

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 173**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2017 PCT/JP2017/019577**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2018 WO18163449**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2017 E 17739174 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3401302**

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

30 Prioridad:

08.03.2017 JP 2017044342

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

31.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHIMIZU, MASAHIKO

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 816 173 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de ácido acético

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir ácido acético. La presente solicitud reclama la prioridad de la Solicitud de Patente Japonesa No. 2017-044342, presentada en Japón el miércoles, 8 de marzo de 2017.

10

Técnica anterior

15

Un proceso de carbonilación de un método de metanol (proceso de ácido acético de un método de metanol) se conoce como un método industrial para producir ácido acético. En este procedimiento, por ejemplo, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un catalizador en un recipiente de reacción para producir ácido acético. La mezcla de reacción se evapora en un evaporador, y la fase de vapor se purifica en una columna de eliminación de componentes con punto de ebullición inferior y posteriormente en una columna de deshidratación de manera que se prepara el ácido acético del producto. Alternativamente, el ácido acético del producto se prepara por medio de una columna de eliminación de componentes con punto de ebullición más alto posterior a la columna de deshidratación, y además, una columna del producto.

20

25

En dicho proceso de producción de ácido acético, el acetaldehído se produce como un producto secundario en un sistema de reacción, y la condensación del aldol del acetaldehído produce crotonaldehído. El crotonaldehído provoca deterioro en un valor de prueba de permanganato de potasio (tiempo de permanganato) del ácido acético del producto. Además, el crotonaldehído reacciona con acetaldehído para producir 2-etil crotonaldehído. Aunque el 2-etil crotonaldehído también provoca deterioro en el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto, el grado de deterioro de la prueba del permanganato de potasio por masa de 2-etil crotonaldehído es mucho más chico que el del crotonaldehído. Convencionalmente, los siguientes dos métodos generales se han adoptado industrialmente con el fin de disminuir el crotonaldehído o 2-etil crotonaldehído: (i) un método para separar y eliminar el acetaldehído producido como un producto secundario en un sistema de reacción desde el yoduro de metilo en un paso de purificación y disminuir el acetaldehído en yoduro de metilo que se va a reciclar al sistema de reacción para suprimir la producción de crotonaldehído en el sistema de reacción; y (ii) un método para someter directamente el crotonaldehído contenido en un ácido acético crudo obtenido durante un paso de purificación para la descomposición oxidativa utilizando ozono (Literaturas de Patente 1 y 2). Sin embargo, el equipo tanto de separación como de eliminación del acetaldehído y el equipo de ozonación son costosos. Convencionalmente, un incremento en el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto ha dependido completamente de estos métodos, que ha conducido a un incremento en el costo del equipo.

30

35

40

La literatura de Patente 3 proporciona un proceso para producir ácido acético por reacción continua de metanol, acetato de metilo y similares con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que contiene metal de grupo VIII, yoduro de metilo y agua. Se puede obtener ácido acético de alta calidad mientras se controla la energía purificante en un nivel bajo.

45

La literatura de Patente 4 describe un proceso para la producción de ácido acético utilizando la carbonilación de metanol y/o un derivado reactivo en presencia de un catalizador de carbonilación de metal noble de grupo VII, un cocatalizador de yoduro de metilo y opcionalmente al menos un promotor, una concentración finita de agua y acetato de metilo. Separadamente de una capa acuosa y una capa orgánica en el decantador de la columna de productos finales ligeros se logra manteniendo la concentración de ácido acético en la fracción de vapor superior condensada que pasa al decantador a un determinado nivel.

50

Lista de CitasLiteratura de patentes

55

Literatura de Patente 1: Patente Japonesa Abierta al Público No. 07-25813
 Literatura de Patente 2: Publicación Nacional de la Solicitud de Patente Internacional No.2001-508405.
 Literatura de Patente 3: Patente Europea EP 0 768 295 A1.
 Literatura de Patente 4: Patente Europea EP 0 976 711 A1.

60

Sumario de la invención

Problema Técnico

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método capaz de producir industrial y eficientemente ácido acético con buen valor de prueba de permanganato de potasio sin un costo elevado.

5

Solución al Problema

Con el fin de lograr el objetivo, los inventores de la presente realizaron estudios diligentes para encontrar que el ácido acético de alta calidad con buen valor de prueba del permanganato de potasio se puede producir industrial e eficientemente sin proporcionar equipo de eliminación a gran escala al controlar una concentración de crotonaldehído en una corriente de ácido acético (primera corriente de ácido acético) que se obtiene por eliminación del componentes con punto de ebullición inferior en una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior a no más de un valor específico, o al ajustar la relación de reflujo de una columna de deshidratación a no menos de un valor específico, en un proceso de carbonilación de un método de metanol. La presente invención se consiguió con base en los descubrimientos antes mencionados.

10
15

Específicamente, la presente invención proporciona un método para producir ácido acético, que comprende:

un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en la presencia de un sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo así como ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;

un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;

un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;

y un primer paso de reciclado de la corriente superior de reciclado de por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior al recipiente de reacción, en donde una concentración del crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2.2 ppm en masa (de aquí en adelante, también se puede mencionar como un "primer método para producir ácido acético").

20
25
30

La presente invención proporciona un método para producir ácido acético, que comprende:

un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en la presencia de un sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo así como ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;

un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;

un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;

un paso de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por una segunda columna de destilación en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético; y

un paso de reciclado de la corriente superior de reciclar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior y/o una porción de la segunda corriente superior al recipiente de reacción, en donde una concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2.2 ppm en masa, y/o una relación de reflujo de la segunda columna de destilación se controla a no menos de 0.32 (de aquí en adelante, también se puede mencionar como un "segundo método para producir ácido acético").

35
40
45
50
55

Una concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2.0 ppm en masa.

Una concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 3.0 ppm en masa.

60

Una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 35.

5 Una concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 15 ppm en masa.

Una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0.

10 En el primer y segundo métodos para producir ácido acético, el sistema catalizador puede además contener yoduro iónico.

15 El primer y segundo métodos para producir ácido acético pueden además comprender un paso de eliminación y separación de acetaldehído de destilar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior, para separar y eliminar el acetaldehído. En este caso, por lo menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica se puede reciclar al recipiente de reacción.

20 Para una condición de operación de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo en la primera columna de destilación, la relación de reflujo de la fase acuosa puede ser no menor que 2; cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo, la relación de reflujo de la fase orgánica puede ser no menor que 1; y cuando tanto la fase acuosa como la orgánica se someten a reflujo, la relación de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica puede ser no menor que 1,5.

25 Una presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción es, por ejemplo, no menor que 0,01 MPa (presión absoluta).

Una concentración del acetaldehído en un líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción es, por ejemplo, no mayor que 500 ppm en masa.

30 La concentración del 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 3.0 ppm en masa.

Una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 35.

35 Una concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 15 ppm en masa.

40 Una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0.

Efectos ventajosos de la invención

45 De acuerdo con la presente invención, la concentración del crotonaldehído en una corriente de ácido acético (primer corriente de ácido acético) obtenida en una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se controla a no más que un valor específico, o la relación de reflujo de una columna de deshidratación se controla a no menos que un valor específico, que puede producir industrial y eficientemente ácido acético de alta calidad con un buen valor de prueba de permanganato de potasio (también se menciona como un "tiempo de permanganato" o un "tiempo de camaleón") sin proporcionar equipo de eliminación de acetaldehído a gran escala y equipo de ozonación.

50 Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 es un diagrama de flujo de la producción de ácido acético que muestra una modalidad de la presente invención.

55 [Figura 2] La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo de un sistema de eliminación y separación del acetaldehído.

[Figura 3] La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que muestra otro ejemplo de un sistema de eliminación y separación del acetaldehído.

[Figura 4] La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de eliminación y separación del acetaldehído.

60 [Figura 5] La figura 5 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de

eliminación y separación del acetaldehído.

Descripción de las realizaciones

5 Un primer método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención comprende; un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo, así como ácido acético, acetato de metilo y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético; un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador; 10 un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído, y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético, y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica; y un primer paso de reciclado de la corriente superior de reciclar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior al recipiente de reacción, en donde la concentración del crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2,2 ppm en masa.

Un segundo método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención comprende: un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en presencia de un sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y un yoduro de metilo, así como un ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético; un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador; un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación (columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior) en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído, y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético, y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica; un paso de deshidratación para separar la primera corriente de ácido acético por una segunda columna de destilación (columna de deshidratación) en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético; y un paso de reciclado de la corriente superior de reciclar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior, y/o una porción de la segunda corriente superior al recipiente de reacción, en donde (1) una concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más que 2,2 ppm en masa, y/o (2) una relación de reflujo de la segunda columna de destilación (columna de deshidratación) se controla a no menos de 0,32. En el primer y segundo métodos para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención (de aquí en adelante, éstos se pueden denominar de forma colectiva un "método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención"), el sistema catalizador puede además contener yoduro iónico.

El método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención puede además comprender un paso de eliminación y separación de acetaldehído de destilar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica para separar y eliminar acetaldehído. En este caso, por lo menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica se puede reciclar al recipiente de reacción.

Al controlar la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético obtenida en el paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior a una concentración baja de no más de 2,2 ppm en masa, una concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético obtenida al separar y eliminar agua en el paso de deshidratación se puede disminuir a, por ejemplo, no más de 2,0 ppm en masa, y un valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético se puede incrementar. Por lo tanto, el equipo de eliminación del acetaldehído y el equipo de ozonación que se han utilizado convencionalmente para una mejora en el valor de prueba del permanganato de potasio se puede hacer a pequeña escala o se puede omitir. Ya que el ácido acético con un valor de prueba de permanganato de potasio alto se puede obtener a través de solo la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y la columna de deshidratación, una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más alto posterior y una columna del producto (columna de acabado) se pueden hacer a pequeña escala o se pueden omitir. La concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, preferiblemente, no mayor que 2,0 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,8 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 1,5 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 1,2 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 1,0 ppm en masa, o no mayor que 0,8 ppm en masa, entre otras, no mayor que 0,5 ppm en masa). Cuando la relación de reflujo de la segunda columna de destilación (columna de deshidratación) se controla a no menos que 0,32, la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético puede ser, por ejemplo, no mayor que 5 ppm en masa (particularmente, no mayor que 2,5 ppm en masa), y

está preferiblemente dentro de las escalas arriba mencionadas.

5 Los ejemplos de un método para disminuir la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético incluyen incrementar la presión parcial de hidrógeno del recipiente de reacción. Ya que el crotonaldehído se hidrogena al incrementar la presión parcial de hidrógeno del recipiente de reacción, y una concentración de crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción (fase líquida de la mezcla de reacción; medio de reacción) disminuye, una concentración de crotonaldehído en una mezcla de carga de la primera columna de destilación también disminuye. Por lo tanto, la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético obtenida por la eliminación del componente con punto de ebullición inferior en la primera columna de destilación también disminuye. La presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción es, por ejemplo, no menor que 0,01 MPa (presión absoluta), preferiblemente no menor que 0,015 MPa (presión absoluta), más preferiblemente no menor que 0,02 MPa (presión absoluta), además preferiblemente no menor que 0,04 MPa (presión absoluta), particularmente de manera preferida no menor que 0,06 MPa (presión absoluta) [por ejemplo, no menor que 0,07 MPa (presión absoluta)]. El límite superior de la presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción es, por ejemplo, 0,5 MPa (presión absoluta) [particularmente 0,2 MPa (presión absoluta)].

20 Otros ejemplos del método para disminuir la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético incluyen incrementar la relación de reflujo en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior. Ya que el crotonaldehído (punto de ebullición: 104 °C) tiene un punto de ebullición inferior al del ácido acético (punto de ebullición: 117 °C), el crotonaldehído se concentra más en la parte superior de la columna de una columna de destilación al incrementar la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior. De este modo, disminuye la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético obtenida como una corriente lateral o corriente inferior. Cuando el condensado (fase acuosa y/o fase orgánica) de la primera corriente superior en donde el crotonaldehído se concentra al incrementar la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se recicla al recipiente de reacción, el crotonaldehído reacciona con acetaldehído en el recipiente de reacción, para producir 2-etil crotonaldehído. El crotonaldehído reacciona con hidrógeno en el recipiente de reacción, para producir butanol, y el butanol reacciona con ácido acético para volverse acetato de butilo. 2-etil crotonaldehído tiene una influencia más chica en el valor de prueba del permanganato de potasio que la del crotonaldehído, y el acetato de butilo no tiene una influencia en el valor de prueba del permanganato de potasio en absoluto. Por lo tanto, la calidad del ácido acético tiende a mejorar más. Ya que el 2-etil crotonaldehído y el acetato de butilo respectivamente tienen puntos de ebullición de 137 °C y 126 °C que son más altos que el punto de ebullición (117 °C) del ácido acético, 2-etil crotonaldehído y acetato de butilo son aptos para concentrarse en un corte lateral por debajo de una posición de alimentación de la mezcla de carga a la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, y una fracción inferior al incrementar la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior.

40 Cuando solo la fase acuosa del condensado de la primera corriente superior se somete a reflujo a la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, la relación de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) para la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior es, por ejemplo, no menor que 2, preferiblemente no menor que 3, más preferiblemente no menor que 4, además preferiblemente no menor que 8, particularmente de manera preferida no menor que 10. Cuando solo la fase orgánica del condensado de la primera corriente superior se somete a reflujo en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, la relación de reflujo de la fase orgánica (cantidad de la fase orgánica sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase orgánica) es, por ejemplo, no menor que 1, preferiblemente no menor que 1,5, más preferiblemente no menor que 2, además preferiblemente no menor que 4, particularmente de manera preferida no menor que 5. Además, cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica del condensado de la primera corriente superior se someten a reflujo en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, la relación de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica (cantidad total de la fase acuosa y la fase orgánica sometidas a reflujo/cantidad total del destilado de la fase acuosa y la fase orgánica) es, por ejemplo, no menor que 1,5, preferiblemente no menor que 2,3, más preferiblemente no menor que 3, además preferiblemente no menor que 6, y particularmente de manera preferida no menor que 7,5. Cuando la fase acuosa se somete a reflujo en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, la relación de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) es preferiblemente no menor que 2, más preferiblemente no menor que 3, además preferiblemente no menor que 5, particularmente de manera preferida no menor que 8 especialmente no menor que 12. Cuando la relación de reflujo de la columna de deshidratación se controla a no menos de 0,32 como se describió arriba, la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior puede ser, por ejemplo, no menor que 0,5 independientemente de que cualquier fase superior y una fase inferior se sometan a reflujo. En cualquier caso, el límite superior de la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior puede ser, por ejemplo, 3000 (particularmente 1000) o 100 (particularmente 30).

Incluso otros ejemplos del método para disminuir la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético incluyen disminuir la concentración de acetaldehído que está presente en el líquido de la mezcla de reacción (medio de reacción) del recipiente de reacción. Ya que la producción del crotonaldehído provocada por la condensación del aldol del acetaldehído se suprime al disminuir la concentración de acetaldehído en el líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción, la concentración de crotonaldehído en la mezcla de carga de la primera columna de destilación disminuye. Por lo tanto, la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético obtenida por la eliminación del componente con punto de ebullición inferior en la primera columna de destilación también disminuye. La concentración de acetaldehído en el líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción es, por ejemplo, no mayor que 500 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 450 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 400 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 350 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 300 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 250 ppm en masa). La concentración de acetaldehído en el líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción puede disminuir al incrementar una presión parcial de CO en el recipiente de reacción o incrementar la concentración de aceto de metilo en el líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción, por ejemplo. La concentración de acetaldehído en el líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción puede disminuir al incrementar el porcentaje de un condensado (fase acuosa y/o fase orgánica) de un primer líquido superior obtenido en la primera columna de destilación, que se alimenta al paso de eliminación y separación del acetaldehído, y disminuir el porcentaje del condensado reciclado al recipiente de reacción.

Por otro lado, cuando la relación de reflujo de la columna de deshidratación se controla a no menos que 0,32, el crotonaldehído que fluye en la columna de deshidratación se puede concentrar a una parte superior de la columna ya que el crotonaldehído tiene un punto de ebullición inferior al ácido acético como se describió arriba, que puede disminuir de manera notable la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético obtenida como la corriente lateral o la corriente inferior. Cuando la segunda corriente superior de la parte superior de la columna de deshidratación en donde el crotonaldehído se concentra se recicla al recipiente de reacción, el crotonaldehído se transforma en 2-etil crotonaldehído menos dañino y acetato de butilo inofensivo como se describió arriba, que mejora más la calidad del ácido acético.

La relación de reflujo de la columna de deshidratación es preferiblemente no menor que 0,35, más preferiblemente no menor que 0,4, además preferiblemente no menor que 1, particularmente de manera preferida no menor que 2. Cuando la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más que 2,2 ppm en masa, la relación de reflujo de la columna de deshidratación puede ser, por ejemplo, no menor que 0,2 (particularmente, no menor que 0,3). El límite superior de la relación de reflujo de la columna de deshidratación es, por ejemplo, 3000 (particularmente, 1000), y puede ser 100 o en el orden de 10.

En la presente invención, una concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 3,0 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 2,0 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,0 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 0,8 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 0,5 ppm en masa).

Una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 35, preferiblemente no mayor que 25, más preferiblemente no mayor que 20, además preferiblemente no mayor que 15.

Una concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 15 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 12 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 10 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 8 ppm en masa.

Una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0, preferiblemente no mayor que 1,5, más preferiblemente no mayor que 1,0, además preferiblemente no mayor que 0,6.

En la presente invención, la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 1,8 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,5 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 1,2 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 0,7 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 0,5 ppm en masa).

La concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 3,0 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 2,0 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,0 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 0,8 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 0,5 ppm en masa).

Una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 35, preferiblemente no mayor que 25, más preferiblemente no mayor que 20, además preferiblemente no mayor que 15.

5 La concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 15 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 12 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 10 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 8 ppm en masa.

10 Una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0, preferiblemente no mayor que 1,5, más preferiblemente no mayor que 1,0, además preferiblemente no mayor que 0,6.

15 En lo siguiente, se describirá una modalidad de la presente invención. La figura 1 es un ejemplo de un diagrama de flujo de la producción de ácido acético (proceso de carbonilación de un método de metanol) que muestra una modalidad de la presente invención. Un aparato para la producción de ácido acético relacionado con este flujo de producción de ácido acético tiene un recipiente de reacción 1, un evaporador 2, una columna de destilación 3, un decantador 4, una columna de destilación 5, una columna de destilación 6, una columna de resina de intercambio de iones 7, un sistema de depuración 8, un sistema de eliminación y separación de acetaldehído 9, condensadores 1a, 2a, 3a, 5a, y 6a, un intercambiador de calor 2b, recalentadores 3b, 5b, y 6b, líneas 11 a 56, y una bomba 57 y se configura para ser capaz de producir de manera continua ácido acético. En el método para producir ácido acético de acuerdo con la presente modalidad, un paso de reacción, un paso de evaporación (paso de destello), un primer paso de destilación, un segundo paso de destilación, un tercer paso de destilación, y un paso de eliminación por adsorción se realizan en el recipiente de reacción 1, el evaporador 2, la columna de destilación 3, la columna de destilación 5, la columna de destilación 6, y la columna de resina de intercambio de iones 7, respectivamente. El primer paso de destilación también se menciona como un paso de eliminación de componentes con punto de ebullición inferior, el segundo paso de destilación también se menciona como un paso de deshidratación y el tercer paso de destilación también se menciona como un paso de eliminación de componentes con punto de ebullición más alto. En la presente invención, los pasos no se limitan a los descritos arriba y pueden excluir, por ejemplo, equipo de la columna de destilación 6, la columna de resina de intercambio de iones 7, el sistema de eliminación y separación de acetaldehído 9 (columna de eliminación de acetaldehído, etc.). Como se menciona posteriormente, una columna del producto se puede colocar corriente abajo de la columna de resina de intercambio de iones 7.

35 El recipiente de reacción 1 es una unidad para realizar el paso de reacción. Este paso de reacción es un paso para producir de manera continua ácido acético a través de una reacción (reacción de carbonilación con metanol) representada por la fórmula química (1) que se presenta a continuación. En un estado de operación constante del aparato de producción de ácido acético, por ejemplo, una mezcla de reacción bajo agitación con un agitador está presente en el recipiente de reacción 1. La mezcla de reacción contiene metanol y monóxido de carbono que son materias primas, un catalizador de metal, un co-catalizador, agua, un ácido acético dirigido a producción, y varios productos secundarios y una fase líquida y una fase gaseosa están en equilibrio.



45 Las materias primas en la mezcla de reacción son metanol es un estado líquido y monóxido de carbono en un estado gaseoso. El metanol se alimenta de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada al recipiente de reacción 1 desde un depósito de metanol (no se muestra) a través de la línea 11.

50 El monóxido de carbono se alimenta de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada al recipiente de reacción 1 desde un depósito de monóxido de carbono (no se muestra) a través de la línea 12. No se requiere necesariamente que el monóxido de carbono sea monóxido de carbono puro y puede contener, por ejemplo, otros gases tales como nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, y oxígeno, en una pequeña cantidad (por ejemplo, no mayor que 5 % en masa, preferiblemente no mayor que 1 % en masa).

55 El catalizador de metal en la mezcla de reacción promueve la reacción de carbonilación de metanol, y, por ejemplo, un catalizador de rodio o un catalizador de iridio se pueden utilizar. Por ejemplo, un complejo de rodio representado por la fórmula química $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ se puede utilizar como el catalizador de rodio. Por ejemplo, un complejo de iridio representado por la fórmula química $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ se puede utilizar como el catalizador de iridio. Un catalizador del complejo de metal se prefiere como el catalizador de metal. La concentración (en términos del metal) del catalizador en la mezcla de reacción es, por ejemplo, 100 a 10000 ppm en masa, preferiblemente 200 a 5000 ppm en masa, además preferiblemente 400 a 2000 ppm en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción.

- El co-catalizador es un yoduro para ayudar a la acción del catalizador mencionada arriba, y, por ejemplo, yoduro de metilo o yoduro iónico se utiliza. El yoduro de metilo puede exhibir el efecto de promover el efecto catalítico del catalizador mencionado arriba. La concentración del yoduro de metilo, es, por ejemplo, 1 a 20 % en masa con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. El yoduro iónico es un yoduro que genera iones de yoduro en una solución de reacción (particularmente, un yoduro de metal iónico) y puede exhibir el efecto de estabilizar el catalizador mencionado arriba y el efecto de suprimir la reacción secundaria. Ejemplos del yoduro iónico incluyen yoduros de metal alcalino, tal como yoduro de litio, yoduro de sodio, y yoduro de potasio. La concentración del yoduro iónico en la mezcla de reacción es, por ejemplo, 1 a 25 % en masa, preferiblemente 5 a 20 % en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. Cuando un catalizador de iridio, y similar se utilizan, por ejemplo, un compuesto de rutenio y un compuesto de osmio también se pueden utilizar como un co-catalizador. La cantidad utilizada total del compuesto es, por ejemplo, 0,1 a 30 moles (en términos del metal), preferiblemente 0,5 a 15 moles (en términos del metal) con respecto a 1 mol de iridio (en términos del metal).
- El agua en la mezcla de reacción es un componente necesario para generar ácido acético en el mecanismo de reacción de la reacción de carbonilación de metanol, y también es un componente necesario para solubilizar un componente soluble en agua en el sistema de reacción. La concentración de agua en la mezcla de reacción, es, por ejemplo, 0,1 a 15 % en masa, preferiblemente 0,8 a 10 % en masa, además preferiblemente 1 a 6 % en masa, particularmente de manera preferida 1,5 a 4 % en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. La concentración de agua es preferiblemente no mayor que 15 % en masa para continuar una producción eficiente de ácido acético al reducir la energía que se requiere para la eliminación de agua en el curso de la purificación del ácido acético. Con el fin de controlar la concentración de agua, el agua se puede alimentar de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada al recipiente de reacción 1.
- El ácido acético en la mezcla de reacción incluye ácido acético alimentado por adelantado en el recipiente de reacción 1 antes de la operación del aparato de producción de ácido acético, y el ácido acético generado como un producto principal de la reacción de carbonilación de metanol. Dicho ácido acético puede funcionar como un solvente en el sistema de reacción. La concentración del ácido acético en la mezcla de reacción es, por ejemplo, 50 a 90 % en masa, preferiblemente 60 a 80 % en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción.
- Ejemplos de los productos secundarios principales contenidos en la mezcla de reacción incluyen acetato de metilo. Este acetato de metilo puede ser generado a través de la reacción entre ácido acético y metanol. La concentración del acetato de metilo en la mezcla de reacción es, por ejemplo, 0,1 a 30 % en masa, preferiblemente 1 a 10 % en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción. Otro ejemplo de los productos secundarios contenidos en la mezcla de reacción incluye yoduro de hidrógeno. El yoduro de hidrógeno se genera inevitablemente bajo el mecanismo de reacción de la reacción de carbonilación de metanol en el caso en donde se utiliza el catalizador o el co-catalizador como se mencionó arriba. La concentración del yoduro de hidrógeno en la mezcla de reacción es, por ejemplo, 0,01 a 2 % en masa, con respecto a toda la fase líquida de la mezcla de reacción.
- Otros ejemplos de los productos secundarios incluyen hidrógeno, metano, dióxido de carbono, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, dimetil éter, alcanos, ácido fórmico, y ácido propiónico, y yoduros de alquilo tales como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo y yoduro de decilo.
- La concentración de acetaldehído en el líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, no mayor que 500 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 450 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 400 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 350 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 300 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 250 ppm en masa). El límite inferior de la concentración de acetaldehído en el líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, 1 ppm en masa (o 10 ppm en masa).
- La concentración de crotonaldehído en el líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, no mayor que 5 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 3 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 2 ppm en masa. El límite inferior de la concentración del crotonaldehído en el líquido de la mezcla de reacción es 0 ppm y puede ser, por ejemplo, 0,1 ppm en masa (o 0,2 ppm en masa). La concentración de 2-etil crotonaldehído en el líquido de la mezcla de reacción es, por ejemplo, no mayor que 5 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 3 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 2 ppm en masa. El límite inferior de la concentración del 2-etil crotonaldehído en el líquido de la mezcla de reacción es 0 ppm y puede ser, por ejemplo, 0,1 ppm en masa, o 0,2 ppm en masa.
- Con el fin de lograr el objetivo de incrementar el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto, como se describió arriba en la presente invención, la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético extraída de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se controla a no más de un valor específico, o la relación de reflujo de la columna de deshidratación se controla a no menos de

un valor específico. Con el fin de disminuir la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético, por ejemplo, la presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción se incrementa, o la relación de reflujo en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior incrementa. Cuando la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior o columna de deshidratación se incrementa, el crotonaldehído se concentra en la parte superior de la columna de cada columna de destilación. Cuando el crotonaldehído concentrado se recicla al recipiente de reacción, el crotonaldehído se hidrogena para volverse alcohol butílico. Además, el alcohol butílico reacciona con ácido acético, para convertirse en acetato de butilo, que es inofensivo para una prueba de permanganato de potasio. Cuando la presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción incrementa, el crotonaldehído en el recipiente de reacción es apto para ser hidrogenado y se convierte en acetato de butilo inofensivo a través del alcohol butílico como en lo anterior. Por lo tanto, en la presente invención, la concentración de acetato de butilo en el líquido de la mezcla de reacción tiende a incrementarse. Sin embargo, el incremento en la concentración de acetato de butilo puede provocar una disminución en la pureza del ácido acético del producto. Por esta razón, la concentración de acetato de butilo en el líquido de la mezcla de reacción se controla preferiblemente, por ejemplo, de 0,1 a 15 ppm en masa (particularmente, 1 a 12 ppm en masa, especialmente, 2 a 9 ppm en masa).

También, la mezcla de reacción puede contener un metal, tal como hierro, níquel, cromo, manganeso, o molibdeno, generado por la corrosión del aparato [metal corroído (también mencionado como metal de corrosión)], y otros metales tal como cobalto, zinc, y cobre. El metal corroído y otros metales también se mencionan colectivamente como "metal corroído, etc."

En el recipiente de reacción 1 en donde la mezcla de reacción como se describió arriba está presente, la temperatura de reacción se ajusta, por ejemplo, de 150 a 250 °C. La presión de reacción como la presión total se ajusta, por ejemplo, de 2,0 a 3,5 MPa (presión absoluta), y la presión parcial del monóxido de carbono se ajusta, por ejemplo, de 0,4 a 1,8 MPa (presión absoluta), preferiblemente 0,6 a 1,6 MPa (presión absoluta), más preferiblemente 0,9 a 1,4 MPa (presión absoluta).

El vapor de una porción de fase gaseosa en el recipiente de reacción 1 durante la operación del aparato contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, ácido fórmico, y ácido propiónico. El hidrógeno está contenido en monóxido de carbono utilizado como una materia prima y se produce también en una reacción de desplazamiento ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) que ocurre en el recipiente de reacción 1. Una presión parcial del hidrógeno en el recipiente de reacción 1 es, por ejemplo, no menor que 0,01 MPa (presión absoluta), preferiblemente no menor que 0,015 MPa (presión absoluta), más preferiblemente no menor que 0,02 MPa (presión absoluta), además preferiblemente no menor que 0,04 MPa (presión absoluta), particularmente de manera preferida no menor que 0,06 MPa (presión absoluta) [por ejemplo, no menor que 0,07 MPa (presión absoluta)]. El límite superior de la presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción es, por ejemplo, 0,5 MPa (presión absoluta) [particularmente 0,2 MPa (presión absoluta)]. Un incremento excesivo en la presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción provoca un incremento en la cantidad del acetaldehído producido y un incremento en el crotonaldehído debido a la condensación del aldol. En contraste, una disminución excesiva en la presión parcial del hidrógeno apenas provoca una reacción del crotonaldehído \rightarrow butanol. El vapor de una porción de la fase gaseosa en el recipiente de reacción 1 se puede retirar del recipiente de reacción 1 a través de la línea 13. La presión interna del recipiente de reacción 1 se puede controlar por el ajuste de la cantidad de extracción de vapor, y, por ejemplo, la presión interna del recipiente de reacción 1 se mantiene constante. El vapor extraído del recipiente de reacción 1 se introduce al condensador 1a.

El condensador 1a separa el vapor del recipiente de reacción 1 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, ácido fórmico, y ácido propiónico y se introduce al recipiente de reacción 1 desde el condensador 1a a través de la línea 14 y se recicla. La porción gaseosa contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 1a a través de la línea 15. En el sistema de depuración 8, los componentes útiles (por ejemplo, yoduro de metilo, agua, acetato de metilo y ácido acético) se separan y se recuperan de la porción gaseosa del condensador 1a. En esta separación y recuperación, un método húmedo que se realiza utilizando un líquido de absorción para capturar los componentes útiles en la porción gaseosa se utiliza en la presente modalidad. Un solvente de absorción que contiene por lo menos un ácido acético y/o metanol se prefiere como el líquido de absorción. El líquido de absorción puede contener acetato de metilo. Por ejemplo, una porción del condensado de un vapor de la columna de destilación 6 que se menciona posteriormente se puede utilizar como el líquido de absorción. En la separación y recuperación, un método de adsorción por oscilación de presión se puede utilizar. Los componentes útiles separados y recuperados (por ejemplo, yoduro de metilo) se introducen al recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de la línea de reciclado 48 y se reciclan. Un gas después de la captura de

- los componentes útiles se desecha a través de la línea 49. El gas descargado de la línea 49 se puede utilizar como una fuente de CO para introducirse a la parte inferior del evaporador 2 que se menciona posteriormente o las líneas de reciclado de la corriente de líquido residual 18 y 19. En cuanto al tratamiento en el sistema de depuración 8 y reciclado posterior al recipiente de reacción 1 y desecho, lo mismo ocurre con las porciones gaseosas descritas posteriormente que se alimentan al sistema de depuración 8 de otros condensadores. Para el método de producción de la presente invención, se prefiere tener un paso de depuración de separar gas de escape del procedimiento en una corriente rica en monóxido de carbono y una corriente rica en ácido acético por tratamiento por absorción con un solvente de absorción que contiene por lo menos ácido acético.
- 5 En el recipiente de reacción 1 durante la operación del aparato, como se mencionó arriba, el ácido acético se produce de manera continua. La mezcla de reacción que contiene dicho ácido acético se retira de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada del recipiente de reacción 1 y se introduce al siguiente evaporador 2 a través de la línea 16.
- 10 El evaporador 2 es una unidad para realizar el paso de evaporación (paso de destello). Este paso de evaporación es un paso para separar la mezcla de reacción de manera continua introducida al evaporador 2 a través de la línea 16 (línea de alimentación de la mezcla de reacción), en una corriente de vapor (fase volátil) y una corriente de líquido residual (fase volátil baja) por evaporación parcial. La evaporación puede ser causada al reducir la presión sin calentar la mezcla de reacción o la evaporación puede ser causada al reducir la presión mientras calienta la mezcla de reacción. En el paso de evaporación, la temperatura de la corriente de vapor es, por ejemplo, 100 a 260 °C y preferiblemente 120 a 200 °C, y la temperatura de la corriente de líquido residual es, por ejemplo, 80 a 200 °C, preferiblemente 100 a 180 °C. La presión interna del evaporador, es, por ejemplo, 50 a 1000 kPa (presión absoluta). La relación entre la corriente de vapor y la corriente de líquido residual que se va a separar en el paso de evaporación es, por ejemplo, 10/90 a 50/50 (corriente de vapor/corriente de líquido residual) en términos de relación en masa.
- 15 El vapor generado en este paso contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico, ácido propiónico y yoduros de alquilo tales como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo y yoduro de decilo, y similares, y se retira de manera continua a la línea 17 (línea de descarga de la corriente de vapor) del evaporador 2. Una porción de la corriente de vapor extraída del evaporador 2 se introduce de manera continua al condensador 2a, y otra porción de la corriente de vapor se introduce de manera continua a la siguiente columna de destilación 3 a través de la línea 21. La concentración de ácido acético de la corriente de vapor es, por ejemplo, 50 a 85 % en masa, preferiblemente 55 a 75 % en masa. La concentración de yoduro de metilo es, por ejemplo, 2 a 50 % en masa, (preferiblemente 5 a 30 % en masa). La concentración de agua es, por ejemplo, 0,2 a 20 % en masa (preferiblemente 1 a 15 % en masa). La concentración del acetato de metilo es, por ejemplo, 0,2 a 50 % en masa (preferiblemente 2 a 30 % en masa). La concentración de crotonaldehído de la corriente de vapor es, por ejemplo, 0 a 5 ppm en peso, preferiblemente 0,1 a 3 ppm en masa, además preferiblemente 0,2 a 2 ppm en masa. La concentración de 2-etil crotonaldehído de la corriente de vapor es, por ejemplo, 0 a 3 ppm en peso, preferiblemente 0,02 a 2 ppm en masa, además preferiblemente 0,03 a 0,8 ppm en masa. La concentración de acetato de butilo de la corriente de vapor es, por ejemplo, 0,1 a 13 ppm en peso, preferiblemente 0,2 a 12 ppm en masa, además preferiblemente 0,3 a 9 ppm en masa.
- 20 La corriente de líquido residual generada en este paso contiene, por ejemplo, el catalizador y el co-catalizador (yoduro de metilo, yoduro de litio, etc.) contenido en la mezcla de reacción y agua, acetato de metilo, ácido acético, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico, ácido propiónico que queda sin volatilizarse en este paso y se introduce de manera continua al intercambiador de calor 2b del evaporador 2 a través de la línea 18 utilizando la bomba 57. El intercambiador de calor 2b enfría la corriente del líquido residual del evaporador 2. La corriente de líquido residual enfriada se introduce de manera continua al recipiente de reacción 1 desde el intercambiador de calor 2b a través de la línea 19 y se recicla. La línea 18 y la línea 19 se mencionan de manera colectiva como las líneas de reciclado de la corriente de líquido residual. La concentración de ácido acético de la corriente de líquido residual es, por ejemplo, 55 a 90% en masa, preferiblemente 60 a 85% en masa.
- 25 El condensador 2a separa la corriente de vapor del evaporador 2 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico, y ácido propiónico y se introduce al recipiente de reacción 1 desde el condensador 2a a través de las líneas 22 y 23 y se recicla. La porción gaseosa contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 2a a través de las líneas 20 y 15. Ya que la reacción para producir ácido acético en el paso de reacción que se mencionó arriba es una reacción exotérmica, una porción del calor
- 30
35
40
45
50
55
60

5 acumulado en la mezcla de reacción se transfiere al vapor generado desde la mezcla de reacción en el paso de evaporación (paso de destello). La porción del condensado generada por el enfriamiento de este vapor en el condensador 2a se recicla al recipiente de reacción 1. Específicamente, en este aparato de producción del ácido acético, el calor generado a través de la reacción de carbonilación de metanol se elimina de manera eficiente en el condensador 2a.

10 La columna de destilación 3 es una unidad para realizar el primer paso de destilación y sirve como la columna de eliminación de componentes con punto de ebullición inferior en la presente modalidad. El primer paso de destilación es el paso para someter la corriente de vapor introducida de manera continua a la columna de destilación 3 para tratamiento de destilación para separar o eliminar los componentes con punto de ebullición inferior. Más específicamente, en el primer paso de destilación, la corriente de vapor se separa por destilación en una corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído, y una corriente de ácido acético rica en ácido acético. La columna de destilación 3 consiste en, por ejemplo, una columna de destilación, tal como una columna de platos o una columna empacada. En el caso de adoptar una columna de placa como la columna de destilación 3, el número teórico de las placas de la misma es, por ejemplo, 5 a 50.

20 En el interior de la columna de destilación 3, la presión superior de la columna se ajusta, por ejemplo, de 80 a 160 kPa (presión manométrica), y la presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y se ajusta, por ejemplo, de 85 a 180 kPa (presión manométrica). En el interior de la columna de destilación 3, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura menor al punto de ebullición del ácido acético en la presión superior de la columna fijada y se ajusta de 90 a 130 °C, y la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, una temperatura de no menos del punto de ebullición del ácido acético en la presión inferior de la columna fijada y se ajusta de 120 a 165 °C (preferiblemente 125 a 160 °C).

25 La corriente de vapor del evaporador 2 se introduce de manera continua a la columna de destilación 3 a través de la línea 21. Desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 3, un vapor como la corriente superior se retira de manera continua a la línea 24. Desde la parte inferior de la columna de la columna de destilación 3, una fracción inferior se retira de manera continua a la línea 25. 3b indica un recalentador. Desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna de la columna de destilación 3, la corriente de ácido acético (primera corriente de ácido acético; líquido) como una corriente lateral se retira de manera continua a través de la línea 27.

35 La extracción del vapor desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 3 contiene una cantidad más grande de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (componentes con punto de ebullición más bajo) que el del ácido acético en comparación con la fracción inferior y la corriente lateral de la columna de destilación 3 y contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico. Este vapor también contiene ácido acético. Dicho vapor se introduce de manera continua al condensador 3a a través de la línea 24.

40 El condensador 3a separa el vapor de la columna de destilación 3 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico y se introduce de manera continua al decantador 4 desde el condensador 3a a través de la línea 28. La porción del condensado introducida al decantador 4 se separa en una fase acuosa (fase superior) y una fase orgánica (fase de yoduro de metilo; fase inferior). La fase acuosa contiene agua y, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico. La fase orgánica contiene, por ejemplo, yoduro de metilo y, por ejemplo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico y similares. En la modalidad de la presente, una porción de la fase acuosa se somete a reflujo en la columna de destilación 3 a través de la línea 29, y otra porción de la fase acuosa se introduce al sistema de eliminación y separación del acetaldehído 9 a través de las líneas 29, 30, y 51. El acetaldehído se separa y elimina del sistema de la línea 53. Un líquido residual después de la separación y eliminación del acetaldehído se recicla al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 52 y 23. Incluso otra porción de la fase acuosa se puede reciclar al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 29, 30, y 23 sin pasar a través del sistema de eliminación y separación del acetaldehído 9. La fase orgánica se introduce en el recipiente de reacción 1 a través de las líneas 31 y 23 y se recicla. Una porción de la fase orgánica se puede introducir en el sistema de eliminación y separación del acetaldehído 9 a través de las líneas 31 y 50 según sea necesario. Además de, o en lugar del reflujo de la fase acuosa a la columna de destilación 3, la fase orgánica se puede someter a reflujo en la columna de destilación 3.

60 La relación de reflujo de la columna de destilación 3 se describirá posteriormente. Cuando solo la fase acuosa de una porción del condensado de una corriente superior (primera corriente superior) se somete a reflujo en la columna de

destilación 3, es deseable que la relación de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) sea, por ejemplo, no menor que 2, preferiblemente no menor que 3, más preferiblemente no menor que 4, además preferiblemente no menor que 8, particularmente de manera preferida no menor que 10. Cuando solo la fase orgánica de la porción del condensado de la corriente superior se somete a reflujo en la columna de destilación 3, es deseable que la relación de reflujo de la fase orgánica (cantidad de la fase orgánica sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase orgánica) sea, por ejemplo, no menor que 1, preferiblemente no menor que 1.5, más preferiblemente no menor que 2, además preferiblemente no menor que 4, particularmente de manera preferida no menor que 5. Además, cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica de la porción del condensado de la corriente superior se someten a reflujo en la columna de destilación 3, es deseable que la relación de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica (cantidad total de la fase acuosa y la fase orgánica sometidas a reflujo/cantidad total del destilado de la fase acuosa y la fase orgánica) sea, por ejemplo, no menor que 1,5, preferiblemente no menor que 2,3, más preferiblemente no menor que 3, además preferiblemente no menor que 6, particularmente de manera preferida no menor que 7,5. Cuando la fase acuosa se somete a reflujo en la columna de destilación 3, la relación de reflujo de la fase acuosa (cantidad de la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad del destilado de la fase acuosa) es preferiblemente no menor que 2, más preferiblemente no menor que 3, además preferiblemente no menor que 5, particularmente de manera preferida no menor que 8 especialmente no menor que 12. Cuando la relación de reflujo de una columna de destilación 5 que se va a describir posteriormente se controla a no menos de 0,32, la relación de reflujo de la columna de destilación 3 puede ser, por ejemplo, no menor que 0.5 independientemente de que cualquiera de una fase superior y una fase inferior se someta a reflujo. En cualquier caso, el límite superior de la relación de reflujo de la columna de destilación 3 puede ser, por ejemplo, 3000 (particularmente 1000) o puede ser 100 (particularmente 30). Ya que el crotonaldehído (punto de ebullición: 104 °C) tiene un punto de ebullición inferior al del ácido acético (punto de ebullición: 117 °C), el crotonaldehído se concentra más a la parte superior de la columna de la columna de destilación 3 al incrementar la relación de reflujo de la columna de destilación 3, que provoca una disminución en la concentración del crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético obtenida como una corriente lateral, por ejemplo. Cuando la porción del condensado (fase acuosa y/o fase orgánica) de la primera corriente superior en donde el crotonaldehído se concentra se recicla al recipiente de reacción 1 al incrementar la relación de reflujo de la columna de destilación 3, el crotonaldehído reacciona con acetaldehído en el recipiente de reacción 1, para producir 2-etil crotonaldehído. El crotonaldehído reacciona con hidrógeno en el recipiente de reacción 1, para producir butanol, y el butanol reacciona con ácido acético para volverse acetato de butilo. 2-etil crotonaldehído tiene una influencia más chica en el valor de prueba del permanganato de potasio que la del crotonaldehído, y el acetato de butilo no tiene una influencia en el valor de prueba del permanganato de potasio en absoluto. Por lo tanto, la calidad del ácido acético tiende a mejorar más. Ya que el 2-etil crotonaldehído y el acetato de butilo respectivamente tienen puntos de ebullición de 137 °C y 126 °C que son más altos que el punto de ebullición (117 °C) del ácido acético, 2-etil crotonaldehído y acetato de butilo son aptos para concentrarse en un corte lateral por debajo de una posición de alimentación de la mezcla de carga a la columna de destilación 3, y una fracción inferior al incrementar la relación de reflujo de la columna de destilación 3.

En el paso de eliminación y separación del acetaldehído utilizando el sistema de eliminación y separación del acetaldehído 9, el acetaldehído contenido en la fase orgánica y/o la fase acuosa se separa y se elimina por un método conocido en la técnica, por ejemplo, destilación, extracción o una combinación de los mismos. El acetaldehído separado se descarga a la parte exterior del aparato a través de la línea 53. Los componentes útiles (por ejemplo, yoduro de metilo) contenidos en la fase orgánica y/o la fase acuosa se reciclan al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 52 y 23 y se reutilizan.

La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo del sistema de eliminación y separación del acetaldehído. De acuerdo con este flujo, en el caso de tratar, por ejemplo, la fase orgánica en el paso de eliminación y separación del acetaldehído, la fase orgánica se alimenta a una columna de destilación (primera columna de eliminación del acetaldehído) 91 a través de una línea 101 y se separa en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 102) y una corriente de líquido residual rica en yoduro de metilo (línea 103). La corriente superior se condensa en un condensador 91a. Una porción del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 91 (línea 104), y la porción restante del condensado se alimenta a una columna de extracción 92 (línea 105). El condensado alimentado a la columna de extracción 92 se somete a tratamiento por extracción con agua introducida desde una línea 109. El extracto obtenido por el tratamiento por extracción se alimenta a una columna de destilación (segunda columna de eliminación de acetaldehído) 93 a través de una línea 107 y se separa por destilación en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 112) y una corriente de líquido residual rica en agua (línea 113). Luego, la corriente superior rica en acetaldehído se condensa en un condensador 93a. Una porción del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 93 (línea 114), y la porción restante del condensado se descarga a la parte exterior del sistema (línea 115). La corriente de líquido residual rica en yoduro de metilo, que es una fracción inferior de la primera columna de eliminación del acetaldehído 91, un residuo de refinado rico en yoduro de metilo (línea 108) obtenido en la columna de extracción 92, y la corriente de líquido residual rica en agua, que es una fracción inferior de la segunda columna de eliminación del acetaldehído 93 se reciclan al

recipiente de reacción 1 a través de las líneas 103, 111, y 113, respectivamente, o se reciclan a un área apropiada del procedimiento y se vuelven a utilizar. Por ejemplo, el residuo de refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna de extracción 92, se puede reciclar a la columna de destilación 91 a través de una línea 110. El líquido de la línea 113 por lo general se descarga a la parte exterior como descarga de agua. Un gas que no se ha condensado en el condensador 91a o 93a (línea 106 o 116) se somete a tratamiento por absorción en el sistema de depuración 8 o se desecha.

De acuerdo con el flujo de la figura 2, en el caso de tratar la fase acuosa en el paso de eliminación y separación del acetaldehído, por ejemplo, la fase acuosa se alimenta a la columna de destilación (primera columna de eliminación de acetaldehído) 91 a través de la línea 101 y se separa por destilación en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 102) y una corriente de líquido residual rica en agua (línea 103). La corriente superior se condensa en el condensador 91a. Una porción del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 91 (línea 104), y la porción restante del condensado se alimenta a la columna de extracción 92 (línea 105). El condensado alimentado a la columna de extracción 92 se somete a tratamiento por extracción con agua introducida desde la línea 109. El extracto obtenido por el tratamiento por extracción se alimenta a una columna de destilación (segunda columna de eliminación de acetaldehído) 93 a través de la línea 107 y se separa por destilación en una corriente superior rica en acetaldehído (línea 112) y una corriente de líquido residual rica en agua (línea 113). Luego, la corriente superior rica en acetaldehído se condensa en el condensador 93a. Una porción del condensado se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 93 (línea 114), y la porción restante del condensado se descarga a la parte exterior del sistema (línea 115). La corriente de líquido residual rica en agua, que es una fracción inferior de la primera columna de eliminación del acetaldehído 91, un residuo de refinado rico en yoduro de metilo (línea 108) obtenido en la columna de extracción 92, y la corriente de líquido residual rica en agua, que es una fracción inferior de la segunda columna de eliminación del acetaldehído 93 se reciclan al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 103, 111, y 113, respectivamente, o se reciclan a un área apropiada del procedimiento y se vuelven a utilizar. Por ejemplo, el residuo de refinado rico en yoduro de metilo, obtenido en la columna de extracción 92, se puede reciclar a la columna de destilación 91 a través de la línea 110. El líquido de la línea 113 por lo general se descarga a la parte exterior como descarga de agua. Un gas que no se ha condensado en el condensador 91a o 93a (línea 106 o 116) se somete a tratamiento por absorción en el sistema de depuración 8 o se desecha.

El acetaldehído derivado de la corriente del procedimiento que contiene por lo menos el agua, el ácido acético (AC), el yoduro de metilo (MeI), y el acetaldehído (AD) también se puede separar y eliminar por el uso de destilación por extracción, además del método descrito arriba. Por ejemplo, la fase orgánica y/o fase acuosa (mezcla de carga) obtenida por la separación de la corriente del procedimiento se alimenta a una columna de destilación (columna de destilación por extracción). Además, un solvente de extracción (por lo general, agua) se introduce a una zona de concentración (por ejemplo, separación de la parte superior de la columna a la posición de alimentación de la mezcla de carga) en donde el yoduro de metilo y acetaldehído en la columna de destilación se concentran. Un líquido (extracto) que cae desde la zona de concentración se retira como una corriente lateral (corriente de corte lateral). Esta corriente lateral se separa en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa se puede destilar para de este modo descargar el acetaldehído a la parte exterior del sistema. En el caso en donde una cantidad relativamente grande del agua está presente en la columna de destilación, el líquido que cae de la zona de concentración se puede retirar como una corriente lateral sin introducir el solvente de extracción a la columna de destilación. Por ejemplo, una unidad (bandeja de chimenea, etc.) que puede recibir el líquido (extracto) que cae de la zona de concentración se coloca en esta columna de destilación de manera un líquido (extracto) recibido por esta unidad se puede retirar como una corriente lateral. La posición de introducción del solvente de extracción es preferiblemente superior a la posición de alimentación de la mezcla de carga, más preferiblemente cerca de la parte superior de la columna. La posición de extracción de la corriente lateral es preferiblemente más baja que la posición de introducción del solvente de extracción y más alta que la posición de alimentación de la mezcla de carga, en la dirección de altura de la columna. De acuerdo con este método, el acetaldehído se puede retirar con una concentración alta de un concentrado de yoduro de metilo y el acetaldehído utilizando un solvente de extracción (por lo general, agua). Además, la región entre el sitio de introducción del solvente de extracción y el sitio de corte lateral se utiliza como una zona de extracción. Por lo tanto, el acetaldehído se puede retirar de manera eficiente con una pequeña cantidad del solvente de extracción. Por lo tanto, por ejemplo, el número de platos en la columna de destilación puede disminuir de manera drástica en comparación con un método para retirar un extracto por destilación por extracción desde el fondo de la columna de destilación (columna de destilación por extracción). Además, la carga de vapor también se puede reducir. Además, la relación del yoduro de metilo a acetaldehído (relación de MeI/AD) en un extracto de agua puede disminuir en comparación con un método para combinar la destilación por eliminación de aldehído de la figura 2 con una extracción de agua utilizando una pequeña cantidad de un solvente de extracción. Por lo tanto, el acetaldehído se puede remover bajo condiciones que pueden suprimir una pérdida de yoduro de metilo a la parte exterior del sistema. La concentración de acetaldehído en la corriente lateral es mucho más alta que la concentración de acetaldehído en la mezcla de carga y la fracción inferior (fracción inferior de la columna). La relación del acetaldehído a yoduro de metilo en la corriente lateral es más grande que la relación de acetaldehído a yoduro de metilo en la mezcla de carga y la fracción

inferior. La fase orgánica (fase de yoduro de metilo) obtenida por la separación de la corriente lateral se puede reciclar a esta columna de destilación. En este caso, la posición de reciclado de la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral es preferiblemente más baja que la posición de extracción de la corriente lateral y preferiblemente más alta que la posición de alimentación de la mezcla de carga, en la dirección de altura de la columna. Un solvente miscible con los componentes (por ejemplo, acetato de metilo) que constituye la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente de procedimiento se puede introducir a esta columna de destilación (columna de destilación por extracción). Ejemplos del solvente miscible incluyen ácido acético y acetato de etilo. La posición de introducción del solvente miscible es preferiblemente más baja que la posición de extracción de la corriente lateral y preferiblemente más alta que la posición de alimentación de la mezcla de carga, en la dirección de altura de la columna. También, la posición de introducción del solvente miscible es preferiblemente inferior a una posición de reciclado en el caso en donde la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recicla a esta columna de destilación. La fase orgánica obtenida por la separación de la corriente lateral se recicla a la columna de destilación, o el solvente miscible se introduce a la columna de destilación, por lo que la concentración del acetato de metilo en la extracción del extracto como la corriente lateral puede disminuir, y la concentración del acetato de metilo en la fase acuosa obtenida por la separación del extracto se puede reducir. Por lo tanto, la contaminación de la fase acuosa con yoduro de metilo se puede suprimir.

El número teórico de platos de la columna de destilación (columna de destilación por extracción) es, por ejemplo, 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, además preferiblemente 3 a 30, particularmente de manera preferida 5 a 20. El acetaldehído se puede separar y eliminar de manera eficiente por un número más chico de platos que 80 a 100 platos en una columna de destilación o una columna de destilación por extracción para uso en la eliminación convencional del acetaldehído. La relación en masa entre la velocidad de flujo del solvente de extracción y la velocidad de flujo de la mezcla de carga (la fase orgánica y/o la fase acuosa obtenida por la separación de la corriente del procedimiento) (anterior/posterior) se puede seleccionar de la escala de 0.0001/100 a 100/100 y por lo general es 0.0001/100 a 20/100, preferiblemente 0.001/100 a 10/100, más preferiblemente 0.01/100 a 8/100, además preferiblemente 0.1/100 a 5/100. La temperatura superior de la columna de la columna de destilación (columna de destilación por extracción) es, por ejemplo, 15 a 120 °C, preferiblemente 20 a 90 °C, más preferiblemente 20 a 80 °C, además preferiblemente 25 a 70 °C. La presión superior de la columna es, en el orden de, por ejemplo, 0,1 a 0,5 MPa en términos de la presión absoluta. Otras condiciones para la columna de destilación (columna de destilación por extracción) pueden ser las mismas como aquéllas para una columna de destilación o una columna de destilación por extracción para uso en la eliminación del acetaldehído convencional.

La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que muestra otro ejemplo del sistema de eliminación y separación del acetaldehído utilizando una destilación por extracción descrita arriba. En este ejemplo, la fase orgánica y/o la fase acuosa (mezcla de carga) obtenidas por la separación de la corriente del procedimiento se alimenta a una parte media (posición entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna) de una columna de destilación 94 a través de una línea de alimentación 201, mientras se introduce agua a la misma desde cerca de la parte superior de la columna a través de una línea 202 de manera que la destilación por extracción se realice en la columna de destilación 94 (columna de destilación por extracción). Una bandeja de chimenea 200 para recibir un líquido (extracto) que cae de una zona de concentración en donde se concentran el yoduro de metilo y acetaldehído en la columna se coloca superior a la posición de alimentación de la mezcla de carga de la columna de destilación 94. En esta destilación por extracción, preferiblemente toda la cantidad, del líquido en la bandeja de la chimenea 200 se retira, se introduce a un decantador 95 a través de una línea 208, y se separa. La fase acuosa (que contiene acetaldehído) en el decantador 95 se introduce a un enfriador 95a a través de una línea 212 y se enfría de manera que el yoduro de metilo disuelto en la fase acuosa se separe en 2 fases en un decantador 96. La fase acuosa en el decantador 96 se alimenta a una columna de destilación 97 (columna de eliminación del acetaldehído) a través de una línea 216 y se destila. El vapor en la parte superior de la columna se conduce a un condensador 97a a través de una línea 217 y se condensa. Una porción del condensado (principalmente, acetaldehído y yoduro de metilo) se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 97, y la porción restante se desecha o se alimenta a una columna de destilación 98 (columna de destilación por extracción) a través de una línea 220. El agua se introduce a la misma desde cerca de la parte superior de la columna de la columna de destilación 98 a través de una línea 222, seguido por destilación por extracción. El vapor en la parte superior de la columna se conduce a un condensador 98a a través de una línea 223 y se condensa. Una porción del condensado (principalmente, yoduro de metilo) se somete a reflujo en la parte superior de la columna, y la porción restante se recicla al sistema de reacción a través de una línea 226, pero se puede descargar desde afuera del sistema.

Preferiblemente toda la cantidad, de la fase orgánica (fase de yoduro de metilo) en el decantador 95 se recicla por debajo de la posición de la bandeja de la chimenea 200 de la columna de destilación 94 a través de las líneas 209 y 210. Una porción de la fase acuosa del decantador 95 y la fase orgánica del decantador 96 se reciclan a la columna de destilación 94 a través de las líneas 213 y 210 y las líneas 214 y 210, respectivamente, pero no se pueden reciclar. Una porción de la fase acuosa del decantador 95 se puede utilizar como un solvente de extracción (agua) en la columna de destilación

94. Una porción de la fase acuosa del decantador 96 se puede reciclar a la columna de destilación 94 a través de la línea 210. En algunos casos (por ejemplo, el caso en donde el acetato de metilo está contenido en la mezcla de carga) un solvente (ácido acético, acetato de etilo, etc.) miscible con los componentes (por ejemplo, acetato de metilo) que constituye la fase orgánica obtenida por la separación de la corriente del procedimiento se puede alimentar a la columna de destilación 94 a través de una línea 215 para de este modo mejorar la eficiencia de la destilación. La posición de alimentación del solvente miscible a la columna de destilación 94 es superior a la posición de alimentación de la mezcla de carga (unión de la línea 201) e inferior a la unión de la línea de reciclado 210. Una fracción inferior de la columna de destilación 94 se recicla al sistema de reacción. Un vapor en la parte superior de la columna de la columna de destilación 94 se conduce a un condensador 94a a través de una línea 203 y se condensa. El condensado se separa en un decantador 99. La fase orgánica se somete a reflujo a la parte superior de la columna de la columna de destilación 94 a través de una línea 206, mientras que la fase acuosa se conduce al decantador 95 a través de una línea 207. Una fracción inferior (el agua es un componente principal) de la columna de destilación 97 y una fracción inferior (el agua que contiene una pequeña cantidad de acetaldehído) de la columna de destilación 98 (columna de destilación por extracción) se descargan a la parte exterior del sistema a través de las líneas 218 y 224, respectivamente, o se reciclan al sistema de reacción. Un gas que no se ha condensado en el condensador 94a, 97a, o 98a (línea 211, 221 o 227) se somete a tratamiento por absorción en el sistema de depuración 8 o se desecha.

La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de eliminación y separación del acetaldehído utilizando una destilación por extracción descrita arriba. En este ejemplo, un condensado de un vapor de la parte superior de la columna de la columna de destilación 94 se conduce a un tanque de retención 100, y toda la cantidad del mismo se somete a reflujo en la parte superior de la columna de la columna de destilación 94 a través de la línea 206. Los otros puntos son los mismos como en el ejemplo de la figura 3.

La figura 5 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un ejemplo alternativo adicional del sistema de eliminación y separación del acetaldehído utilizando una destilación por extracción descrita arriba. En este ejemplo, toda la cantidad de un líquido en la bandeja de la chimenea 200 se retira, se introduce directamente al enfriador 95a a través de la línea 208 sin la parte media del decantador 95, se enfría, y se alimenta al decantador 96. Los otros puntos son los mismos como en el ejemplo de la figura 4.

En la figura 1 descrita arriba, la porción gaseosa generada en el condensador 3a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 3a a través de las líneas 32 y 15. Por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, y ácido fórmico en la porción gaseosa que ha entrado al sistema de depuración 8 se absorben en un líquido de absorción en el sistema de depuración 8. El yoduro de hidrógeno genera yoduro de metilo a través de la reacción con metanol o acetato de metilo en el líquido de absorción. Luego, una porción de líquido que contiene los componentes útiles tal como yoduro de metilo se recicla en el recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de reciclado 48 y 23 y se vuelve a utilizar.

La fracción inferior extraída de la parte inferior de la columna de la columna de destilación 3 contiene una cantidad más grande de los componentes que tienen un punto de ebullición más alto (componentes con punto de ebullición más alto) que el del ácido acético en comparación con la corriente superior y la corriente lateral de la columna de destilación 3 y contiene, por ejemplo, ácido propiónico, y el catalizador arrastrado y el co-catalizador mencionados arriba. Esta fracción inferior también contiene, por ejemplo, ácido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo y agua. En la presente modalidad, una porción de dicha fracción inferior se introduce de manera continua al evaporador 2 a través de las líneas 25 y 26 y se recicla, y otra porción de la fracción inferior se introduce de manera continua al recipiente de reacción 1 a través de las líneas 25 y 23 y se recicla.

La primera corriente de ácido acético que se extrae de manera continua como una corriente lateral de la columna de destilación 3 se enriquece más con ácido acético que la corriente de vapor introducida de manera continua a la columna de destilación 3. Específicamente, la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la corriente de vapor. La concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, 90 a 99,9 % en masa, preferiblemente 93 a 99 % en masa. La primera corriente de ácido acético contiene además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido fórmico, ácido propiónico y yoduros de alquilo tales como yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo y yoduro de decilo y similares. En la primera corriente de ácido acético, una concentración de yoduro de metilo es, por ejemplo, 0,1 a 8 % en masa, preferiblemente 0,2 a 5 % en masa; una concentración de agua es, por ejemplo, 0,1 a 8 % en masa, preferiblemente 0,2 a 5 % en masa; y una concentración de acetato de metilo es, por ejemplo, 0,1 a 8 % en masa, preferiblemente 0,2 a 5 % en masa.

En la presente invención, la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2,2 ppm en masa. Esto puede disminuir la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético obtenida al separar y eliminar agua en el paso de deshidratación y puede incrementar el valor de prueba del permanganato de potasio de la segunda corriente de ácido acético. Por esta razón, el equipo de eliminación del acetaldehído y el equipo de ozonación que se han utilizado convencionalmente para un incremento en el valor de prueba del permanganato de potasio se puede hacer a pequeña escala o se puede omitir. Ya que el ácido acético con un valor de prueba de permanganato de potasio alto se puede obtener a través de solo la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y la columna de deshidratación, una columna de eliminación del componente con punto de ebullición más alto posterior y una columna del producto (columna de acabado) se pueden hacer a pequeña escala o se pueden omitir. La concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, preferiblemente, no mayor que 2,0 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,8 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 1,5 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 1,2 ppm en masa, (por ejemplo, no mayor que 1,0 ppm en masa, o no mayor que 0,8 ppm en masa, entre otras, no mayor que 0,5 ppm en masa). Cuando la relación de reflujo de la columna de destilación 5 que se va a describir adelante se controla a no menos de 0,32, la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético no se limita a la anterior. La concentración de crotonaldehído puede ser, por ejemplo, no mayor que 5 ppm en masa (particularmente, no mayor que 2,5 ppm en masa), y está preferiblemente dentro de las escalas descritas arriba.

La concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 3,0 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 2,0 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,0 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 0,8 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 0,5 ppm en masa). Una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 35, preferiblemente no mayor que 25, más preferiblemente no mayor que 20, además preferiblemente no mayor que 15. Ya que el crotonaldehído tiene una influencia negativa mayor en un valor de prueba del permanganato de potasio que la del 2-etil crotonaldehído, el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto tiende a incrementar a medida que la relación (C_{CR}/C_{ECR}) es menor.

Una concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 15 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 12 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 10 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 8 ppm en masa. El límite inferior de la concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, 0 ppm en masa (o 0.1 ppm en masa). Una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0, preferiblemente no mayor que 1,5, más preferiblemente no mayor que 1,0, además preferiblemente no mayor que 0,6. Ya que el acetato de butilo es inofensivo a la prueba del permanganato de potasio, el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto tiende a incrementar a medida que la relación (C_{CR}/C_{BA}) es menor.

La posición de conexión de la línea 27 a la columna de destilación 3 puede ser, como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 21 a la columna de destilación 3 en la dirección de altura de la columna de destilación 3, pero puede ser más baja que la posición de conexión de la línea 21 a la columna de destilación 3 o puede ser igual a la posición de conexión de la línea 21 a la columna de destilación 3. La primera corriente de ácido acético de la columna de destilación 3 se introduce de manera continua a una velocidad de flujo predeterminada a la siguiente columna de destilación 5 a través de la línea 27. La línea 27 y la columna de destilación 5 (por lo menos una parte que hace contacto con líquido y parte que hace contacto con gas) se puede hacer de acero inoxidable, y se hace preferiblemente de un metal altamente resistente a la corrosión tal como aleación a base de níquel o zirconio con el fin de suprimir la corrosión interna de la línea provocada por yoduro de hidrógeno o ácido acético.

A la primera corriente de ácido acético que fluye a través de la línea 27, hidróxido de potasio se puede alimentar o agregar a través de la línea 55 (línea de introducción de hidróxido de potasio). El hidróxido de potasio se puede alimentar o agregar, por ejemplo, como una solución tal como una solución acuosa. El yoduro de hidrógeno en la primera corriente de ácido acético puede disminuir por la alimentación o adición del hidróxido de potasio a la primera corriente de ácido acético. Específicamente, el yoduro de hidrógeno reacciona con el hidróxido de potasio para formar yoduro de potasio y agua. Esto puede reducir la corrosión de un aparato tal como una columna de destilación adjudicable al yoduro de hidrógeno. En este procedimiento, el hidróxido de potasio se puede alimentar o agregar a un sitio apropiado en donde está presente el yoduro de hidrógeno. El hidróxido de potasio agregado durante el procedimiento también reacciona con ácido acético para formar acetato de potasio.

La columna de destilación es una unidad para realizar el segundo paso de destilación y sirve como la columna de deshidratación así denominada en la presente modalidad. El segundo paso de destilación es un paso para purificar

además el ácido acético por tratamiento de destilación de la primera corriente de ácido acético continuamente introducida a la columna de destilación 5. La columna de destilación 5 (por lo menos una parte que hace contacto con el líquido y una parte que hace contacto con el gas) se hace preferiblemente de una aleación a base de níquel o zirconio. El uso de dicho material puede suprimir la corrosión interna de la columna de destilación provocada por yoduro de hidrógeno o ácido acético, para permitir que se suprima la elución de los iones de metal corroído.

La mezcla de carga de la columna de destilación 5 contiene por lo menos una porción (línea 27) de la primera corriente de ácido acético, y una corriente diferente de la primera corriente de ácido acético [por ejemplo, una corriente de reciclado desde un paso corriente abajo (por ejemplo, una línea 42)] se puede agregar a la mezcla de carga.

La columna de destilación 5 consiste en, por ejemplo, una columna de destilación, tal como una columna de platos o una columna empacada. En el caso de adoptar una columna de placa como la columna de destilación 5, el número teórico de las placas de la misma es, por ejemplo, 5 a 50. En la presente invención, la relación de reflujo de la columna de destilación 5 se controla a no menos de 0,32. Cuando la relación de reflujo de la columna de destilación 5 se controla a no menos que 0,32, el crotonaldehído que fluye en la columna de deshidratación se puede concentrar a la parte superior de la columna ya que el crotonaldehído tiene un punto de ebullición inferior al ácido acético, que puede disminuir de manera notable la concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético obtenida como la corriente lateral o la corriente inferior. Cuando la corriente superior (segunda corriente superior) de la parte superior de la columna de la columna de destilación 5 en donde el crotonaldehído se concentra, se recicla al recipiente de reacción 1, el crotonaldehído se transforma en 2-etil crotonaldehído que es menos dañino para el valor de prueba del permanganato de potasio y el acetato de butilo que es inofensivo al mismo, como se describió arriba, que proporciona una mejora adicional en la calidad del ácido acético.

La relación de reflujo de la columna de destilación 5 es preferiblemente no menor que 0,35, más preferiblemente no menor que 0,4, además preferiblemente no menor que 1, particularmente de manera preferida no menor que 2. Cuando la concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más que 2,2 ppm en masa, la relación de reflujo de la columna de destilación 5 puede ser, por ejemplo, no menor que 0,2 (particularmente, no menor que 0,3). El límite superior de la relación de reflujo de la columna de destilación 5 es, por ejemplo, 3000 (particularmente, 1000), y puede ser 100 o en el orden de 10.

En el interior de la columna de destilación 5 en el segundo paso de destilación, la presión superior de la columna es, por ejemplo, 0,10 a 0,28 MPa (presión del manómetro), preferiblemente 0,15 a 0,23 MPa (presión del manómetro), además preferiblemente 0,17 a 0,21 MPa (presión del manómetro). La presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y es, por ejemplo, 0,13 a 0,31 MPa (presión del manómetro), preferiblemente 0,18 a 0,26 MPa (presión del manómetro) y además preferiblemente 0,20 a 0,24 MPa (presión del manómetro). En el interior de la columna de destilación 5 en el segundo paso de destilación, se prefiere que la temperatura superior de la columna sea menor que 165 °C y la temperatura inferior de la columna sea menor que 175 °C. Al ajustar la temperatura de la parte superior de la columna y la temperatura inferior de la columna de la columna de destilación 5 a las escalas anteriores, la corrosión interna de la columna de destilación provocada por el yoduro de hidrógeno o ácido acético se suprime más para permitir que se suprima más la elución de los iones del metal corroído. La temperatura superior de la columna es más preferiblemente menor que 163 °C, además preferiblemente menor que 161 °C, particularmente de manera preferida menor que 160 °C, especialmente de manera preferida menor que 155 °C. El límite inferior de la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, 110 °C. La temperatura inferior de la columna es más preferiblemente menor que 173 °C, además preferiblemente menor que 171 °C, particularmente de manera preferida menor que 166 °C. El límite inferior de la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, 120 °C.

Un vapor como una corriente superior (la segunda corriente superior) se extrae de manera continua de la línea 33 desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 5. Una fracción del fondo se extrae de manera continua de la línea 34 desde la parte inferior de la columna de la columna de destilación 5. 5b indica un recalentador. Una corriente lateral (líquido o gas) se puede retirar manera continua a la línea 34 desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna de la columna de destilación 5.

La extracción del vapor desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 5 contiene una cantidad más grande de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (componentes con punto de ebullición más bajo) que el del ácido acético en comparación con la fracción inferior de la columna de destilación 5 y contiene, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, crotonaldehído y ácido fórmico. Dicho vapor se introduce de manera continua al condensador 5a a través de la línea 33.

El condensador 5a separa el vapor de la columna de destilación 5 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, por ejemplo, agua y ácido acético. Una porción de la porción del condensado se somete a reflujo de manera continua a la columna de destilación 5 desde el

condensador 5a a través de la línea 35. Otra porción de la porción del condensado se introduce de manera continua al recipiente de reacción 1 desde el condensador 5a a través de las líneas 35, 36, y 23 y se recicla. La porción gaseosa generada en el condensador 5a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 5a a través de las líneas 37 y 15. El yoduro de hidrógeno en la porción gaseosa que ha entrado al sistema de depuración 8 se absorbe en un líquido de absorción en el sistema de depuración 8. El yoduro de metilo se genera a través de la reacción del yoduro de hidrógeno con metanol o acetato de metilo en el líquido de absorción. Luego, una porción de líquido que contiene los componentes útiles tal como yoduro de metilo se recicla en el recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de reciclado 48 y 23 y se vuelve a utilizar.

La fracción inferior retirada de la parte inferior de la columna de la columna de destilación 5 o la corriente lateral (segunda corriente de ácido acético) que se retira de la posición intermedia de la columna se enriquece más con el ácido acético que la primera corriente de ácido acético introducida de manera continua en la columna de destilación 5. Específicamente, la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, 99,1 a 99,99 % en masa siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la primera corriente de ácido acético. En la presente modalidad, en el caso de retirar una corriente lateral, la posición de extracción de la corriente lateral de la columna de destilación 5 es más baja que la posición de introducción de la primera corriente de ácido acético a la columna de destilación 5 en la dirección de altura de la columna de destilación 5.

Ya que la segunda corriente de ácido acético tiene un valor de prueba de permanganato de potasio alto en la presente invención, la segunda corriente de ácido acético se puede utilizar como el ácido acético del producto tal como es. Sin embargo, la segunda corriente del ácido acético puede contener una cantidad muy chica de impurezas [por ejemplo, crotonaldehído, 2-etil crotonaldehído, acetato de butilo, ácido propiónico, acetato de potasio (en el caso de alimentar hidróxido de potasio a la línea 27 etc.), yoduro de hidrógeno, y el catalizador arrastrado y co-catalizador mencionado arriba]. Por lo tanto, la fracción inferior o la corriente lateral se pueden introducir de manera continua a la columna de destilación 6 a través de la línea 34 y destilarse.

La concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 1,8 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,5 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 1,2 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 0,7 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 0,5 ppm en masa). La concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 3,0 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 2,0 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,0 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 0,8 ppm en masa (por ejemplo, no mayor que 0,5 ppm en masa). Una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 35, preferiblemente no mayor que 25, más preferiblemente no mayor que 20, además preferiblemente no mayor que 15. Ya que el crotonaldehído tiene una influencia negativa mayor en un valor de prueba del permanganato de potasio que la del 2-etil crotonaldehído, el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto se incrementa a medida que la relación (C_{CR}/C_{ECR}) es menor.

La concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 15 ppm en masa, preferiblemente no mayor que 12 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 10 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 8 ppm en masa. El límite inferior de la concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, 0 ppm en masa (o 0,1 ppm en masa). Una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es, por ejemplo, no mayor que 2,0, preferiblemente no mayor que 1,5, más preferiblemente no mayor que 1,0, además preferiblemente no mayor que 0,6. Ya que el acetato de butilo es inofensivo a la prueba del permanganato de potasio, el valor de prueba del permanganato de potasio del ácido acético del producto se incrementa a medida que la relación (C_{CR}/C_{BA}) es menor.

A la segunda corriente de ácido acético que fluye a través de la línea 34, hidróxido de potasio se puede alimentar o agregar a través de la línea 56 (línea de introducción de hidróxido de potasio). El hidróxido de potasio se puede alimentar o agregar, por ejemplo, como una solución tal como una solución acuosa. El yoduro de hidrógeno en la segunda corriente de ácido acético puede disminuir por la alimentación o adición del hidróxido de potasio a la segunda corriente de ácido acético. Específicamente, el yoduro de hidrógeno reacciona con el hidróxido de potasio para formar yoduro de potasio y agua. Esto puede reducir la corrosión de un aparato tal como una columna de destilación adjudicable al yoduro de hidrógeno.

La columna de destilación 6 es una unidad para realizar el tercer paso de destilación y sirve como la columna de eliminación de componentes con punto de ebullición más alto en la presente modalidad. El tercer paso de destilación es un paso para purificar además el ácido acético por tratamiento de purificación de la segunda corriente de ácido acético continuamente introducida a la columna de destilación 6. En la presente modalidad, el paso no se requiere necesariamente. La columna de destilación 6 consiste en, por ejemplo, una columna de destilación, tal como una columna de platos o una columna empacada. En el caso de adoptar una columna de platos como la columna de destilación 6, el número teórico de los platos de la misma es, por ejemplo, 5 a 50, y la relación de reflujo es, por ejemplo, 0,2 a 3000 de acuerdo con el número teórico de los platos. En el interior de la columna de destilación 6 en el tercer paso de destilación, la presión superior de la columna se ajusta, por ejemplo, de -100 a 150 kPa (presión manométrica), y la presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y se ajusta, por ejemplo, de -90 a 180 kPa (presión manométrica). En el interior de la columna de destilación 6 en el tercer paso de destilación, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y menor al punto de ebullición del ácido acético en la presión superior de la columna fijada y se ajusta de 50 a 150 °C, y la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del ácido acético en la presión inferior de la columna fijada y se ajusta de 70 a 160 °C.

Un vapor como una corriente superior se extrae de manera continua de la línea 38 desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 6. Una fracción del fondo se extrae de manera continua de la línea 39 desde la parte inferior de la columna de la columna de destilación 6. 6b indica un recalentador. Una corriente lateral (líquido o gas) se retira manera continua a la línea 46 desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna de la columna de destilación 6. La posición de conexión de la línea 46 a la columna de destilación 6 puede ser, como se muestra en el dibujo, más alta que la posición de conexión de la línea 34 a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6, pero puede ser más baja que la posición de conexión de la línea 34 a la columna de destilación 6 o puede ser igual a la posición de conexión de la línea 34 a la columna de destilación 6.

La extracción del vapor desde la parte superior de la columna de la columna de destilación 6 contiene una cantidad más grande de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo (componentes con punto de ebullición más bajo) que el del ácido acético en comparación con la fracción inferior de la columna de destilación 6 y contiene, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol, y ácido fórmico. Dicho vapor se introduce de manera continua al condensador 6a a través de la línea 38.

El condensador 6a separa el vapor de la columna de destilación 6 en una porción del condensado y una porción gaseosa por enfriamiento y condensación parcial. La porción del condensado contiene, además del ácido acético, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, dimetil éter, metanol y ácido fórmico. Por lo menos una porción de la porción del condensado se somete a reflujo de manera continua a la columna de destilación 6 desde el condensador 6a a través de la línea 40. Una porción (destilado) de la porción del condensado se puede reciclar a la primera corriente de ácido acético en la línea 27 antes de la introducción a la columna de destilación 5 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 41, y 42. Junto con esto o en lugar de esto, una porción (destilado) de la porción del condensado se puede reciclar a la corriente de vapor en la línea 21 antes de la introducción a la columna de destilación 3 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 41, y 43. También, una porción (destilado) de la porción del condensado se puede reciclar al recipiente de reacción 1 desde el condensador 6a a través de las líneas 40, 44, y 23. Además, como se mencionó arriba, una porción del destilado del condensador 6a puede ser alimentada al sistema de depuración 8 y usarse como un líquido de absorción en este sistema. En el sistema de depuración 8, una porción gaseosa después de la absorción de una porción útil se descarga a la parte exterior del aparato. Luego, una porción de líquido que contiene los componentes útiles se introduce o se recicla al recipiente de reacción 1 desde el sistema de depuración 8 a través de las líneas de reciclado 48 y 23 y se vuelve a utilizar. Además, una porción del destilado del condensador 6a puede conducir a varias bombas (no se muestran) operadas en el aparato, a través de líneas (no se muestran) y se utiliza como soluciones de sellado en estas bombas. Además, una porción del destilado del condensador 6a se puede retirar de manera constante a la parte exterior del aparato a través de una línea de extracción fija a la línea 40, o se puede extraer de manera no constante a la parte exterior del aparato según sea necesario. En el caso en donde una porción (destilado) de la porción del condensado se elimina del sistema de tratamiento por destilación en la columna de destilación 6, la cantidad del destilado (relación del destilado) es, por ejemplo, 0,01 a 30 % en masa, preferiblemente 0,1 a 10 % en masa, más preferiblemente 0,3 a 5 % en masa, más preferiblemente 0,5 a 3 % en masa, del condensado generado en el condensador 6a. Por otro lado, la porción gaseosa generada en el condensador 6a contiene, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, yoduro de metilo, yoduro de hidrógeno, agua, acetato de metilo, ácido acético, dimetil éter, metanol, acetaldehído, y ácido fórmico y se alimenta al sistema de depuración 8 desde el condensador 6a a través de las líneas 45 y 15.

La fracción inferior extraída de la parte inferior de la columna de la columna de destilación 6 a través de la línea

- 39 contiene una cantidad más grande de los componentes que tienen un punto de ebullición más alto (componentes con punto de ebullición más alto) que la del ácido acético en comparación con la corriente superior de la columna de destilación 6 y contiene, por ejemplo, acetato tal como ácido propiónico y acetato de potasio (en el caso de alimentar álcali tal como hidróxido de potasio a la línea 34, etc.). También, la extracción de la fracción inferior de la parte inferior de la columna de la columna de destilación 6 a través de la línea 39 también contiene, por ejemplo, un metal corroído tal como un metal formado en o liberado de la pared interior de un miembro que constituye este aparato de producción de ácido acético, y un compuesto de yodo derivado de yodo corrosivo y metal corroído, etc. En la presente modalidad, dicha fracción inferior se descarga a la parte exterior de aparato de producción de ácido acético.
- La corriente lateral extraída continuamente a la línea 46 de la columna de destilación 6 se introduce de manera continua como una tercera corriente de ácido acético a la siguiente columna de resina de intercambio de iones 7. Esta tercera corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la segunda corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna de destilación 6. Específicamente, la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético es, por ejemplo, 99.8 a 99.999% en masa siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la segunda corriente de ácido acético. En la presente modalidad, la posición de extracción de la corriente lateral de la columna de destilación 6 es más alta que la posición de introducción de la segunda corriente de ácido acético a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6. En otra modalidad, la posición de extracción de la corriente lateral de la columna de destilación 6 es la misma que o más baja que la posición de introducción de la segunda corriente de ácido acético a la columna de destilación 6 en la dirección de altura de la columna de destilación 6. Un simple destilador (evaporador) se puede utilizar en lugar de la columna de destilación 6. En particular, en la presente invención el ácido acético que tiene un valor de prueba de permanganato de potasio muy alto se obtiene por un tratamiento de destilación en la columna de destilación 5, por lo tanto, la columna de destilación 6 se puede omitir.
- La columna de resina de intercambio de iones 7 es una unidad de purificación para realizar el paso de eliminación por adsorción. Este paso de eliminación por adsorción es un paso para purificar además el ácido acético por eliminación por adsorción de, principalmente, yoduros de alquilo (por ejemplo, yoduro de etilo, yoduro de propilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo, yoduro de decilo, etc.) contenidos en una cantidad muy chica en la tercera corriente de ácido acético continuamente introducida a la columna de resina de intercambio de iones 7. La columna de destilación 6 se puede omitir, y la segunda corriente de ácido acético desde la columna de destilación 5 se puede alimentar a la columna de resina de intercambio de iones 7. El paso de eliminación por adsorción utilizando la columna de resina de intercambio de iones 7 no se proporciona necesariamente.
- En la columna de resina de intercambio de iones 7, una resina de intercambio de iones que tiene la capacidad de adsorber los yoduros de alquilo se empaca en la columna para establecer un lecho de resina de intercambio de iones. Ejemplos de dicha resina de intercambio de iones puede incluir resinas de intercambio de cationes en donde una porción de los protones de salida en un grupo de intercambio tal como un grupo de ácido sulfónico, un grupo carboxilo, o un grupo de ácido fosfónico se sustituye por un metal tal como plata o cobre. En el paso de eliminación por adsorción, por ejemplo, la tercera corriente de ácido acético (líquido) fluye a través de la parte interior de la columna de resina de intercambio de iones 7 empacada con dicha resina de intercambio de iones y en el transcurso de este flujo, las impurezas tales como yoduros de alquilo en la tercera corriente de ácido acético se adsorben a la resina de intercambio de iones y se eliminan de la tercera corriente de ácido acético. En la columna de resina de intercambio de iones 7 en el paso de eliminación por adsorción, la temperatura interna es, por ejemplo, 18 a 100 °C, y la velocidad de la corriente de ácido acético [el rendimiento del ácido acético por m³ del volumen de la resina (m³/h)] es, por ejemplo, 3 a 15 m³/h·m³ (volumen de la resina).
- Una cuarta corriente del ácido acético se conduce de manera continua a la línea 47 desde el extremo inferior de la columna de resina de intercambio de iones 7. La concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético. Específicamente, la cuarta corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la tercera corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna de resina de intercambio de iones 7. La concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético es, por ejemplo, 99.9 a 99.999 % en masa o no menor que esta escala siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la tercera corriente de ácido acético. En este método de producción, esta cuarta corriente de ácido acético puede ser retenida en un tanque de producto (no se muestra).
- En este aparato de producción de ácido acético, una columna del producto así denominada o columna de acabado que es una columna de destilación se puede disponer como una unidad de purificación para purificar más la cuarta corriente de ácido acético desde la columna de resina de intercambio de iones 7. En el caso en donde dicha columna del producto se dispone, la columna del producto consiste en, por ejemplo, una columna de destilación tal como una columna de platos o una columna empacada. En el caso de adoptar una columna de platos como la columna del producto,

el número teórico de los platos de la misma es, por ejemplo, 5 a 50, y la relación de reflujo es, por ejemplo, 0,5 a 3000 de acuerdo con el número teórico de los platos. En el interior de la columna del producto en el paso de purificación, la presión superior de la columna se ajusta, por ejemplo, de -195 a 150 kPa (presión manométrica), y la presión inferior de la columna es más alta que la presión superior de la columna y se ajusta, por ejemplo, de -190 a 180 kPa (presión manométrica). En el interior de la columna del producto, la temperatura superior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua y menor al punto de ebullición del ácido acético en la presión superior de la columna fijada y se ajusta de 50 a 150 °C, y la temperatura inferior de la columna es, por ejemplo, una temperatura más alta que el punto de simple destilador (evaporador) se puede utilizar en lugar de la columna del producto o la columna de acabado.

En el caso de disponer la columna del producto, toda o una porción de la cuarta corriente de ácido acético (líquido) de la columna de resina de intercambio de iones 7 se introduce continuamente en la columna de producto. Un vapor como una corriente superior que contiene una muy poca cantidad de los componentes con punto de ebullición inferior (por ejemplo, yoduro de metilo agua, acetato de metilo, dimetil éter, crotonaldehído, acetaldehído, y ácido fórmico) se extrae de manera continua de la parte superior de la columna de dicha columna del producto. Este vapor se separa en una porción del condensado y una porción gaseosa en un condensador predeterminado. Una porción de la porción del condensado se somete a reflujo de manera continua a la columna del producto, y otra porción de la porción del condensado se puede reciclar al recipiente de reacción 1 o desecharse a la parte exterior del sistema, o ambos. La porción gaseosa se alimenta al sistema de depuración 8. Una fracción inferior que contiene una muy pequeña cantidad de componentes con punto de ebullición más alto se extrae de manera continua de la parte inferior de la columna de la columna del producto. Esta fracción inferior se recicla a, por ejemplo, la segunda corriente de ácido acético en la línea 34 antes de la introducción a la columna de destilación 6. Una corriente lateral (líquido) se extrae de manera continua como una quinta corriente de ácido acético desde la posición de altura entre la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna de la columna del producto. La posición de extracción de la corriente lateral de la columna del producto es más baja que, por ejemplo, la posición de introducción de la cuarta corriente de ácido acético a la columna del producto en la dirección de altura de la columna del producto. La quinta corriente de ácido acético está más enriquecida con ácido acético que la cuarta corriente de ácido acético introducida continuamente en la columna del producto. Específicamente, la concentración de ácido acético de la quinta corriente de ácido acético es más alta que la concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético. La concentración de ácido acético de la quinta corriente de ácido acético es, por ejemplo, 99,9 a 99,999% en masa o no menor que esta escala siempre que sea más alta que la concentración de ácido acético de la cuarta corriente de ácido acético. Esta quinta corriente de ácido acético se retiene en, por ejemplo, un tanque del producto (no se muestra). La columna de resina de intercambio de iones 7 se puede colocar corriente abajo de la columna del producto en lugar de (o además de) su colocación corriente abajo de la columna de destilación 6 para tratar la corriente de ácido acético desde la columna del producto.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no pretende limitarse por estos ejemplos. Todas las partes, %, ppm y ppb se basan en la masa. Una concentración del agua se midió por el método de determinación del agua de Karl Fischer; una concentración del ion de metal se midió por medio del análisis de ICP (o análisis de adsorción atómica); y las concentraciones de otros componentes se midieron por cromatografía de gas.

Ejemplo comparativo 1

Ejemplo comparativo 1

El siguiente experimento se llevó a cabo en una planta piloto de ácido acético del método de metanol (véase la figura 1).

Cuatrocientas partes de un líquido de la mezcla de reacción [composición: 7,9 % de yoduro de metilo (MeI), 2,1 % de acetato de metilo (MA), 2,5 % de agua (H₂O), 910 ppm de complejo de rodio (en términos de Rh), 14,1 % de yoduro de litio (LiI), 110 ppm de ácido propiónico, 30 ppm de ácido fórmico, 410 ppm de acetaldehído (AD), 1,2 ppm de crotonaldehído (CR), 1,2 ppm de 2-etil crotonaldehído (2ECR), 9,9 ppm de acetato de butilo (BA), ácido acético como un equilibrio (sin embargo, contiene una pequeña cantidad de impurezas)] que se obtiene en un recipiente de reacción [presión total de 2,8 MPa (presión absoluta), presión parcial del monóxido de carbono: 1,4 MPa (presión absoluta), presión parcial del hidrógeno: 0,02 MPa (presión absoluta), temperatura de reacción: 187 °C] se alimentaron en un evaporador, y se evaporaron por 25 %. Cien partes de una corriente [composición: 28,1 % de yoduro de metilo, 4,9 % de acetato de metilo, 1,9 % de agua, 73 ppm de ácido propiónico, 85 ppm de ácido fórmico, 1500 ppm de acetaldehído, 2,5 ppm de crotonaldehído, 0,09 ppm de 2-etil crotonaldehído, 6,5 ppm de acetato de butilo, ácido acético como el equilibrio (sin embargo, contiene una pequeña cantidad de impurezas)] en el evaporador se alimentaron en una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior [20 placas reales, posición de alimentación: la segunda

placa de la parte inferior, presión superior de la columna de 250 kPa (presión absoluta), temperatura superior de la columna de 140 °C] en donde un vapor superior de la columna se condensó para separar el vapor superior de la columna en una fase acuosa y una fase orgánica. Luego, una porción (11 partes) de la fase orgánica se envió a una columna de eliminación de acetaldehído [80 placas reales, posición de alimentación: la onceava placa de la parte inferior, presión superior de la columna de 280 kPa (presión absoluta), temperatura superior de la columna de 52 °C] en donde el acetaldehído se separó y eliminó de un sistema, y la fase orgánica después de la eliminación del acetaldehído se recicló a un sistema de reacción. La porción restante (41 partes) de la fase orgánica se recicló directamente al sistema de reacción. Una porción de la fase acuosa se sometió a reflujo (recicló) a la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, y 1,5 partes de la porción restante como un líquido destilado se reciclaron al sistema de reacción. La cantidad la fase acuosa sometida a reflujo/cantidad de destilado de la fase acuosa se definió como una relación de reflujo, y la relación de reflujo se ajustó a 2. Tres partes de la fracción inferior de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se retiraron y se reciclaron al sistema de reacción. Sesenta y cinco partes de una corriente del corte lateral (side cut, SC) se retiraron de la parte media (la cuarta placa de la parte inferior) de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y se alimentaron a una columna de deshidratación [50 placas reales, posición de alimentación: la placa treinta y cuatro de la parte inferior, la presión superior de la columna de 295 kPa (presión absoluta), la temperatura superior de la columna de 150 °C]. Una porción de un condensado superior de la columna de la columna de deshidratación se sometió a reflujo (recicló) a la columna de deshidratación y 19 partes de la porción restante como un líquido destilado se reciclaron al sistema de reacción. La relación de reflujo de la columna de deshidratación (cantidad sometida a reflujo/cantidad del destilado) se ajustó a 0,3. Como resultado, 46 partes del ácido acético del producto se obtuvieron de la fracción inferior de la columna de deshidratación. Un contenido de crotonaldehído en el ácido acético del producto fue 2,2 ppm; un contenido de 2-etil crotonaldehído fue 0,08 ppm; y un contenido de acetato de butilo fue 13 ppm. El tiempo del permanganato medido (tiempo de camaleón) del ácido acético del producto fue de 5 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25 Ejemplo 1

El mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1 se realizó salvo que la presión parcial del hidrógeno de un recipiente de reacción se ajustó a 0,07 MPa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30 Ejemplo 2

El mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1 se realizó salvo que la cantidad de una fase orgánica de un condensado superior de la columna en una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior alimentada a una columna de eliminación se ajustó a 21 partes. Con este cambio, una composición del líquido de la mezcla de reacción y una composición de vapor en un evaporador se cambiaron. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

40 El mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1 se realizó salvo que la relación de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se ajustó a 5 y la relación de reflujo de una columna de deshidratación se ajustó a 0,5. Con este cambio, una composición del líquido de la mezcla de reacción y una composición de vapor en un evaporador se cambiaron. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45 Ejemplo 4

El mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1 se realizó salvo que la relación de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se ajustó a 5; la relación de reflujo de una columna de deshidratación se ajustó a 0,5; y la cantidad de la fase orgánica de un condensado superior de la columna en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior alimentada a una columna de eliminación del acetaldehído se ajustó a 21 partes. Con este cambio, una composición del líquido de la mezcla de reacción y una composición de vapor en un evaporador se cambiaron. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

55 El mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1 se realizó salvo que la relación de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se ajustó a 10; la relación de reflujo de una columna de deshidratación se ajustó a 5; y la cantidad de la fase orgánica de un condensado superior de la columna en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior alimentada a una columna de eliminación del acetaldehído se ajustó a 21 partes. Con este cambio, una composición del líquido de la mezcla de reacción y una composición de vapor en un evaporador se cambiaron. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

5 El mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1 se realizó salvo que la relación de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se ajustó a 15; la relación de reflujo de una columna de deshidratación se ajustó a 10; y la cantidad de la fase orgánica de un condensado superior de la columna en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior alimentada a una columna de eliminación del acetaldehído se ajustó a 21 partes. Con este cambio, una composición del líquido de la mezcla de reacción y una composición de vapor en un evaporador se cambiaron. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplo 7

15 El mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1 se realizó salvo que la relación de reflujo de una columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se ajustó a 20; la relación de reflujo de una columna de deshidratación se ajustó a 20; y la cantidad de la fase orgánica de un condensado superior de la columna en la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior alimentada a una columna de eliminación del acetaldehído se ajustó a 21 partes. Con este cambio, una composición del líquido de la mezcla de reacción y una composición de vapor en un evaporador se cambiaron. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 En la Tabla 1, C_{AD} representa una concentración de acetaldehído; C_{CR} representa una concentración de crotonaldehído; C_{EDR} representa una concentración de 2-etil crotonaldehído; y C_{BA} representa una concentración de acetato de butilo.

Tabla 1

		Ejemplo Comparativo	Ejemplos						
		1	1	2	3	4	5	6	7
Presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción (MPa)		0,02	0,07	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior		2	2	2	5	5	10	15	20
Relación de reflujo de la columna de deshidratación		0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	5	10	20
Líquido de la mezcla de reacción	C_{AD} (ppm)	410	410	220	400	210	210	210	220
	C_{CR} (ppm)	1,2	0,9	0,9	1,2	0,9	0,9	0,9	0,9
	C_{EDR} (ppm)	1,2	1,2	1,3	1,2	1,4	1,5	1,7	1,8
	C_{BA} (ppm)	9,9	10	8,4	10	8,5	8,5	8,6	8,6
Alimentación a la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior	C_{CR} (ppm)	2,5	1,1	1,2	2,6	1,2	1,3	1,1	1,1
	C_{EDR} (ppm)	0,09	0,06	0,20	0,09	0,21	0,28	0,35	0,39
	C_{BA} (ppm)	6,5	6,7	0,57	7,1	0,9	1,1	1,3	1,5
Líquido de corte lateral de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior	C_{CR} (ppm)	2,4	1,0	1,1	1,9	0,9	0,7	0,4	0,3
	C_{EDR} (ppm)	0,06	0,03	0,22	0,06	0,24	0,35	0,46	0,52
	C_{BA} (ppm)	9,3	9,6	0,6	10	1,1	1,4	1,7	2,0
	C_{CR}/C_{EDR}	40	33	5,0	32	3,8	2,0	0,87	0,58
	C_{CR}/C_{BA}	0,26	0,10	1,8	0,19	0,82	0,50	0,24	0,15
Fracción inferior de la columna de deshidratación (producto)	C_{CR} (ppm)	2,2	0,94	0,99	1,8	0,83	0,56	0,26	0,17
	C_{EDR} (ppm)	0,08	0,04	0,03	0,08	0,05	0,13	0,18	0,25
	C_{BA} (ppm)	13	13	0,76	14	1,5	1,8	2,3	18,6
	C_{CR}/C_{EDR}	28	24	33	23	17	4,3	1,4	0,68
	C_{CR}/C_{BA}	0,17	0,07	1,3	0,13	0,55	0,31	0,11	0,06
Tiempo de camaleón del producto (minutos)		5	60	50	10	90	150	180	240

25 Discusión en resultados

30 De la comparación del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 1 es evidente que un tiempo de camaleón del producto se incrementó cuando la presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción se incrementó. Esto es considerado de la siguiente forma. Ya que la alta presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción incrementa la cantidad del crotonaldehído (CR) hidrogenado, una concentración de CR en una mezcla de carga de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y una concentración de CR en el líquido de corte lateral (primera

corriente de ácido acético) de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior disminuyen. Como resultado, una concentración de CR en una segunda corriente de ácido acético obtenida en la columna de deshidratación disminuyó para incrementar el tiempo de camaleón del producto.

5 De la comparación del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2 y la comparación del Ejemplo 3 y Ejemplo 4, es evidente que un incremento en la cantidad (cantidad de AD eliminado) de la fase orgánica del condensado superior de la columna de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior alimentada a la columna de eliminación del acetaldehído incrementa un tiempo de camaleón del producto. Esto es considerado de la siguiente forma. Ya que un incremento en la cantidad de AD eliminado disminuye una concentración de ADF en el líquido de reciclado al recipiente de reacción para disminuir una cantidad de CR producido en el recipiente de reacción, una concentración de CR en la mezcla de carga de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y una concentración de CR en el líquido de corte lateral (primera corriente de ácido acético) de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior disminuyen. Como resultado, una concentración de CR en una segunda corriente de ácido acético obtenida en la columna de deshidratación disminuyó para incrementar el tiempo de camaleón del producto.

10 Cuando la cantidad de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y/o la columna de deshidratación sometida a reflujo incrementa, el CR se concentra en la parte superior de la columna, que incrementa una concentración de CR del líquido de reciclado del recipiente de reacción para incrementar 2-etil crotonaldehído (2ECR) en la reacción de $CR + AD \rightarrow$ 2-etil crotonaldehído. Esto incrementa las concentraciones de 2ECR en la mezcla de carga de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, la primera corriente de ácido acético, y la segunda corriente de ácido acético hasta algún grado, pero 2ECR tiene sensibilidad menor a un tiempo de camaleón que la del CR, que incrementa el tiempo de camaleón del producto como un todo.

15

20

De la comparación del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo, 3 y la comparación del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 2 y 4 a 7, los siguientes son evidentes. Una cantidad de AD eliminada es chico y una cantidad de AD reciclado al recipiente de reacción es relativamente grande. Por lo tanto, cuando la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior o columna de deshidratación se incrementa para concentrar CR a la parte superior de la columna incluso si la concentración de AD en el líquido de la mezcla de reacción es alta, y el condensado superior de la columna en donde CR se concentra se recicla al recipiente de reacción, las concentraciones de CR en un líquido de corte lateral de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior (primera corriente de ácido acético) y una segunda corriente de ácido acético obtenida en la columna de deshidratación disminuyen, lo cual incrementa un tiempo de camaleón del producto. CR se hidrogena en el recipiente de reacción, seguido por esterificación, que se va a convertir en acetato de butilo (BA). Las concentraciones de BA en la mezcla de carga de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, el líquido de corte lateral (primera corriente de ácido acético) de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior, y la segunda corriente de ácido acético obtenida en la columna de deshidratación se incrementan, pero BA no tiene efecto en un tiempo de camaleón.

25

30

35

Las relaciones de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y la columna de deshidratación se cambian de manera simultánea en los Ejemplos 3 a 7. Sin embargo, incluso si solo una de las relaciones de reflujo se incrementa, el CR se concentra a la parte superior de la columna, y un mecanismo inofensivo en el recipiente de reacción proporcionado al reciclar el condensado de la parte superior de la columna en donde CR se concentra al recipiente de reacción es el mismo.

40

Los resultados anteriores proporcionaron los siguientes descubrimientos. La presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción se incrementa o la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior se incrementa, para controlar la concentración de CR en la primera corriente de ácido acético a no más de un valor específico, o para controlar la relación de reflujo de la columna de deshidratación a no menos de un valor constante, que puede incrementar el tiempo de camaleón del ácido acético del producto. Cuando la presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción se incrementa o la relación de reflujo de la columna de eliminación del componente con punto de ebullición inferior y/o la columna de deshidratación se incrementa para concentrar CR a la parte superior de la columna para reciclar CR al recipiente de reacción, las reacciones de $CR + AD \rightarrow$ 2ECR, $CR + H_2 \rightarrow$ alcohol butílico, y alcohol butílico + ácido acético \rightarrow BA progresan en el recipiente de reacción como se describió arriba, que proporciona crotonaldehído inofensivo o una disminución en el crotonaldehído dañino. Como resultado, se considera que el tiempo de camaleón del ácido acético del producto se incrementa. El tratamiento de eliminación de AD no se lleva a cabo de forma necesaria. Se confirmó que el tratamiento de eliminación de AD mejora más la calidad del ácido acético del producto.

45

50

55

En conclusión, la composición de la presente invención y sus variaciones se anexan a continuación.

60 [1] Un método para producir ácido acético, comprende:
un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en la presencia de un

- sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo así como ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;
 un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;
- 5 un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;
- 10 y un primer paso de reciclado de la corriente superior de reciclado de por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior al recipiente de reacción, en donde una concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2,2 ppm en masa.
- 15 [2] Un método para producir ácido acético, comprende:
 un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en la presencia de un sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo así como ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;
 un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;
- 20 un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;
- 25 un paso de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por una segunda columna de destilación en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético; y
 un paso de reciclado de la corriente superior de reciclar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior y/o una porción de la segunda corriente superior al
- 30 recipiente de reacción, en donde una concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2,2 ppm en masa, y/o una relación de reflujo de la segunda columna de destilación se controla a no menos de 0,32.
- 35 [3] El método para producir ácido acético de acuerdo con [2], en donde una concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 2,0 ppm en masa (preferiblemente no mayor que 1,8 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,5 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 1,2 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 0,7 ppm en masa, especialmente no mayor que 0,5 ppm en masa).
- 40 [4] El método para producir ácido acético de acuerdo con [2] o [3], en donde una concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 3,0 ppm en masa, (preferiblemente no mayor que 1,8 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,5 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 1,2 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 0,7 ppm en masa, especialmente, no mayor que 0,5 ppm en masa).
- 45 [5] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [2] a [4], en donde una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 35, (preferiblemente no mayor que 25, más preferiblemente no mayor que 20, además preferiblemente no mayor que 15).
- 50 [6] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [2] a [5], en donde una concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 15 ppm en masa, (preferiblemente no mayor que 12 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 10 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 8 ppm en masa).
- 55 [7] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [2] a [6], en donde una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 2,0, (preferiblemente no mayor que 1,5, más preferiblemente no mayor que 1,0, además preferiblemente no mayor que 0,6).
- 60 [8] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [2] a [7], en donde una relación de reflujo de la segunda columna de destilación se controla a no menos que 0,3 (preferiblemente no menos que 0,4, más

preferiblemente no menos que 1, además preferiblemente no menos que 2).

[9] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [2] a [8], en donde el límite superior de la relación de reflujo de la segunda columna de destilación es 3000 (preferiblemente 1000, más preferiblemente 100, además preferiblemente en el orden de 10).

[10] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [9], en donde el sistema catalizador contiene además un yoduro iónico.

[11] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [10], que comprende además un paso de eliminación y separación de acetaldehído de destilar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior, para separar y eliminar el acetaldehído.

[12] El método para producir ácido acético de acuerdo con [11], en donde por lo menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica se recicla al recipiente de reacción.

[13] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] o [12], en donde, para una condición de operación de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo en la primera columna de destilación, una relación de reflujo de la fase acuosa es no menor que 2 (preferiblemente no menor que 3, más preferiblemente no menor que 4, además preferiblemente no menor que 8, particularmente de manera preferida no menor que 10); cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo, una relación de reflujo de la fase orgánica es no menor que 1 (preferiblemente no menor que 1.5, más preferiblemente no menor que 2, además preferiblemente no menor que 4, particularmente de manera preferida no menor que 5); y cuando tanto la fase acuosa como la orgánica se someten a reflujo, una relación de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica es no menor que 1,5 (preferiblemente no menor que 2,3, más preferiblemente no menor que 3, además preferiblemente no menor que 6, particularmente de manera preferida no menor que 7,5).

[14] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [13], en donde una presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción es no menor que 0,01 MPa (presión absoluta) (preferiblemente no menor que 0,015 MPa (presión absoluta), más preferiblemente no menor que 0,02 MPa (presión absoluta), además preferiblemente no menor que 0,04 MPa (presión absoluta), particularmente de manera preferida no menor que 0,06 MPa (presión absoluta), especialmente, no menor que 0,07 MPa (presión absoluta)).

[15] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [14], en donde una concentración de acetaldehído en un líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción es no mayor que 500 ppm en masa (preferiblemente no mayor que 450 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 400 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 350 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 300 ppm en masa, especialmente no mayor que 250 ppm en masa).

[16] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [15], en donde una concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 3,0 ppm en masa, (preferiblemente no mayor que 2,0 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 1,0 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 0,8 ppm en masa, particularmente de manera preferida no mayor que 0,5 ppm en masa).

[17] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [16], en donde una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 35, (preferiblemente no mayor que 25, más preferiblemente no mayor que 20, además preferiblemente no mayor que 15).

[18] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [17], en donde una concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 15 ppm en masa, (preferiblemente no mayor que 12 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 10 ppm en masa, además preferiblemente no mayor que 8 ppm en masa).

[19] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [18], en donde una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 2,0, (preferiblemente no mayor que 1,5, más preferiblemente no mayor que 1,0, además preferiblemente no mayor que 0,6).

[20] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [19], en donde la concentración

de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2,0 ppm en masa (preferiblemente no más de 1,8 ppm en masa, más preferiblemente no más de 1,5 ppm en masa, además preferiblemente no más de 1,2 ppm en masa, particularmente de manera preferida no más de 1,0 ppm en masa, especialmente no más de 0,8 ppm en masa, entre otras, no más de 0,5 ppm en masa).

5

[21] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [20], en donde una presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción es no mayor que 0,5 MPa (presión absoluta) (preferiblemente no mayor que 0,2 MPa (presión absoluta)).

10

[22] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [21], en donde una relación de reflujo de la primera columna de destilación es no menor que 0,5.

15

[23] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [22], en donde el límite superior de la relación de reflujo de la primera columna de destilación es 3000 (preferiblemente 1000, más preferiblemente 100, además preferiblemente 30).

20

[24] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [23], en donde una concentración del crotonaldehído en un líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción es no mayor que 5 ppm en masa (preferiblemente no mayor que 3 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 2 ppm en masa).

25

[25] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [24], en donde una concentración del 2-etil crotonaldehído en el líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción es no mayor que 5 ppm en masa (preferiblemente no mayor que 3 ppm en masa, más preferiblemente no mayor que 2 ppm en masa).

30

[26] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [25], en donde una concentración de acetato de butilo en el líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción es 0,1 a 15 ppm en masa (preferiblemente 1 a 12 ppm en masa, más preferiblemente 2 a 9 ppm en masa).

35

[27] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [26], en donde una concentración de crotonaldehído en la corriente de vapor es 0 a 5 ppm en masa (preferiblemente 0,1 a 3 ppm en masa, más preferiblemente 0,2 a 2 ppm en masa).

40

[28] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [27], en donde una concentración del 2-etil crotonaldehído en la corriente de vapor es 0 a 3 ppm en masa (preferiblemente 0,02 a 2 ppm en masa, más preferiblemente 0,03 a 0,8 ppm en masa).

[29] El método para producir ácido acético de acuerdo con cualquiera de [1] a [28], en donde una concentración de acetato de butilo en la corriente de vapor es 0,1 a 13 ppm en masa (preferiblemente 0,2 a 12 ppm en masa, más preferiblemente 0,3 a 9 ppm en masa).

Aplicabilidad industrial

Un método para producir ácido acético de acuerdo con la presente invención se puede utilizar como un método industrial para producir ácido acético por un proceso de carbonilación de un método de metanol (un proceso de ácido acético de un método de metanol).

Lista de números de referencia

- 1: recipiente de reacción
- 2: evaporador
- 3, 5, y 6: columna de destilación
- 4: decantador
- 7: columna de resina de intercambio de iones
- 8: sistema de depuración
- 9: sistema de eliminación y separación de acetaldehído
- 16: línea de alimentación de la mezcla de reacción
- 17: línea de descarga de la corriente de vapor
- 18 y 19: línea de reciclado de la corriente de líquido residual
- 54: línea de introducción del gas que contiene monóxido de carbono
- 55 y 56: línea de introducción de hidróxido de potasio
- 57: bomba de circulación del catalizador

ES 2 816 173 T3

- 91: columna de destilación (primera columna de eliminación del acetaldehído)
- 92: columna de extracción
- 93: columna de destilación (segunda columna de eliminación del acetaldehído)
- 94: columna de destilación (columna de destilación por extracción)
- 5 95: decantador
- 96: decantador
- 97: columna de destilación (columna de eliminación del acetaldehído)
- 98: columna de destilación (columna de destilación por extracción)
- 99: decantador
- 10 200: bandeja de la chimenea

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir ácido acético, que comprende:

- 5 un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en la presencia de un sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo así como ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;
- un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;
- 10 un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica; y
- 15 un primer paso de reciclado de la corriente superior de reciclado de por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior al recipiente de reacción, en donde una concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2,2 ppm en masa.

20 2. Un método para producir ácido acético, que comprende:

- un paso de reacción de carbonilación de hacer reaccionar metanol con monóxido de carbono en la presencia de un sistema catalizador que contiene un catalizador de metal y yoduro de metilo así como ácido acético, acetato de metilo, y agua en un recipiente de reacción para producir ácido acético;
- 25 un paso de evaporación de separar una mezcla de reacción obtenida en el paso de reacción de carbonilación en una corriente de vapor y una corriente de líquido residual en un evaporador;
- un paso de eliminación del componente con punto de ebullición inferior de separar la corriente de vapor por una primera columna de destilación en una primera corriente superior rica en por lo menos un componente con punto de ebullición inferior seleccionado de yoduro de metilo y acetaldehído y una primera corriente de ácido acético rica en ácido acético y condensar y separar la primera corriente superior para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;
- 30 un paso de deshidratación de separar la primera corriente de ácido acético por una segunda columna de destilación en una segunda corriente superior rica en agua y una segunda corriente de ácido acético más enriquecida con ácido acético que la primera corriente de ácido acético; y
- 35 un paso de reciclado de la corriente superior de reciclar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior y/o una porción de la segunda corriente superior al recipiente de reacción, en donde una concentración de crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético se controla a no más de 2,2 ppm en masa, y/o una relación de reflujo de la segunda columna de destilación se controla a no menos de 0,32.

40 3. El método para producir ácido acético de conformidad con la reivindicación 2, en el que una concentración de crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 2,0 ppm en masa.

45 4. El método para producir ácido acético de conformidad con la reivindicación 2 o 3, en el que una concentración de 2-etil crotonaldehído en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 3,0 ppm en masa.

50 5. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es, no mayor que 35.

6. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que una concentración de acetato de butilo en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 15 ppm en masa.

55 7. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la segunda corriente de ácido acético es no mayor que 2,0.

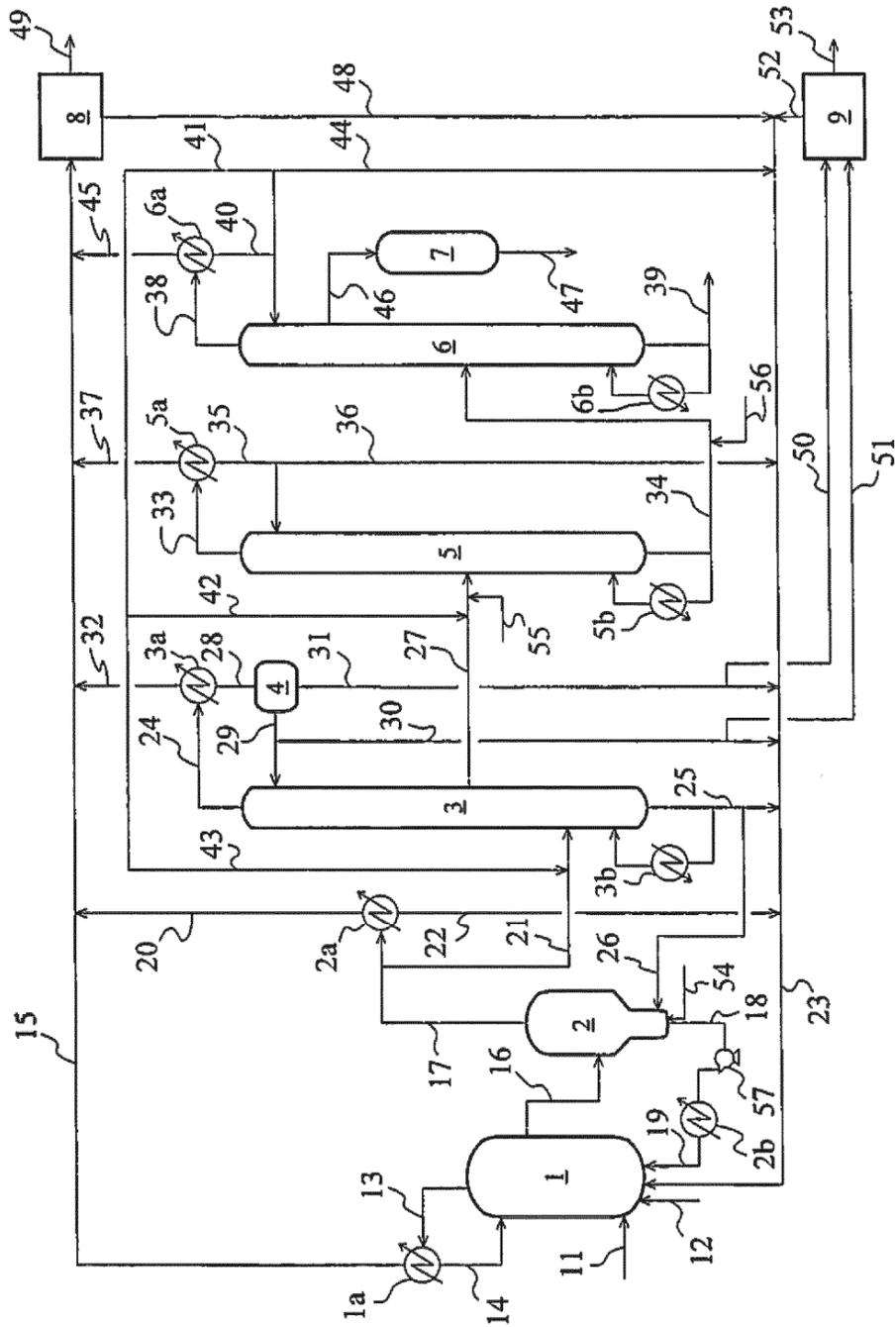
60 8. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el sistema catalizador contiene además un yoduro iónico.

9. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende

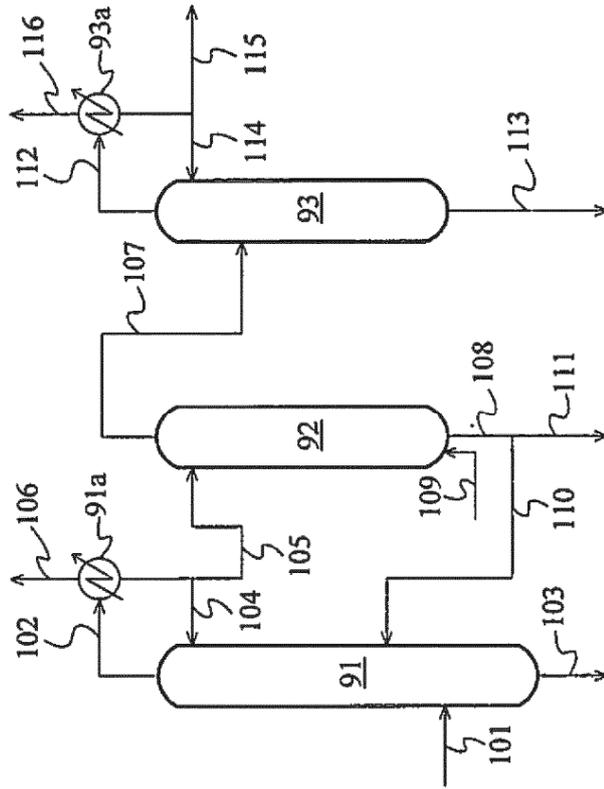
además un paso de eliminación y separación de acetaldehído de destilar por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica obtenida al condensar la primera corriente superior, para separar y eliminar el acetaldehído.

- 5 10. El método para producir ácido acético de conformidad con la reivindicación 9, en el que por lo menos una porción de un líquido residual después de separar y eliminar el acetaldehído de por lo menos una porción de la fase acuosa y/o la fase orgánica se recicla al recipiente de reacción.
- 10 11. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que, para una condición de operación de la primera columna de destilación, cuando solo la fase acuosa se somete a reflujo en la primera columna de destilación, una relación de reflujo de la fase acuosa es no menor que 2; cuando solo la fase orgánica se somete a reflujo, una relación de reflujo de la fase orgánica es no menor que 1; y cuando tanto la fase acuosa como la fase orgánica se someten a reflujo, una relación de reflujo total de la fase acuosa y la fase orgánica es no menor que 1,5.
- 15 12. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que una presión parcial del hidrógeno del recipiente de reacción es no menor que 0,01 MPa (presión absoluta).
- 20 13. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que una concentración de acetaldehído en un líquido de la mezcla de reacción del recipiente de reacción es no mayor que 500 ppm en masa.
14. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que una concentración de 2-etil crotonaldehído en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 3,0 ppm en masa.
- 25 15. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que una relación (C_{CR}/C_{ECR}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de 2-etil crotonaldehído C_{ECR} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 35.
- 30 16. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que una concentración de acetato de butilo en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 15 ppm en masa.
- 35 17. El método para producir ácido acético de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que una relación (C_{CR}/C_{BA}) de la concentración de crotonaldehído C_{CR} (ppm en masa) a la concentración de acetato de butilo C_{BA} (ppm en masa) en la primera corriente de ácido acético es no mayor que 2,0.

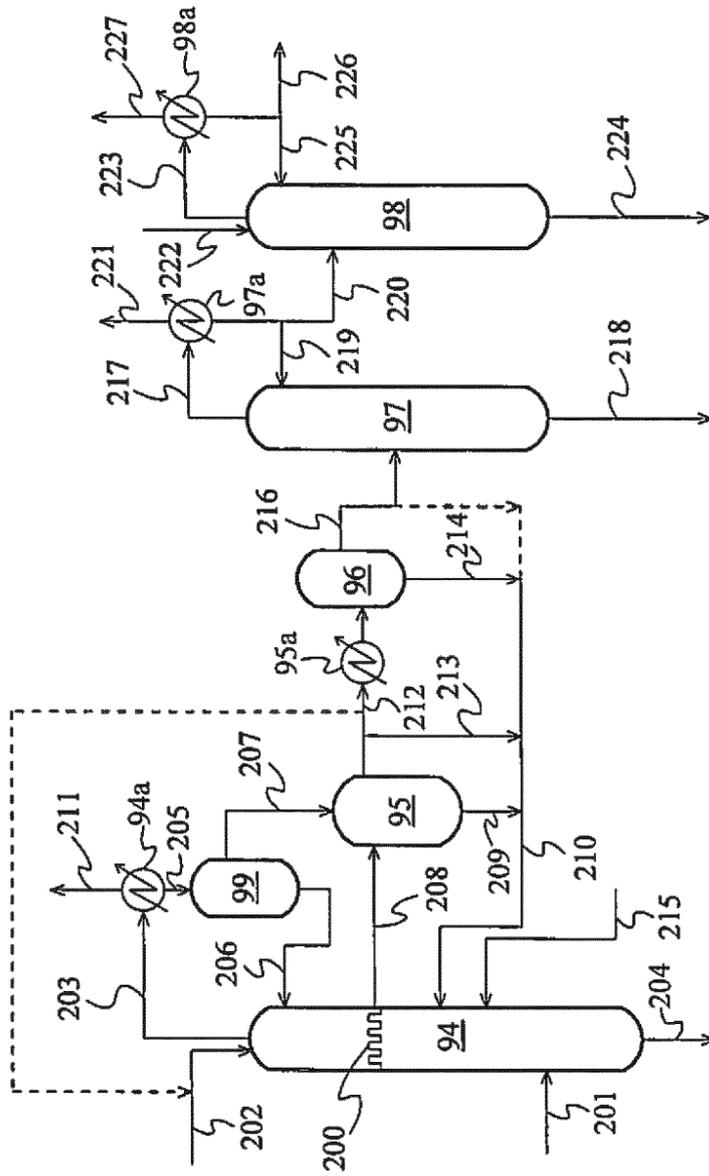
[Figura 1]



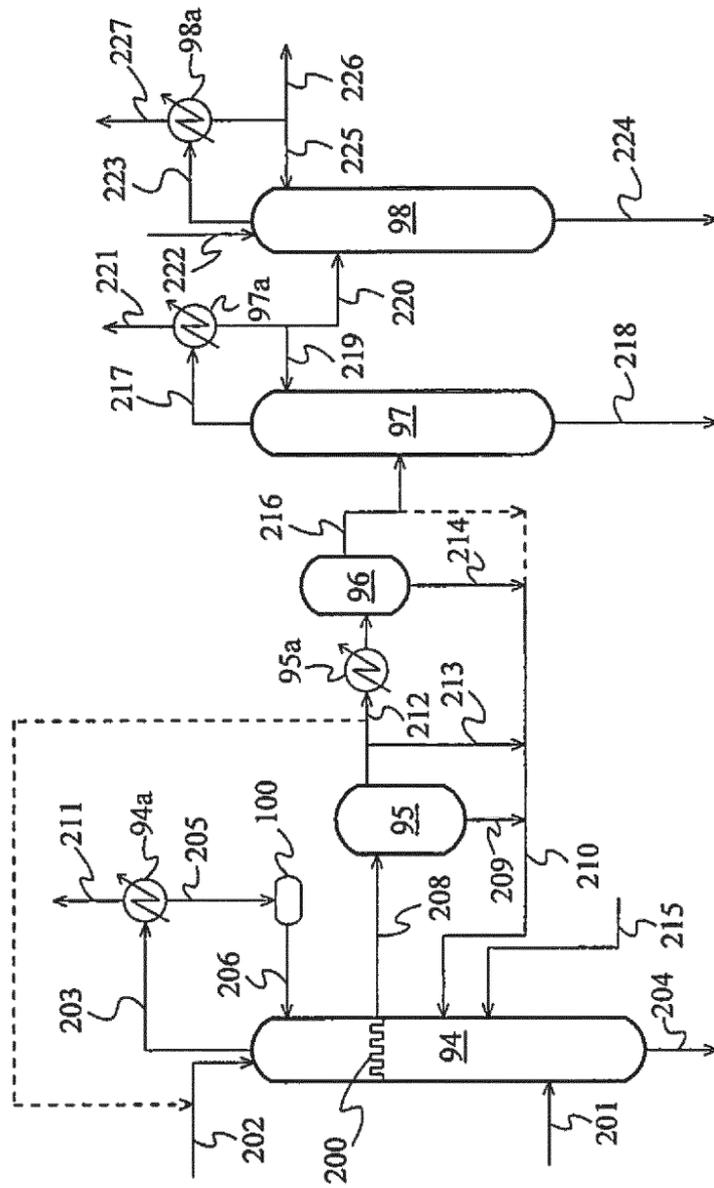
[Figura 2]



[Figura 3]



[Figura 4]



[Figura 5]

