de detección al 0,09% en peso, preferiblemente del 0 o el límite de detección al 0,07% en peso, y más preferiblemente del 0 o el límite de detección al 0,05% en peso).

50 La concentración de yoduro de hidrógeno puede medirse directamente o medirse (o calcularse) indirectamente. Por ejemplo, la concentración de ion yoduro derivado de la sal de yoduro [por ejemplo, un yoduro derivado del cocatalizador tal como LiI, y un yoduro de metal (por ejemplo, un yoduro de un metal corroído (tal como Fe, Ni, Cr, Mo o Zn) producido en el procedimiento de la producción de ácido acético)] puede restarse de la concentración total de iones yoduro (I⁻) para determinar (o calcular) la concentración de yoduro de hidrógeno.

55 El componente de vapor extraído de la parte de arriba del reactor para el propósito del control de presión del reactor u otros se enfría preferiblemente con un condensador, un intercambiador de calor u otros medios para retirar parte

del calor de reacción. Se prefiere que el componente de vapor enfriado se separe en un componente líquido (que contiene ácido acético, acetato de metilo, yoduro de metilo, acetaldehído, agua, y otros) y un componente gaseoso (que contiene monóxido de carbono, hidrógeno, y otros), el componente líquido se recircule al reactor y el componente gaseoso se introduzca en el sistema de lavador de gases.

- 5 El material de (o para formar) el reactor de carbonilación no se limita en particular a uno específico y puede ser un metal, una cerámica, un vidrio, u otros. En la práctica, se usa un reactor de carbonilación compuesto por un metal. En particular, según la presente invención, en relación con impedir de manera significativa que se eleve la concentración de yoduro de hidrógeno en el interior del reactor, y otros, puede inhibirse la corrosión del reactor de carbonilación. Por tanto, como reactor de carbonilación (recipiente de reacción) en la presente invención, puede usarse no sólo un reactor compuesto por un material caro que tiene una alta resistencia a la corrosión (tal como zirconio) sino también un reactor compuesto por un material relativamente económico que no tiene una resistencia a la corrosión muy alta, por ejemplo, un metal como sustancia simple (tal como titanio o aluminio) y una aleación [por ejemplo, una aleación basada en metal de transición tal como una aleación basada en hierro (o una aleación que contiene hierro como componente principal, por ejemplo, un acero inoxidable (incluyendo un acero inoxidable que contiene cromo, níquel, molibdeno y otros)), una aleación basada en níquel (o una aleación que contiene níquel como componente principal, por ejemplo, HASTELLOY (nombre comercial) e INCONEL (nombre comercial)), una aleación basada en cobalto (o una aleación que contiene cobalto como componente principal) o una aleación de titanio; y una aleación de aluminio].

- 20 El sistema de reacción (o la mezcla de reacción) también contiene metanol (metanol sin reaccionar). Tal metanol puede ajustarse en asociación con la concentración de acetato de metilo, tal como se describe más adelante. La concentración de metanol en el sistema de reacción puede ser, por ejemplo, de no más del 1% en peso (por ejemplo, del 0 al 0,8% en peso), preferiblemente no más del 0,5% en peso (por ejemplo, del 0 al 0,3% en peso), más preferiblemente no más del 0,3% en peso (por ejemplo, del 0 al 0,2% en peso), y habitualmente no más del límite de detección (por ejemplo, el 0,1% en peso).

- 25 [Etapa de destilación instantánea o etapa de separación del catalizador]

- En la etapa de destilación instantánea (caldera de evaporación instantánea), a partir de la mezcla de reacción alimentada de la etapa de reacción o el reactor a la caldera de evaporación instantánea (evaporador instantáneo o columna de destilación instantánea), un componente de baja volatilidad o una mezcla de catalizador líquida (una fracción de mayor punto de ebullición) que contiene al menos un componente de catalizador de mayor punto de ebullición (un componente de catalizador de metal, por ejemplo, un catalizador de rodio y una sal de yoduro iónico) se separa como (componente) líquido, y un componente volátil o una fase volátil (una fracción de menor punto de ebullición) que contiene ácido acético se separa como (componente de) vapor.

- 35 En la etapa de destilación instantánea (etapa de evaporación instantánea), la mezcla de reacción puede separarse en el componente de vapor (o corriente vaporizada) y el componente líquido (o corriente líquida) con o sin calentamiento. Por ejemplo, en evaporación instantánea adiabática, la mezcla de reacción puede separarse en el componente de vapor y el componente líquido sin calentamiento y con presión reducida, y en evaporación instantánea termostática, la mezcla de reacción puede separarse en el componente de vapor y el componente líquido con calentamiento (y presión reducida). La mezcla de reacción puede separarse en el componente de vapor y el componente líquido combinando estas condiciones de evaporación instantánea.

- 40 En la destilación instantánea, la temperatura de destilación (o la temperatura de reacción) puede ser, por ejemplo, de 100 a 260 °C (por ejemplo, de 110 a 250 °C), preferiblemente de 120 a 240 °C (por ejemplo, de 140 a 230 °C), más preferiblemente de 150 a 220 °C (por ejemplo, de 160 a 210 °C), y en particular de 170 a 200 °C. Además, en la destilación instantánea, la temperatura de la mezcla de catalizador líquida (o la temperatura de líquido de la mezcla de reacción) puede ser, por ejemplo, de 80 a 200 °C (por ejemplo, de 90 a 180 °C), preferiblemente de 100 a 170 °C (por ejemplo, de 120 a 160 °C), y más preferiblemente de 130 a 160 °C. Además, en la destilación instantánea, la presión absoluta puede ser de 0,03 a 1 MPa (por ejemplo, de 0,05 a 1 MPa), preferiblemente de 0,07 a 0,7 MPa, y más preferiblemente de 0,1 a 0,5 MPa (por ejemplo, de 0,15 a 0,4 MPa). Se produce fácilmente yoduro de hidrógeno (o la concentración de yoduro de hidrógeno tiende a aumentar) en tales condiciones de temperatura relativamente alta (y alta presión). Según la presente invención, sin embargo, incluso en tales condiciones, puesto que se inhibe la producción de yoduro de hidrógeno en la reacción de carbonilación, puede inhibirse de manera eficiente la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en el evaporador instantáneo.

La temperatura y/o presión interior en la caldera de evaporación instantánea puede reducirse en comparación con aquellas en el reactor de modo que puede inhibirse la producción adicional de subproductos o la disminución de la actividad catalítica.

- 55 Habitualmente, puede llevarse a cabo la separación (destilación instantánea) del componente de catalizador de metal con el uso de una columna de destilación (un evaporador instantáneo). Además, el componente de catalizador de metal puede separarse por medio de destilación instantánea en combinación con un método de recogida de neblina o un método de recogida de sólidos que se usa ampliamente en la aplicación industrial.

El material de (o que forma) la caldera de evaporación instantánea no se limita en particular a uno específico y puede incluir el mismo material que el del reactor de carbonilación. Según la presente invención, debido a que se impide de manera significativa que se eleve la concentración de yoduro de hidrógeno en el interior del evaporador instantáneo, también puede inhibirse la corrosión del evaporador instantáneo a un alto nivel. Por tanto, según la presente invención, como el evaporador instantáneo, también puede usarse un evaporador instantáneo compuesto por el mismo material, que es un material relativamente económico que no tiene una resistencia a la corrosión muy alta, que el del reactor de carbonilación.

La etapa de separación de la mezcla de catalizador líquida puede componerse de una única etapa, o puede componerse de una pluralidad de etapas en combinación. La mezcla de catalizador líquida o el componente de catalizador de mayor punto de ebullición (componente de catalizador de rodio) separado mediante tal(es) etapa(s) puede recircularse habitualmente al sistema de reacción, tal como se muestra en la realización de la figura. Además, la mezcla de catalizador líquida puede enfriarse (o retirarse el calor) por el intercambiador de calor y recircularse al reactor, tal como se muestra en el ejemplo de la figura. El enfriamiento puede mejorar la eficiencia de retirada de calor de todo el sistema.

La mezcla de catalizador líquida separada (o componente de baja volatilidad o fracción de mayor punto de ebullición) contiene el catalizador de rodio, el yoduro iónico (por ejemplo, un yoduro de metal alcalino tal como yoduro de litio), y además, componentes que permanecen sin evaporación (por ejemplo, ácido acético, yoduro de metilo, agua, acetato de metilo y yoduro de hidrógeno).

En la destilación instantánea (o evaporador instantáneo), la razón (razón en peso) del componente volátil que va a separarse con relación a la mezcla de catalizador líquida (o componente de baja volatilidad) puede ser de 10/90 a 50/50, preferiblemente de 15/85 a 40/60, y más preferiblemente de 20/80 a 35/65 en una razón del primero/la última.

Según la presente invención, entre los componentes en la mezcla de catalizador líquida, puede ajustarse (o regularse) la concentración de al menos el acetato de metilo. Según la presente invención, se combinan el ajuste de la concentración y la acción inhibitoria contra la producción de yoduro de hidrógeno en la reacción de carbonilación, de modo que puede inhibirse de manera eficiente además la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en el evaporador instantáneo en una amplia gama de condiciones de reacción de evaporación instantánea. Están implicados múltiples factores en el motivo por el que se impide el aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno ajustando la concentración de acetato de metilo, y uno de los factores incluye el consumo de yoduro de hidrógeno por la siguiente reacción de equilibrio. A propósito, también se aplica la misma reacción de equilibrio al yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción.



La concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida puede seleccionarse del intervalo de no menos del 0,05% en peso (por ejemplo, del 0,1 al 20% en peso), y puede ser, por ejemplo, de no menos del 0,2% en peso (por ejemplo, del 0,3 al 15% en peso), preferiblemente de no menos del 0,5% en peso (por ejemplo, del 0,6 al 10% en peso), y habitualmente del 0,8 al 5% en peso (por ejemplo, del 1 al 4% en peso). En particular, la concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida puede ser de no menos del 0,6% en peso (por ejemplo, del 0,6 al 20% en peso), preferiblemente de no menos del 0,7% en peso (por ejemplo, del 0,7 al 15% en peso), más preferiblemente de no menos del 0,8% en peso (por ejemplo, del 0,8 al 10% en peso), y habitualmente del 0,7 al 5% en peso (por ejemplo, del 0,7 al 3% en peso, preferiblemente del 0,8 al 2% en peso, y más preferiblemente del 0,9 al 1,5% en peso). La concentración de acetato de metilo se ajusta al intervalo, de modo que puede inhibirse de manera eficiente además la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno.

La concentración de agua en la mezcla de catalizador líquida puede seleccionarse, por ejemplo, del intervalo de no más del 15% en peso (por ejemplo, del 0,1 al 12% en peso), y puede ser, por ejemplo, de no más del 10% en peso (por ejemplo, del 0,5 al 10% en peso), preferiblemente no más del 8% en peso (por ejemplo, del 0,8 al 8% en peso), y más preferiblemente no más del 5% en peso (por ejemplo, del 1 al 4% en peso).

Además, la concentración de ácido acético en la mezcla de catalizador líquida puede ser, por ejemplo, de no menos del 30% en peso (por ejemplo, del 35 al 95% en peso), preferiblemente de no menos del 40% en peso (por ejemplo, del 45 al 90% en peso), y más preferiblemente de no menos del 50% en peso (por ejemplo, del 50 al 85% en peso) y puede ser habitualmente del 60 al 90% en peso (por ejemplo, del 70 al 90% en peso, y preferiblemente del 75 al 85% en peso).

Además, la concentración de yoduro de metilo en la mezcla de catalizador líquida puede seleccionarse del intervalo de no más del 10% en peso (por ejemplo, del 0,001 al 8% en peso), y puede ser, por ejemplo, de no más del 7% en peso (por ejemplo, del 0,005 al 6% en peso), preferiblemente no más del 5% en peso (por ejemplo, del 0,01 al 4% en peso), más preferiblemente no más del 3% en peso (por ejemplo, del 0,05 al 2,5% en peso), en particular de no más del 2% en peso (por ejemplo, del 0,1 al 1,8% en peso) y puede ser habitualmente del 0,1 al 3% en peso (por ejemplo, del 0,3 al 2,5% en peso, preferiblemente del 0,5 al 2% en peso, y más preferiblemente del 1 al 1,5% en peso).

Además, la concentración del yoduro iónico en la mezcla de catalizador líquida puede ser, por ejemplo, de no más del 60% en peso (por ejemplo, del 1 al 55% en peso), preferiblemente no más del 50% en peso (por ejemplo, del 2 al 45% en peso), más preferiblemente no más del 40% en peso (por ejemplo, del 3 al 37% en peso), y en particular de no más del 36% en peso (por ejemplo, del 5 al 35% en peso). También están implicados múltiples factores en el motivo por el que se impide el aumento de la concentración de yoduro de hidrógeno ajustando la concentración del yoduro iónico, y uno de los factores incluye el consumo de yoduro de hidrógeno por la siguiente reacción de equilibrio. A propósito, también se aplica la misma reacción de equilibrio al yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción.



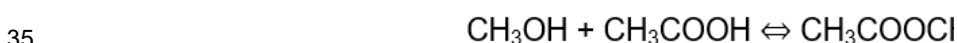
[En la fórmula, M representa un residuo de un yoduro iónico (o grupo catiónico, por ejemplo, un metal alcalino tal como litio)]

A propósito, la concentración del catalizador de metal en la mezcla de catalizador líquida puede ser, por ejemplo, de no menos de 700 ppm (por ejemplo, de 750 a 10000 ppm), preferiblemente de no menos de 800 ppm (por ejemplo, de 850 a 5000 ppm), y más preferiblemente de no menos de 900 ppm (por ejemplo, de 950 a 3000 ppm) basada en el peso.

Además, la concentración de metanol en la mezcla de catalizador líquida puede ser, por ejemplo, de no más del 1% en peso (por ejemplo, del 0 al 0,8% en peso), preferiblemente no más del 0,5% en peso (por ejemplo, del 0 al 0,3% en peso), y más preferiblemente no más del 0,3% en peso (por ejemplo, del 0 al 0,2% en peso). Tal como se describe más adelante, a medida que la concentración de metanol es mayor, la concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida se aumenta fácilmente y de manera eficiente.

El ajuste de las concentraciones de los constituyentes en la mezcla de catalizador líquida (aumento o disminución de la concentración) no se limita en particular a uno específico, y las concentraciones pueden ajustarse mediante las condiciones de destilación instantánea, la cantidad de la disolución de procedimiento que va a recircularse de la(s) etapa(s) de reacción sucesiva(s), y otras. Si es necesario, para ajustar la concentración de cada componente, un componente para aumentar o disminuir la concentración de cada componente [por ejemplo, un éster (por ejemplo, un éster de acetato), un alcohol y un éter] puede añadirse a la mezcla de reacción y/o el evaporador instantáneo. Un componente de este tipo puede ser un componente (un componente básico) reactivo con yoduro de hidrógeno.

Por ejemplo, puede aumentarse de manera eficiente la concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida aumentando la concentración de metanol en la mezcla de reacción (o mezcla de catalizador líquida). Es decir, tal como se representa mediante la siguiente fórmula, se permite que reaccione metanol con ácido acético para producir acetato de metilo (reacción de equilibrio). Por tanto, la reacción de producción de acetato de metilo se produce fácilmente a medida que aumenta la concentración de metanol. Como resultado, puede aumentarse la concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida. A propósito, también se aplica la misma reacción de equilibrio al yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción.



En el intervalo en que se garantiza suficientemente la eficiencia de producción de ácido acético, puede aumentarse la concentración de metanol aumentando la concentración de metanol que va a alimentarse en la reacción o disminuyendo la velocidad de reacción para inhibir el consumo de metanol. La velocidad de reacción puede ajustarse seleccionando de manera adecuada la temperatura de reacción, la concentración del catalizador (por ejemplo, la concentración de yoduro de metilo y la concentración del catalizador de metal), la concentración de monóxido de carbono (o presión parcial de monóxido de carbono), y otros. La concentración de metanol puede ajustarse añadiendo metanol directamente, tal como se describe más adelante.

Además, la concentración de acetato de metilo en la mezcla de catalizador líquida puede ajustarse añadiendo acetato de metilo y/o un componente para producir acetato de metilo (por ejemplo, metanol y dimetil éter). A propósito, tal como se describió anteriormente, se permite que reaccione metanol con ácido acético para producir acetato de metilo; y se permite que reaccione dimetil éter con yoduro de hidrógeno u otros para dar metanol, que se permite que reaccione con ácido acético para producir acetato de metilo. Si es necesario, un componente para aumentar o disminuir la concentración de cada componente puede añadirse o mezclarse en forma de una mezcla que contiene un disolvente.

Cuando se añade el componente de aumento o disminución a la mezcla de reacción, la posición (o el momento) de adición no se limita en particular a una específica en la medida en que se añada el componente de aumento o disminución antes de que se alimente la mezcla de reacción al evaporador instantáneo. El componente de aumento o disminución puede alimentarse al reactor. En cuanto a la eficiencia del procedimiento, el componente de aumento o disminución puede alimentarse a la mezcla de reacción después de que se descargue la mezcla de reacción del reactor y antes de que se alimente la mezcla de reacción al evaporador instantáneo (por ejemplo, tal como se muestra en la figura, el componente de aumento o disminución puede alimentarse a una línea para alimentar el

evaporador instantáneo con la mezcla de reacción descargada procedente del reactor).

Además, cuando se añade el componente de aumento o disminución al evaporador instantáneo (o se mezcla el componente de aumento o disminución con la mezcla de reacción en el evaporador instantáneo), la posición (nivel de altura) de adición no se limita en particular a una específica. El componente de aumento o disminución puede añadirse o bien a la porción de fase líquida o bien a la porción de fase gaseosa en el evaporador instantáneo, o ambas. El componente de aumento o disminución puede añadirse a la disolución de procedimiento que va a recircularse desde la(s) etapa(s) sucesiva(s) al evaporador instantáneo.

El componente volátil (corriente de ácido acético) separado en la caldera de evaporación instantánea contiene ácido acético producto, además, yoduro de metilo, un éster del ácido acético producto con metanol (por ejemplo, acetato de metilo), agua, una cantidad muy pequeña de subproducto(s) (por ejemplo, acetaldehído y ácido propiónico) y otros. El componente volátil puede destilarse en la primera columna de destilación y la segunda columna de destilación para producir ácido acético purificado.

Según la presente invención, puede inhibirse la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en la caldera de evaporación instantánea. Por tanto, la concentración de yoduro de hidrógeno en la fase gaseosa o el componente volátil en el interior de la caldera de evaporación instantánea puede regularse, por ejemplo, a no más del 1% en peso (por ejemplo, de 0 o el límite de detección a 8000 ppm), preferiblemente no más de 5000 ppm (por ejemplo, de 1 a 4000 ppm), y más preferiblemente no más de 3000 ppm (por ejemplo, de 10 a 2000 ppm) basada en el peso. Además, la concentración de yoduro de hidrógeno en la mezcla de catalizador líquida puede regularse, por ejemplo, a no más del 1% en peso (por ejemplo, de 0 a 8000 ppm), preferiblemente no más de 5000 ppm (por ejemplo, de 1 a 4000 ppm), y más preferiblemente no más de 3000 ppm (por ejemplo, de 10 a 2000 ppm).

Parte del componente volátil separado (corriente de ácido acético) puede introducirse en un condensador o un intercambiador de calor para enfriar o retirar calor, como la realización ilustrada en la figura. Puesto que el calor de reacción transferido desde la disolución de reacción al vapor instantáneo puede enfriarse parcialmente por la retirada de calor, puede mejorarse la eficiencia de retirada de calor, y puede producirse ácido acético con una alta pureza sin instalar una unidad de enfriamiento con circulación externa en el reactor. Además, el componente volátil enfriado puede recircularse al sistema de reacción, como la realización ilustrada en la figura. Por otro lado, el componente gaseoso en el componente volátil enfriado puede introducirse en el sistema de lavador de gases.

[Etapa de recogida de ácido acético]

En la etapa de recogida de ácido acético (etapa de destilación), se recoge ácido acético separando una corriente que contiene ácido acético del componente volátil. El método de separación no se limita en particular a uno específico. Habitualmente, el componente volátil separado se alimenta a la columna de destilación (columna separadora), y se separa en una fracción de menor punto de ebullición (producto de cabeza) que contiene un componente de menor punto de ebullición (por ejemplo, yoduro de metilo, ácido acético, acetato de metilo y acetaldehído subproducto) y una corriente que contiene ácido acético (corriente de ácido acético) mediante destilación. La etapa de recogida de ácido acético no es necesariamente la realización mostrada en la figura, y puede ser una etapa en la que se llevan a cabo un tratamiento para retirar el componente de menor punto de ebullición y un tratamiento para retirar agua, en una única columna de destilación (por ejemplo, una etapa que utiliza una columna de destilación descrita en la publicación de patente japonesa n.º 3616400) o una etapa en la que un tratamiento para retirar el componente de menor punto de ebullición y un tratamiento para retirar agua en una primera columna de destilación están seguidos por una etapa de purificación adicional en una segunda columna de destilación. Considerando la eficiencia de purificación y otros, una etapa que puede usarse preferiblemente incluye una etapa de destilación en la que se lleva a cabo principalmente el tratamiento para retirar el componente de menor punto de ebullición en la primera columna de destilación y se lleva a cabo principalmente el tratamiento para retirar agua en la segunda columna de destilación.

(Primera columna de destilación)

Parte de la corriente de ácido acético (fracción de menor punto de ebullición) alimentada desde la caldera de evaporación instantánea se introduce en el intercambiador de calor, y la corriente de ácido acético restante (residual) se alimenta a la primera columna de destilación. A propósito, toda la cantidad puede alimentarse a la primera columna de destilación sin introducción en el intercambiador de calor. En la primera columna de destilación, una fracción de menor punto de ebullición (o primera fracción de menor punto de ebullición o primer producto de cabeza) que contiene al menos parte de un componente de menor punto de ebullición (por ejemplo, yoduro de metilo, acetato de metilo y acetaldehído) y una fracción de mayor punto de ebullición (o fracción de cola) que contiene al menos parte de un componente de mayor punto de ebullición (por ejemplo, ácido propiónico y agua) se separan de la corriente de ácido acético, y se extrae una corriente que contiene al menos ácido acético. En la realización de la figura 1, la corriente que contiene ácido acético se extrae como corriente lateral por una extracción lateral. La corriente que contiene ácido acético puede extraerse del fondo de la columna.

Tal como se describió anteriormente, la corriente de ácido acético alimentada a la primera columna de destilación no se limita a una corriente de ácido acético obtenida retirando el componente de catalizador de rodio de la mezcla de

reacción del sistema de reacción. La corriente de ácido acético puede contener al menos ácido acético, el componente de menor punto de ebullición, el componente de mayor punto de ebullición, y otros; o simplemente puede ser una mezcla de estos componentes.

5 Como la primera columna de destilación, puede usarse, por ejemplo, una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de destilación tal como una columna de platos o una columna rellena. El material de (o que forma) la primera columna de destilación puede incluir el mismo material que el del reactor de carbonilación. Según la presente invención, puede inhibirse la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en la etapa de reacción de carbonilación o la etapa de destilación instantánea. Por tanto como la primera columna de destilación, puede usarse una columna de destilación compuesta por el mismo material, que es un material
10 relativamente económico (por ejemplo, una aleación), que el del reactor de carbonilación o el evaporador instantáneo.

La temperatura y presión de destilación en la primera columna de destilación puede seleccionarse de manera adecuada dependiendo de condiciones tales como el tipo de la columna de destilación, o el objeto principal (objetivo) para la retirada seleccionado del componente de menor punto de ebullición y el componente de mayor punto de ebullición. Por ejemplo, para la columna de platos, la presión interior de la columna (habitualmente, la presión de la parte de arriba de la columna) puede ser de 0,01 a 1 MPa, preferiblemente de 0,01 a 0,7 MPa, y más preferiblemente de 0,05 a 0,5 MPa en cuanto a la presión manométrica.

Además, en la primera columna de destilación, puede ajustarse la temperatura interior de la columna (habitualmente, la temperatura de la parte de arriba de la columna) ajustando la presión interior de la columna, y puede ser, por ejemplo, de 20 a 180 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, y más preferiblemente de 100 a 140 °C.

Además, para la columna de platos, el número teórico de platos no se limita en particular a uno específico, y, dependiendo del tipo del componente que va a separarse, es de 5 a 50, preferiblemente de 7 a 35, y más preferiblemente de 8 a 30. Además, para separar altamente (o con alta precisión) acetaldehído en la primera columna de destilación, el número teórico de platos puede ser de 10 a 80, preferiblemente de 12 a 60, y más preferiblemente de 15 a 40.

En la primera columna de destilación, la razón de reflujo puede seleccionarse de, por ejemplo, 0,5 a 3.000, y preferiblemente de 0,8 a 2.000 dependiendo del número teórico de platos mencionado anteriormente, o puede reducirse aumentando el número teórico de platos. A propósito, en la primera columna de destilación, la destilación puede llevarse a cabo sin reflujo.

30 Puesto que la fracción de menor punto de ebullición separada de la primera columna de destilación contiene un componente útil (por ejemplo, yoduro de metilo y acetato de metilo), la fracción de menor punto de ebullición puede recircularse directamente al sistema de reacción (o reactor) y/o la primera columna de destilación, o puede licuarse mediante la retirada de calor de parte del calor de reacción en el sistema de reacción (por ejemplo, el reactor) usando un condensador, un intercambiador de calor, u otros medios y luego recircularse al reactor y/o la primera
35 columna de destilación. Por ejemplo, la fracción de menor punto de ebullición extraída de la primera columna de destilación no se recircula necesariamente a la primera columna de destilación después de la condensación por el condensador como la realización de la figura 1. La fracción de menor punto de ebullición extraída puede recircularse directamente, o simplemente enfriarse para retirar un componente de gas de purga (por ejemplo, monóxido de carbono e hidrógeno) y luego puede recircularse el componente líquido restante (residual). Además, entre los
40 componentes de menor punto de ebullición en la fracción de menor punto de ebullición, el acetaldehído deteriora la calidad del ácido acético como producto final. Por tanto, si es necesario, después de retirar acetaldehído (por ejemplo, después de retirar acetaldehído sometiendo la fracción que contiene las impurezas de menor punto de ebullición a la etapa de separación de acetaldehído mencionada más adelante (columna de separación de acetaldehído)), puede(n) recircularse el/los componente(s) restante(s) al sistema de reacción y/o la primera columna
45 de destilación. A propósito, el componente de gas de purga puede introducirse en el sistema de lavador de gases.

La fracción de mayor punto de ebullición (fracción de cola o primera fracción de mayor punto de ebullición) separada en la primera columna de destilación contiene agua, ácido acético, un catalizador arrastrado de rodio, yoduro de litio, además, ácido acético que permanece sin evaporarse, las impurezas de menor punto de ebullición, y otros. Por tanto, si es necesario, la fracción de mayor punto de ebullición puede recircularse al sistema de reacción (reactor) y/o la caldera de evaporación instantánea. A propósito, antes de la recirculación, puede retirarse ácido propiónico, que deteriora la calidad del ácido acético como producto final.

(Segunda columna de destilación)

En la segunda columna de destilación, se retiran con alta precisión adicional yoduro de hidrógeno, un componente de menor punto de ebullición, y un componente de mayor punto de ebullición, que permanecen cada uno sin separarse, en la primera columna de destilación. Como la segunda columna de destilación, puede usarse una
55 columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de platos, una columna rellena, y otras columnas. El material de (o que forma) la segunda columna de destilación puede incluir el mismo material que el de la primera columna de destilación. Según la presente invención, tal como se describió anteriormente, puede inhibirse la

producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en la etapa de reacción de carbonilación o la etapa de destilación instantánea. Por tanto como la segunda columna de destilación, puede usarse una columna de destilación compuesta por el mismo material, que es un material relativamente económico (por ejemplo, una aleación), que el del reactor de carbonilación o el evaporador instantáneo. Además, la temperatura interior de la columna, la presión interior de la columna, el número teórico de platos y la razón de reflujo en la segunda columna de destilación pueden seleccionarse dependiendo del tipo de la columna de destilación, por ejemplo, pueden seleccionarse del mismo (similar) intervalo con el intervalo de la primera columna de destilación anterior.

Puesto que la fracción de menor punto de ebullición (segunda fracción de menor punto de ebullición o segundo producto de cabeza) separada de la segunda columna de destilación contiene un componente útil tal como yoduro de metilo o acetato de metilo, la fracción de menor punto de ebullición puede recircularse directamente al sistema de reacción (por ejemplo, el reactor) y/o la segunda columna de destilación. Para retirar parte del calor de reacción, de la misma manera que la fracción de menor punto de ebullición extraída de la primera columna de destilación, la fracción de menor punto de ebullición puede licuarse mediante un condensador, un intercambiador de calor, u otros medios y luego recircularse. Además, puesto que la fracción de menor punto de ebullición a veces contiene acetaldehído, la fracción de menor punto de ebullición puede recircularse, por ejemplo, después de retirar acetaldehído con la columna de separación de aldehído mencionada más adelante, si es necesario. A propósito, el componente de gas de purga puede introducirse en el sistema de lavador de gases.

Además, la fracción de mayor punto de ebullición (segunda fracción de mayor punto de ebullición) puede descargarse del fondo o la parte inferior de la columna. Puesto que la fracción de mayor punto de ebullición separada de la segunda columna de destilación contiene ácido propiónico, y otros, la fracción de mayor punto de ebullición puede desecharse (o retirarse) directamente. Además, puesto que la fracción de mayor punto de ebullición a veces contiene además ácido acético, si es necesario, la fracción de mayor punto de ebullición de la que se retira y/o recupera ácido propiónico puede recircularse al sistema de reacción (por ejemplo, el reactor).

En la segunda columna de destilación, la corriente de ácido acético purificada se extrae por una extracción lateral en la realización de la figura 1. La posición del orificio de corriente lateral puede ser habitualmente en la parte central o parte inferior de la columna de destilación, o la corriente de ácido acético puede extraerse del fondo de la columna. A propósito, extrayendo la corriente de ácido acético del orificio de corriente lateral que existe en una posición superior con relación al orificio de fondo para extraer la fracción de mayor punto de ebullición, pueden separarse de manera eficiente la corriente lateral y la fracción de mayor punto de ebullición.

[Etapa de retirada de yoduro]

El ácido acético purificado recuperado se introduce habitualmente en una columna para ácido acético producto y se obtiene como ácido acético producto. De manera anterior o posterior a la introducción en la columna para ácido acético producto, el ácido acético purificado puede someterse además a una etapa que retira yoduro para retirar un yoduro (por ejemplo, un yoduro de alquilo C₁₋₁₅ tal como yoduro de hexilo o yoduro de decilo).

En la etapa de retirada de yoduro (o etapa que retira yoduro), la corriente de ácido acético puede ponerse en contacto con un decapante (agente o material de retirada) que tiene una capacidad de retirada de yoduro o capacidad de adsorción de yoduro (por ejemplo, una zeolita, un carbono activado y una resina de intercambio iónico). Para retirar de manera eficiente el yoduro de la corriente de ácido acético que se obtiene de manera continua (en un sistema continuo), se usa ventajosamente una resina de intercambio iónico que tiene capacidad de retirada de yoduro o capacidad de adsorción de yoduro, en particular una columna que retira yoduro dotada de la resina de intercambio iónico.

La resina de intercambio iónico que va a usarse es habitualmente una resina de intercambio iónico (habitualmente una resina de intercambio catiónico) en la que al menos parte del sitio activo (por ejemplo, habitualmente un grupo ácido tal como un grupo sulfona, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo fenólico o un grupo fosfona) se sustituye o intercambia por un metal. El metal puede incluir, por ejemplo, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en plata (Ag), mercurio (Hg) y cobre (Cu). La resina de intercambio catiónico como base (sustrato) puede ser una cualquiera de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida y una resina de intercambio catiónico débilmente (levemente) ácida, y la preferida incluye una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, por ejemplo, una resina de intercambio iónico macrorreticular.

En la resina de intercambio iónico, la proporción del sitio activo intercambiado por el metal (o sustituido por el metal) puede ser, por ejemplo, del 10 al 80% en moles, preferiblemente del 25 al 75% en moles, y más preferiblemente del 30 al 70% en moles.

Al menos la puesta en contacto de la corriente de ácido acético procedente de la segunda columna de destilación con la resina de intercambio iónico (preferiblemente haciendo pasar la corriente de ácido acético a través de la resina de intercambio iónico) logra la retirada del yoduro. Mientras se pone en contacto con (o se hace pasar a través de) la resina de intercambio iónico, si es necesario, la temperatura de la corriente de ácido acético puede aumentarse (o elevarse) de manera gradual. La elevación de temperatura gradual garantiza que se inhibe el flujo de salida o la efusión del metal desde la resina de intercambio iónico, así como que se retira el yoduro de manera

eficiente.

Los ejemplos de la columna que retira yoduro pueden incluir una columna rellena que se rellena en el interior de la misma con al menos la resina de intercambio iónico que se somete a intercambio con un metal, y una columna dotada de un lecho de una resina de intercambio iónico (por ejemplo, un lecho que comprende una resina particulada) (un lecho de protección). La columna que retira yoduro puede dotarse de la resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal, y además, otra resina de intercambio iónico (por ejemplo, una resina de intercambio catiónico, una resina de intercambio aniónico, y una resina de intercambio no iónico) en el interior de la misma. Aunque el metal se efunde desde la resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal, la disposición de la resina de intercambio catiónico en el lado aguas abajo de la resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal (por ejemplo, la disposición de la resina de intercambio catiónico mediante relleno, o la disposición de la resina de intercambio catiónico como lecho de resina) permite que el metal efundido se capture con la resina de intercambio catiónico y se retire de la corriente de ácido carboxílico.

La temperatura de la columna que retira yoduro puede ser, por ejemplo, de 18 a 100 °C, preferiblemente de 30 a 70 °C, y más preferiblemente de 40 a 60 °C.

La velocidad de la corriente de ácido acético que va a hacerse pasar a su través no se limita a una específica, y puede ser, por ejemplo, en una columna que retira yoduro que utiliza un lecho de protección, por ejemplo, de 3 a 15 VL/h (volúmenes de lecho por hora), preferiblemente de 5 a 12 VL/h, y más preferiblemente de 6 a 10 VL/h.

En la etapa de retirada de yoduro, la corriente de ácido acético puede ponerse en contacto al menos con la resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal. Por ejemplo, la columna que retira yoduro puede comprender una columna dotada de la resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal y una columna dotada de otra resina de intercambio iónico. Por ejemplo, la columna que retira yoduro puede comprender una columna de resina de intercambio aniónico, y una columna de resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal en el lado aguas abajo de la columna de resina de intercambio aniónico, o puede comprender una columna de resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal, y una columna de resina de intercambio catiónico en el lado aguas abajo de la columna de resina de intercambio iónico sometida a intercambio con metal. Puede hacerse referencia a detalles del ejemplo anterior mediante el documento WO02/062740.

[Etapa de separación de acetaldehído]

Cuando se recircula la fracción que contiene acetaldehído generada por la reacción y se hace circular por el sistema de reacción, aumenta la cantidad de subproducto(s) tal(es) como ácido propiónico, un aldehído insaturado o un yoduro de alquilo. Por tanto, se prefiere retirar acetaldehído en la disolución que va a recircularse. En particular, se prefiere la retirada de acetaldehído, porque resulta innecesario separar y retirar ácido propiónico, lo que hace que el ácido acético esté por debajo del nivel aceptable, en la segunda columna de destilación. El método para separar acetaldehído puede comprender alimentar una disolución de recirculación (una disolución que va a recircularse) a la columna de separación de acetaldehído para separar una fracción de menor punto de ebullición que contiene acetaldehído y una fracción de mayor punto de ebullición que contiene yoduro de metilo, acetato de metilo, agua, y otros, y luego separar el acetaldehído desde la parte de arriba o parte superior de la columna de separación de aldehídos, con el componente de gas de purga (por ejemplo, monóxido de carbono e hidrógeno). Además, el componente de gas de purga puede retirarse previamente con un condensador o una unidad de enfriamiento, antes de la separación de acetaldehído. Además, puesto que la fracción de mayor punto de ebullición obtenida retirando acetaldehído como la fracción de menor punto de ebullición contiene yoduro de metilo, agua, acetato de metilo, ácido acético, y similares, la fracción de mayor punto de ebullición puede recircularse al sistema de reacción.

Como la columna de separación de aldehídos puede usarse, por ejemplo, una columna de destilación convencional, por ejemplo, una columna de platos, una columna rellena, y un evaporador instantáneo.

La temperatura (la temperatura de la parte de arriba de la columna) y la presión (la presión de la parte de arriba de la columna) en la columna de separación de acetaldehído puede seleccionarse dependiendo del tipo de la columna de destilación y otros, y no se limita en particular a una específica en la medida en que pueda separarse al menos acetaldehído como fracción de menor punto de ebullición de la disolución de recirculación [por ejemplo, la(s) fracción/fracciones de menor punto de ebullición obtenida(s) en la(s) columna(s) de destilación primera y/o segunda] utilizando la diferencia en el punto de ebullición entre el acetaldehído y otros componentes (en particular, yoduro de metilo). Por ejemplo, para la columna de platos, la presión puede ser de 0,01 a 1 MPa, preferiblemente de 0,01 a 0,7 MPa, y más preferiblemente de 0,05 a 0,5 MPa como presión manométrica. La temperatura interior de la columna es, por ejemplo, de 10 a 150 °C, preferiblemente de 20 a 130 °C, y más preferiblemente de 40 a 120 °C. El número teórico de platos puede ser, por ejemplo, de 5 a 150, preferiblemente de 8 a 120, y más preferiblemente de 10 a 100.

En la columna de separación de acetaldehído, la razón de reflujo puede seleccionarse de 1 a 1000, preferiblemente de 10 a 800, y más preferiblemente de 50 a 600 (por ejemplo, de 70 a 400) dependiendo del número de platos teórico mencionado anteriormente.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden describir esta invención en detalle adicional.

Ejemplos comparativos 1 a 8, ejemplo de referencia 1 y ejemplos 2 a 9

Tal como se muestra en la figura 1, el procedimiento de producción de ácido acético se llevó a cabo de manera continua. A continuación se describirá el detalle del procedimiento.

- 5 Se alimentaron CO y metanol al reactor 1, se inició el procedimiento a una temperatura de reacción de 185 °C y una presión de reacción de 2,8 MPa, y se ajustó cada composición de yoduro de metilo, agua, acetato de metilo, ácido acético, yoduro de litio y rodio a las mostradas en la tabla 1 (el contenido en metanol fue de no más del límite de detección). Después de eso, se añadieron probetas de diversos materiales mostrados en la tabla 1 al reactor 1. Después de dejarlo ahí durante 100 horas, se examinó cada probeta para un ensayo de corrosión.
- 10 Se evaluó el ensayo de corrosión basándose en los siguientes criterios en los ejemplos comparativos 1 a 4, el ejemplo de referencia 1 y los ejemplos 2 y 3 y se evaluó con respecto a la cantidad de corrosión observada en los ejemplos comparativos 5 a 8 y los ejemplos 4 a 9.

“A”: La probeta no presenta corrosión en absoluto.

“B”: La probeta apenas presenta corrosión.

- 15 “C”: La probeta presenta corrosión ligeramente.

“D”: La probeta presenta corrosión significativamente.

- El detalle de la composición líquida y los resultados se muestran en las tablas 1 y 2. En las tablas 1 y 2, “ppm” representa la concentración de Rh (rodio) basada en el peso, “%p” significa % en peso, “STY” representa la velocidad de producción de ácido acético, “Ac” representa ácido acético, “MA” representa acetato de metilo, “MeOH” representa metanol, “MeI” representa yoduro de metilo, “Zr” representa zirconio, “HB2” representa una aleación basada en níquel (HASTELLOY B2 fabricada por Oda Koki Co., Ltd.), “HC” representa una aleación basada en níquel (HASTELLOY C fabricada por Oda Koki Co., Ltd.), la unidad “mol/l · h” significa la cantidad molar (moles) de ácido acético producido en 1 l de la disolución de reacción por hora, y la unidad “mm/Y” significa la velocidad de corrosión de la probeta por año (el grosor disminuido (mm) de la probeta por año). Además, en la tabla 2, “-” significa que la cantidad de corrosión no pudo medirse debido una corrosión significativa. Como el catalizador de Rh, se usó RhI₃. La concentración de ion yoduro derivado de la sal de yoduro se restó de la concentración total de iones yoduro (I⁻) para calcular la concentración de yoduro de hidrógeno.
- 20
- 25

[Tabla 1]

Tabla 1

	Composiciones y condiciones del ensayo de corrosión									Resultados del ensayo de corrosión		
	%p de Ac	%p de MA	%p de MeOH	%p de HI	%p de MeI	%p de H ₂ O	ppm de Rh	%p de LiI	STY mol/l · h	Zr	HB2	HC
Ejemplo comparativo 1	78,3	0,6	menos de 0,1	0,4	10	0,5	500	10	4,0	A	C	D
Ejemplo comparativo 2	58,7	0,6	menos de 0,1	0,5	10	20	470	10	7,5	A	C	D
Ejemplo comparativo 3	63,6	0,6	menos de 0,1	0,6	15	10	510	10	9,2	A	C	D
Ejemplo comparativo 4	68,6	0,01	menos de 0,1	1,2	10	10	490	10	3,0	A	C	D
Ejemplo de referencia 1	76,6	0,6	menos de 0,1	0,4	10	2	890	10	7,1	A	B	C
Ejemplo 2	75,0	0,6	menos de 0,1	0,4	10	3,5	1000	10	10,1	A	B	C
Ejemplo 3	68,1	4	menos de 0,1	0,1	12	3,5	1000	12	20,3	A	B	C

[Tabla 2]

Tabla 2

	Composiciones y condiciones del ensayo de corrosión									Resultados del ensayo de corrosión		
	%p de Ac	%p de MA	%p de MeOH	%p de HI	%p de MeI	%p de H ₂ O	ppm de Rh	%p de Lil	STY mol/l · h	Zr mm/Y	HB2 mm/Y	HC mm/Y
Ejemplo comparativo 5	58,4	0,7	menos de 0,1	0,4	10,5	20	470	9,8	7,9	menos de 0,03	0,25	-
Ejemplo comparativo 6	62,8	0,6	menos de 0,1	0,5	15,1	10	510	10,8	9,4	menos de 0,03	0,2	-
Ejemplo comparativo 7	68,2	0,01	menos de 0,1	1,3	10,1	10	490	10,2	3,1	menos de 0,03	0,3	-
Ejemplo comparativo 8	68,4	0,08	menos de 0,1	1,0	10,1	10	490	10,2	3,1	menos de 0,03	0,4	-
Ejemplo 4	76,2	0,7	menos de 0,1	0,3	10,5	2	890	9,9	10,0	menos de 0,03	0,06	1,2
Ejemplo 5	74,4	0,6	menos de 0,1	0,3	10	3,5	1010	10,7	10,9	menos de 0,03	0,08	1,4
Ejemplo 6	72,9	0,6	menos de 0,1	0,3	12,2	3,5	1005	10,2	12,4	menos de 0,03	0,09	1,5
Ejemplo 7	70,3	3,9	menos de 0,1	0,1	11,9	3,5	998	10	17,8	menos de 0,03	0,07	1,3
Ejemplo 8	69,0	4,1	menos de 0,1	0,1	12,4	1,8	1200	12,3	20,3	menos de 0,03	0,05	0,9
Ejemplo 9	73,3	1,8	menos de 0,1	0,3	12	1,2	1020	11	10,5	menos de 0,03	0,05	1,0

El ejemplo de referencia 1 no es según la presente invención.

- 5 Tal como resulta evidente a partir de las tablas, se impidió la corrosión de las probetas ajustando la composición del líquido en el reactor de carbonilación a componentes específicos y proporciones específicas. En particular, se inhibió significativamente la corrosión de las probetas compuestas por un metal corrosivo (tal como HB2). Además, en la etapa de destilación instantánea, la concentración de yoduro de hidrógeno en la mezcla de catalizador líquida se mantuvo en menos del 1% en peso: el 0,4% en peso para el ejemplo de referencia 1, el 0,4% en peso para el ejemplo 2, el 0,1% en peso para el ejemplo 3, el 0,4% en peso para el ejemplo 4, el 0,4% en peso para el ejemplo 5, el 0,4% en peso para el ejemplo 6, el 0,1% en peso para el ejemplo 7, el 0,1% en peso para el ejemplo 8 y el 0,15% en peso para el ejemplo 9.

Aplicabilidad industrial

- 15 El procedimiento de producción de la presente invención es extremadamente útil como procedimiento para producir ácido acético mientras se inhibe de manera eficiente la producción o concentración aumentada de yoduro de hidrógeno en el reactor de carbonilación.

Descripción de números de referencia

1 ... Reactor

2 ... Caldera de evaporación instantánea (evaporador)

3 ... Primera columna de destilación

4 ... Segunda columna de destilación

5, 6, 7, 8, 9 ... Condensador o intercambiador de calor

10 ... Sistema de lavador de gases

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ácido acético, que comprende
 - 5 una etapa de reacción para permitir de manera continua que reaccione metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema de catalizador que comprende un catalizador de metal, un yoduro iónico y yoduro de metilo en un reactor de carbonilación,
 - en el que el catalizador de metal es un catalizador de rodio
 - en el que, en la etapa de reacción, la concentración del catalizador de metal se mantiene en de 880 a 3000 ppm basada en el peso,
 - la concentración de agua se mantiene en del 1 al 10% en peso,
 - 10 la concentración del yoduro iónico se mantiene en del 0,5 al 25% en peso
 - la concentración de yoduro de metilo se mantiene en del 4 al 13,5% en peso,
 - la concentración de acetato de metilo se mantiene en no menos del 0,5% en peso, y
 - la concentración de yoduro de hidrógeno se regula a no más del 1% en peso
 - en toda la fase líquida en el reactor,
 - 15 y
 - en el que la velocidad de producción de ácido acético es de 10 a 45 mol/l · h.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad de producción de ácido acético es de no menos de 19 mol/l · h.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la velocidad de producción de ácido acético es de
 - 20 19 a 35 mol/l · h, y en la fase líquida en el reactor, la concentración del catalizador de metal se mantiene en de 900 a 1500 ppm basada en el peso, la concentración de agua se mantiene en del 1,5 al 9% en peso, la concentración del yoduro iónico se mantiene en del 2 al 20% en peso, la concentración de yoduro de metilo se mantiene en del 6 al 13% en peso y la concentración de acetato de metilo se mantiene en no menos del 1% en peso.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además
 - 25 una etapa de destilación instantánea para alimentar de manera continua una caldera de evaporación instantánea con una mezcla de reacción procedente del reactor para evaporar un componente volátil mediante una destilación instantánea, conteniendo al menos el componente volátil ácido acético producto, acetato de metilo y yoduro de metilo, y
 - 30 una etapa de recogida de ácido acético para separar una corriente que contiene ácido acético del componente volátil y recoger el ácido acético,
 - en el que, en la etapa de destilación instantánea, la mezcla de reacción se separa en el componente volátil y una mezcla de catalizador líquida que contiene al menos el catalizador de metal y el yoduro iónico, y la concentración de yoduro de hidrógeno se mantiene en no más del 1% en peso basada en el peso en la
 - 35 mezcla de catalizador líquida.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material del reactor de carbonilación comprende una aleación basada en níquel.

