

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 144**

51 Int. Cl.:

C07C 51/487 (2006.01)

C07C 51/377 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2012 PCT/EP2012/070523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13057125**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2012 E 12775481 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2748138**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de una alimentación líquida que comprende MCA y DCA**

30 Prioridad:

20.10.2011 EP 11185948

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

13.07.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

**NIEUWHOF, MELLE RINZE;
KOOIJMAN, CORNELIS;
KOELEWIJN, WILLEM;
VOS, HENDRIK JAN;
TOLLIN, LARS MAGNUS y
VAN HAL, HENRICUS JOHANNES MARINUS
PETRUS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 624 144 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

Procedimiento para la purificación de una alimentación líquida que comprende MCA y DCA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de una alimentación líquida que comprende ácido monocloroacético (MCA) y ácido dicloroacético (DCA).

5 La ruta industrial predominante para la producción de ácido monocloroacético es mediante la reacción de ácido acético con cloro. Dicho procedimiento es comúnmente conocido y en general hace uso de un reactor en el que se hace reaccionar una mezcla de ácido acético líquido (HAc) con cloro en condiciones anhidras, utilizando cloruro de acetilo como catalizador. El cloruro de acetilo se forma preferiblemente *in situ* mediante la adición de, por ejemplo, anhídrido acético. En consecuencia, la mezcla de cloración está sustancialmente libre de agua (puesto que el cloruro de acetilo reacciona vigorosamente con el agua). En el reactor de cloración, se forman ácido monocloroacético (MCA) y HCl gaseoso junto con subproductos de los que son ejemplos el ácido dicloroacético (DCA) y el ácido tricloroacético (TCA).

10 Una vez que la mezcla de producto de reacción que contiene MCA ha pasado por el reactor o reactores y la sección de recuperación del catalizador, el DCA está presente en una cantidad importante, típicamente aproximadamente 3-10 %. Para reducir la cantidad de DCA en el MCA, la mezcla de producto que contiene MCA/DCA se somete posteriormente a un procedimiento de purificación. El procedimiento de purificación puede ser o bien una separación física, tal como cristalización o destilación, o bien una conversión química, tal como una reducción, donde el DCA se reduce con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, un catalizador a base de metal.

15 Como los puntos de ebullición del ácido monocloroacético y del ácido dicloroacético están muy próximos (189° y 194 °C, respectivamente), la separación de DCA del MCA por destilación es costosa y antieconómica.

20 Con la cristalización, la concentración de ácido dicloroacético en una alimentación de ácido monocloroacético crudo sólo se puede reducir por un factor de aproximadamente 4, es decir, por ejemplo, de 3 a 0,7-0,8 % en peso, con una recristalización de una etapa. Por lo tanto, para la producción de ácido monocloroacético puro, las necesidades de espacio y tiempo son considerables. Además, después de varias cristalizaciones, permanecen las aguas madres que comprenden una mezcla de ácido monocloroacético y ácido dicloroacético. Aunque estas aguas madres todavía comprenden al menos un 30 % en peso de ácido monocloroacético, dependiendo de las condiciones de enfriamiento, no se pueden convertir en un producto vendible por cristalización adicional y tienen que ser consideradas como desechos.

25 Es sabido que la concentración de ácido dicloroacético en el ácido monocloroacético crudo se puede reducir considerablemente por hidrodeshalogenación sobre un catalizador heterogéneo (por ejemplo, de acuerdo con los documentos US 5,191,118 y US 5,356,850).

30 Además, el documento US 3 754 029 describe un procedimiento continuo para purificar el ácido monocloroacético crudo por deshalogenación parcial de los ácidos diacético y tricloroacético contenidos en el mismo, que comprende hacer gotear el ácido crudo en fase líquida, a una temperatura en el intervalo de 110 °C a 145 °C, sobre un catalizador de hidrogenación estacionario que consiste en al menos un metal noble del subgrupo VIII de la tabla periódica soportado sobre un material portador resistente a los ácidos, introduciendo simultáneamente hidrógeno en flujo contracorriente, y separando los vapores de ácido acético y de ácido monocloroacético contenidos en el gas de desecho de hidrógeno/cloruro de hidrógeno que sale del reactor, por condensación fraccional.

35 El documento US 2671803 se refiere a un procedimiento de deshalogenación de un ácido acético con halógeno que comprende hacer pasar dicho ácido en la forma de vapor en presencia de hidrógeno sobre un catalizador seleccionado del grupo que consiste en los metales del grupo del platino a temperaturas de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 250 °C.

40 El documento NL 109769 se refiere a un método para la preparación continua de ácido monocloroacético, en donde el ácido acético es clorado en presencia de anhídrido acético y/o cloruro de acetilo, el cloruro de ácido presente y el formado son separados en gran parte del producto de cloración utilizando cloruro de hidrógeno creado por la cloración, y el producto obtenido es liberado del ácido acético principalmente por destilación, caracterizado porque los cloruros de ácido que todavía quedan del producto de cloración después de tratar dicho producto con el cloruro de hidrógeno formado, se hidrolizan tratando el producto de cloración con agua y porque el producto tratado de forma similar en forma de vapor se somete a una reacción catalítica con hidrógeno seguido por una destilación para separar el ácido acético.

45 El documento WO 2008/025758 se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido monocloroacético sustancialmente puro a partir de una mezcla líquida de ácido cloroacético que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético, en particular en una cantidad de 2 a 40 por ciento en peso, en donde dicha mezcla, mezclada además con un catalizador de hidrogenación suspendido, se mezcla con hidrógeno gas y la mezcla resultante se hace reaccionar en un reactor, que se caracteriza porque el reactor es un reactor en bucle que comprende un sistema de recirculación de gases y líquidos acoplado por medio de una boquilla de mezclado eyectora, en cuyo

reactor se hacen circular el gas y el líquido en flujo equicorriente, y la intensidad de mezclado introducida en la fase líquida es de al menos 50 W/L de fase líquida.

5 El documento GB 1249718 se refiere a un procedimiento para purificar el ácido monocloroacético comercial que tiene ácido dicloroacético y posiblemente fracciones de ácido tricloroacético en el mismo, sometiendo estas fracciones a descloración parcial con hidrógeno en la fase líquida y en contacto con un catalizador de metal noble.

El documento RU 2391331 describe un método para obtener ácido monocloroacético (MCA) que incluye las fases de cloración de ácido acético con cloro molecular en un reactor de borboteo en presencia de una etapa de hidrodeshloración catalítica en la que los productos de la cloración se ponen en contacto con una capa estacionaria de catalizador a base de paladio.

10 El documento US 2539238 describe un procedimiento para la producción de ácido monocloroacético, que comprende la etapa de clorar una mezcla que contiene aproximadamente 15 % a 75 % de ácido acético glacial y aproximadamente 85 % a 25 % de anhídrido acético a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C para formar una mezcla de reacción que contiene predominantemente ácido monocloroacético, y añadiendo después agua a la mezcla de reacción hasta que el punto de cristalización de la mezcla de reacción está en el intervalo desde aproximadamente 50 °C hasta el punto de cristalización del ácido monocloroacético sustancialmente puro (modificación alfa) después de la separación del cloruro de hidrógeno formado.

20 Es ventajoso llevar a cabo la hidrodeshloración con los ácidos en la fase líquida (en lugar de en la fase gaseosa), ya que esto ahorra la energía necesaria para la evaporación de la alimentación para la hidrodeshloración y también ahorra costes importantes de inversión en el equipo que sería necesario para evaporar la alimentación al reactor de hidrodeshloración.

25 Sin embargo, se ha encontrado que cuando una alimentación líquida que comprende MCA, DCA, una pequeña cantidad de TCA, Hac, y, opcionalmente, algunas trazas de anhídridos de ácido y/o cloruros de ácido, era sometida a una etapa de hidrodeshloración estando los ácidos en la fase líquida, se obtenía un producto de color oscuro debido a la formación de aldehídos que dan lugar a la formación de productos de condensación. Además, la formación excesiva de aldehídos puede producir suciedad en el reactor de hidrodeshloración y en el equipo aguas abajo. Esto se suma también a las emisiones al medio ambiente de la planta de producción.

30 Estas cuestiones no desempeñan un papel significativo en los procedimientos de hidrodeshloración en fase gaseosa, pero constituyen un problema en los procedimientos de hidrodeshloración en fase líquida. La razón de esto es que el tiempo de residencia de los componentes en la columna de hidrogenación es mucho más largo en el caso de un procedimiento de hidrodeshloración en fase líquida en comparación con un procedimiento de hidrodeshloración en fase gaseosa. Esto mejorará la formación de componentes coloreados debido a la condensación aldólica de aldehídos.

35 Por el documento EP 1451136 se conoce que estos aldehídos se pueden eliminar de un circuito de proceso por oxidación utilizando un ácido peroxycarboxílico, tal como ácido peracético. Sin embargo, los ácidos peroxycarboxílicos son potencialmente explosivos, lo que significa que las condiciones de reacción deben ser elegidas cuidadosamente y ser controladas con precisión con el fin de evitar la acumulación de los mismos. Además, si se utiliza un exceso molar en comparación con los aldehídos, es necesario que el ácido peroxycarboxílico sin reaccionar sea destruido después. Con el uso de menos de una cantidad equimolar de ácido peroxycarboxílico, la eliminación de aldehídos no será completa. En resumidas cuentas, este procedimiento es bastante complicado y requiere una gran habilidad.

45 Es por tanto un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de purificación para una alimentación líquida obtenible a partir de la sección de cloración de una planta de MCA que comprende ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, y opcionalmente ácido acético, cloruros de ácido, y/o anhídridos, en donde la etapa de hidrodeshloración produce un producto con un color igual o inferior a 300 unidades Pt-Co, preferiblemente igual o inferior a 200 unidades Pt-Co, y más preferiblemente igual o inferior a 150 unidades Pt-Co, medido según la norma ISO 6271 (con el método visual o con el método espectrofotométrico), cuyo procedimiento es fácil de implementar en los procedimientos de producción de MCA a escala industrial. Más específicamente, dicho color se determina aplicando la norma ISO-6271 a una mezcla de 25 ml de agua y 75 ml de dicho producto. Este producto, que se obtiene directamente de la etapa de hidrodeshloración, se denominará también, de aquí en adelante, producto de hidrogenación.

50 Como resultado, el producto final de MCA que se obtiene después de la destilación (es decir, el producto obtenido después de separar los extremos ligeros del producto MCA en una primera columna de destilación y los extremos pesados en una segunda columna de destilación, denominado también dicho producto, de aquí en adelante, producto de destilación), tiene un color igual o inferior a 100 unidades Pt-Co, preferiblemente igual o inferior a 50 unidades Pt-Co, y preferiblemente igual o inferior a 20 unidades Pt-Co, medido según la norma ISO-6271. Un color inferior a 20 Pt-Co significa que el producto no tiene color cuando se observa con el ojo humano.

El color mencionado anteriormente del producto obtenido de la etapa de hidrodeshloración se determina aplicando la norma ISO-6271 a una mezcla de 25 ml de agua y 75 ml de dicho producto.

Se ha encontrado sorprendentemente, que se cumple este objetivo si se añade una cantidad específica de agua a una alimentación líquida que comprende MCA, DCA, opcionalmente una pequeña cantidad de TCA, opcionalmente HAc, opcionalmente trazas de anhídridos de ácido y/o opcionalmente también algunas trazas de cloruros de ácido, antes de la etapa de hidrodeshloración.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de una alimentación líquida sustancialmente libre de agua que comprende ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, opcionalmente cloruros de ácido, opcionalmente anhídridos, y opcionalmente ácido acético, que comprende las etapas de

(a) añadir agua a la alimentación líquida de tal modo que se obtiene una alimentación líquida que comprende entre 0,01 y 5 % en peso de agua, basado en el peso total de la alimentación líquida obtenida de este modo, y

10 (b) someter posteriormente la alimentación líquida obtenida de este modo a una etapa de hidrodeshloración catalítica, poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno para convertir el ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que comprende uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, depositados sobre un portador.

15 Con el procedimiento según la presente invención, el producto obtenido directamente (denominado también producto de hidrogenación, *vide supra*) será un producto que comprende MCA que tiene un contenido reducido de DCA y un color Pt-Co, determinado según la norma ISO-6271, que es igual o inferior a un valor de 300, preferiblemente igual o inferior a un valor de 200, y más preferiblemente igual o inferior a un valor de 150.

20 Se hace notar que por el término "sustancialmente libre de agua" se entiende que la alimentación líquida a purificar mediante el procedimiento de la presente invención comprende menos de 0,009 % en peso, de agua. Preferiblemente, en dicha alimentación líquida están presentes cloruros de ácido. Debido a la presencia de cloruro de ácido, el contenido en agua de dicha alimentación líquida será cero.

25 Para mayor claridad, se hace notar que, si la alimentación líquida a purificar mediante el procedimiento de la presente invención comprende cloruro de ácido, es necesario añadir agua en un exceso molar con respecto al cloruro de ácido, para que eventualmente se obtenga una alimentación líquida que comprende entre 0,01 y 5 % en peso de agua, basado en el peso total de la alimentación líquida obtenida de este modo.

Se puede añadir agua a la alimentación líquida como agua pura o como una solución acuosa de, por ejemplo, HCl, MCA, o ácido acético.

30 Se observa, además, que el término "cloruros de ácido" como se utiliza a lo largo de la memoria descriptiva, indica preferiblemente cloruro de acetilo o una mezcla del mismo con cloruro de cloroacetilo y/o cloruro de dicloroacetilo. El término "anhídridos (de ácido)" tal como se utiliza a lo largo de la memoria descriptiva indica preferiblemente anhídrido de ácido acético, opcionalmente mezclado con uno o más anhídridos seleccionados del grupo que consiste en anhídrido de ácido acético, anhídrido de DCA, anhídrido de MCA, anhídrido de DCA-MCA, anhídrido de MCA-ácido acético, y anhídrido de ácido acético-DCA.

35 La alimentación líquida sustancialmente libre de agua a purificar por el procedimiento según la presente invención, es preferiblemente la alimentación líquida que se obtiene (después de la recuperación del catalizador) de una sección de una planta de producción de ácido monocloroacético en la que se hace reaccionar ácido acético con cloro en presencia de un catalizador. El catalizador es preferiblemente cloruro de acetilo, que, por ejemplo, puede ser formado *in situ* por la adición de anhídrido acético. La alimentación a someter al procedimiento de la presente invención comprende preferiblemente no más de 35 % en peso de cloruros de ácido, más preferiblemente no más de 15 % en peso de cloruros de ácido, aún más preferiblemente no más de 5 % en peso de cloruros de ácido, todavía más preferiblemente al menos 0,05 % en peso de cloruros de ácido, y aún más preferiblemente al menos 0,01 % en peso de cloruros de ácido, basado en el peso total de dicha alimentación. Lo más preferiblemente, la alimentación a someter al procedimiento de la presente invención, no comprende cloruros de ácido en absoluto. Sin embargo, en la práctica la alimentación a someter al procedimiento de la presente invención, comprende típicamente
45 al menos 0,01 % en peso de cloruros de ácido, basado en el peso total de dicha alimentación.

50 Se ha encontrado que el contenido de agua en la alimentación líquida a someter a la etapa de deshidrocloración (es decir, la etapa b del procedimiento según la presente invención) debe ser al menos 0,01 % en peso de agua, basado en el peso total de la alimentación líquida, con el fin de reducir la formación de subproductos coloreados de modo suficiente para obtener la calidad deseada del producto. Se ha encontrado también que la adición de demasiada agua da como resultado la formación de subproductos poliméricos. Esto es indeseable, ya que estos subproductos poliméricos darán lugar a una pérdida de rendimiento y al bloqueo del equipo. Se ha encontrado que estos problemas se pueden evitar añadiendo agua en una cantidad tal que la alimentación líquida a someter a la etapa de deshidrocloración (etapa (b) del procedimiento de la presente invención) comprenda no más de 5 % en peso de agua, basado en el peso total de dicha alimentación líquida. Como el agua añadida en la etapa (a) normalmente se reciclará a la fase de cloración del procedimiento de producción de MCA junto con los extremos ligeros obtenidos de la primera etapa de destilación como se ha descrito antes, la cantidad de agua añadida se mantiene preferiblemente
55 lo más baja posible para minimizar la cantidad de cloruros de ácido (el cloruro de acetilo se utiliza como catalizador en dicha cloración) que serán destruidos debido a este reciclaje.

- 5 El catalizador heterogéneo que se utiliza en la etapa (b) del procedimiento de purificación según la presente invención, comprende preferiblemente entre 0,1 y 3 % en peso, más preferiblemente entre 0,5 y 2 % en peso, basado en el peso total del catalizador heterogéneo, de uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos. Preferiblemente, el catalizador heterogéneo comprende rutenio, rodio, paladio y/o platino. Más preferiblemente, comprende paladio, platino, o una combinación de los mismos. Lo más preferiblemente, comprende paladio (Pd) y azufre o un compuesto de azufre. Por ejemplo, el catalizador descrito en el documento EP 0557169 o los catalizadores como se describen en el documento EP 0453690 son adecuados para uso en el presente procedimiento.
- 10 El uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos se depositan sobre un portador. Los portadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en carbón activado, alúmina de sílice, óxido de circonio y óxido de titanio. El carbón activado es el más preferido. El portador puede comprender azufre o componentes que contienen azufre (de naturaleza orgánica o inorgánica).
- 15 En una realización preferida, el catalizador heterogéneo que se utiliza en la etapa (b) del procedimiento según la presente invención es paladio sobre un portador de carbón activado, aunque se pueden añadir a la alimentación azufre o componentes que contienen azufre tales como CS₂.
- 20 En una realización, el catalizador se sitúa preferiblemente en un lecho fijo de catalizador, estando depositados el uno o más metales del catalizador de hidrogenación heterogéneo, preferiblemente sobre partículas preparadas a partir de carbón activado, sílice, o alúmina, estando dichas partículas en forma de gránulos de forma irregular, en forma de esferas, de anillos, de tres lóbulos, de cuatro lóbulos, o extruidos. Más preferiblemente, dichas partículas están en la forma de materiales extruidos, de tres lóbulos, o de cuatro lóbulos, que tienen un diámetro entre 0,5 y 5 mm, preferiblemente de 0,8 a 3 mm, y una longitud entre 1 a 10 mm.
- 25 El lecho fijo puede consistir en un lecho individual, o puede estar subdividido en múltiples sub-lechos que se denominan juntos "el lecho fijo de catalizador". El lecho de catalizador o cada sub-lecho están soportados por una rejilla soporte. Además, se puede montar un distribuidor de líquido por encima de la superficie del lecho completo de catalizador y/o por encima de la superficie de uno o más sub-lechos para proporcionar una buena distribución de líquido sobre el diámetro de dicho lecho de catalizador.
- 30 Los materiales de construcción adecuados para estos elementos internos de la columna (es decir, la rejilla soporte y el distribuidor de líquido) incluyen acero revestido de vidrio; tantalio y aleaciones de tantalio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de tantalio sobre acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluyendo revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable; circonio y aleaciones de circonio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas - tales como por ejemplo carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO₂), alúmina (Al₂O₃), vidrio, o cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos; politetrafluoroetileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros - por ejemplo PTFE, polímeros perfluoralcoxi (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE) - sobre acero, acero inoxidable, o plásticos reforzados con fibras; aleaciones de níquel-cromo; aleaciones de níquel-cromo-molibdeno; aleaciones de níquel-cobre; plata, incluyendo revestimientos de plata o recubrimientos de plata sobre acero o acero inoxidable; niobio y aleaciones de niobio; y poliéter éter cetona y acero recubierto con poliéter éter cetona.
- 35 Los materiales de construcción preferidos para las partes internas son acero revestido de vidrio; tantalio y aleaciones de tantalio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de tantalio sobre acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluyendo revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable; circonio y aleaciones de circonio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas tales como carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO₂), alúmina (Al₂O₃), vidrio o cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos; politetrafluoroetileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros - por ejemplo PTFE, polímeros perfluoralcoxi (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE) - sobre acero, acero inoxidable, o plásticos reforzados con fibras
- 40 Los materiales de construcción más preferidos de las partes internas son acero revestido de vidrio; grafito o grafito impregnado; tantalio y aleaciones de tantalio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de tantalio sobre acero o acero inoxidable; y circonio y aleaciones de circonio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable.
- 45 Lo más preferiblemente, el material de construcción para las partes internas es grafito o grafito impregnado.
- 50 La fuente de hidrógeno que se alimenta al procedimiento de purificación según la presente invención es una fuente de hidrógeno gas, que puede ser hidrógeno gas sustancialmente puro o un gas que comprende hidrógeno gas y hasta el 50 % en moles de nitrógeno, cloruro de hidrógeno, o una mezcla de los mismos.
- 55 La alimentación líquida a someter a la etapa de hidrodeshalogenación catalítica (b) según la presente invención (es decir, la alimentación líquida obtenida de la etapa (a) del procedimiento según la presente invención) comprende preferiblemente

- (i) entre 60 y 99,5 % en peso de ácido monocloroacético,
- (ii) entre 0,05 y 20 % en peso, preferiblemente entre 1 y 12 % en peso, de ácido dicloroacético,
- (iii) entre 0 y 30 % en peso de ácido acético,
- (iv) entre 0,1 y 5 % en peso de agua, preferiblemente entre 0,1 y 1 % en peso de agua, más preferiblemente entre 0,1 y 0,5 % en peso de agua, y
- (v) entre 0 y 5 % en peso de otros componentes,

hasta un total de 100 %, basado en el peso total de la alimentación líquida.

Otros componentes pueden incluir una cantidad menor de anhídridos de ácido, ácido tricloroacético, ácido bromoacético, y ácido alfa-cloropropiónico. Se hace notar que, debido a la presencia del agua, los cloruros de ácido no pueden estar presentes en dicha alimentación líquida.

La etapa de hidrodeshalogenación se lleva a cabo preferiblemente utilizando un reactor tubular vertical que contiene el catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido como se ha descrito antes en un lecho fijo (denominado también a veces lecho estacionario de partículas de catalizador).

Sin embargo, también son adecuados otros tipos de reactores bien establecidos. Estos comprenden reactores para suspensiones, ya sean con agitación mecánica o con agitación mediante un reciclado externo de la suspensión, que también pueden llevar un venturi que aspira el gas del espacio de cabeza del reactor (como por ejemplo el mencionado en el documento CN 101 528 657), en el cual el catalizador se suspende en el líquido. Los materiales de construcción de reactores adecuados incluyen acero revestido de vidrio; tantalio y aleaciones de tantalio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de tantalio sobre acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluyendo revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable; circonio y aleaciones de circonio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas - por ejemplo, carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO₂), alúmina (Al₂O₃), vidrio y cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos, politetrafluoretileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros - por ejemplo PTFE, polímeros perfluoralcoxi (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE) - sobre acero, acero inoxidable, o plásticos reforzados con fibras; aleaciones de níquel-cromo; aleaciones de níquel-cromo-molibdeno; aleaciones de níquel-cobre; plata, incluyendo revestimientos o recubrimientos de plata sobre acero o acero inoxidable; niobio y aleaciones de niobio; y poliéter éter cetona y acero recubierto con poliéter éter cetona.

Los materiales de construcción preferidos son acero revestido de vidrio; tantalio y aleaciones de tantalio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de tantalio sobre acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluyendo revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable; circonio y aleaciones de circonio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas - tales como carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO₂), alúmina (Al₂O₃), vidrio y cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos; politetrafluoretileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros - por ejemplo PTFE, polímeros perfluoralcoxi (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE) - sobre acero, acero inoxidable, o plásticos reforzados con fibras

Más preferiblemente, el material de construcción se selecciona del grupo que consiste en acero revestido de vidrio; tantalio y aleaciones de tantalio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de tantalio sobre acero o acero inoxidable; y circonio y aleaciones de circonio, incluyendo revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable.

El material de construcción más preferido es acero revestido de vidrio.

Cuando la etapa de hidrodeshalogenación se lleva a cabo utilizando un reactor tubular vertical que contiene el catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido como se ha descrito antes en un lecho fijo (denominado también a veces lecho estacionario de partículas de catalizador), la alimentación líquida a someter a la etapa de hidrodeshalogenación catalítica (b) según la presente invención, se alimenta a la parte superior del reactor tubular vertical. El hidrógeno gas o la mezcla de hidrógeno gas y hasta un 50 % en moles de un gas inerte se alimenta preferiblemente a la parte superior del reactor tubular vertical (dando como resultado un flujo descendente en equicorriente con la alimentación líquida). El hidrógeno gas o la mezcla de hidrógeno gas y hasta un 50 % en moles de un gas inerte se pueden alimentar también desde la parte inferior del reactor tubular vertical (es decir, en contracorriente con la alimentación líquida); sin embargo, como la ventana de operación es más pequeña (es decir, la capacidad del reactor está limitada por inundación), se prefiere la realización con flujo descendente equicorriente.

Preferiblemente, la alimentación líquida a someter a la etapa de hidrodeshalogenación catalítica (b) según la presente invención se alimenta a la parte superior de dicho reactor tubular vertical a una velocidad superficial de masa entre 1 y 10 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor (el término velocidad superficial de masa (kg/m²/s) se refiere al flujo de masa dividido por el área de la sección transversal

horizontal de dicho reactor). Preferiblemente, se alimenta a la parte superior de dicho reactor tubular vertical a una velocidad superficial de masa de al menos 2 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, más preferiblemente al menos 2,5 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, y lo más preferiblemente al menos 3 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor. Preferiblemente, la alimentación líquida se alimenta a la parte superior de dicho reactor tubular vertical a una velocidad superficial de masa de como máximo 8 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, más preferiblemente a una velocidad superficial de masa de como máximo 7 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, y lo más preferiblemente a una velocidad superficial de masa de como máximo 6 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor.

La fuente de hidrógeno se alimenta a la parte superior del reactor tubular vertical a una velocidad superficial de gas entre 0,025 a 0,25 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical (el término velocidad superficial de gas (m/s) se refiere a la velocidad del gas en base a la sección transversal horizontal de dicho reactor tubular vertical). Preferiblemente, la fuente de hidrógeno se alimenta a la parte superior o inferior del reactor tubular vertical a una velocidad superficial de gas de al menos 0,03 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, más preferiblemente a una velocidad superficial de gas de al menos 0,035 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, y lo más preferiblemente a una velocidad superficial de gas de al menos 0,04 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical. Preferiblemente, se alimenta a una velocidad superficial de gas de como máximo 0,25 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, más preferiblemente de como máximo 0,20 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, y lo más preferiblemente de como máximo 0,15 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical.

La temperatura en la parte superior del reactor tubular vertical se mantiene preferiblemente entre 100 y 200 °C, y más preferiblemente entre 145 y 175 °C. La presión en la parte superior del reactor tubular vertical se mantiene preferiblemente entre 0,2 y 1,0 MPa, preferiblemente entre 0,3 y 0,6 MPa.

Con el fin de minimizar el riesgo de mala distribución del líquido en el reactor de lecho de goteo (véase, por ejemplo, Saroha & Nigam, "Trickle-bed reactors" *Reviews in Chemical Engineering*, 12, 3-4, 207-347, 1996), el lecho fijo en el que está situado el catalizador de hidrogenación heterogéneo preferiblemente ha sido preparado cargando el reactor tubular vertical con el catalizador de hidrogenación heterogéneo utilizando una técnica de carga densa. La mala distribución en lechos de catalizador se sabe que disminuye significativamente el rendimiento del reactor y el tiempo de ejecución. La técnica de carga densa es una técnica de carga convencional en donde el reactor tubular vertical se carga con partículas de catalizador simultáneamente sobre toda la sección transversal de dicho reactor. El resultado es que se obtiene un lecho de catalizador que está cargado uniformemente y en donde la densidad está aumentada en comparación con otras técnicas de carga de reactor. Cuando se compara con el cargado con manga, una técnica de carga bien conocida, la densidad del lecho de catalizador se ha incrementado en un promedio de al menos 10 %, como se puede encontrar en Gert Griffioen and Michel Wijbrands, "Caring for Catalysts," *Hydrocarbon Engineering*, junio 2010. El lecho fijo con catalizador cargado por densidad según la presente invención se puede preparar por ejemplo utilizando las técnicas bien conocidas Densicat® o Catapac™. Los métodos y equipos de carga densa adecuados se describen en los documentos EP 769.462, US 4.051.019, US 4.159.785, EP 0727250, WO 2008/109671, y US 5.449.501.

Una planta de producción de MCA típica, a escala industrial comprende una sección de cloración donde el ácido acético líquido se hace reaccionar con cloro gas en condiciones anhidras utilizando cloruro de acetilo como catalizador. El HCl gaseoso formado en este procedimiento se alimenta típicamente a uno o más condensadores a fin de eliminar y recuperar los componentes orgánicos (tales como cloruro de acetilo, ácido acético, ácido monocloroacético) en el HCl gas. La alimentación líquida obtenible a partir de esta sección de cloración se somete típicamente a una operación de retirada de componentes, utilizando HCl gas para eliminar los anhídridos y/o los cloruros de ácido presentes en dicha alimentación. En el procedimiento según la presente invención, la alimentación líquida obtenible a partir de la sección de cloración de una planta de MCA se somete preferiblemente a una etapa de retirada de componentes antes de ser sometida a la etapa (a) del procedimiento según la presente invención, es decir, antes de la adición de agua en una cantidad tal que se obtiene una alimentación líquida que comprende entre 0,01 y 5 % en peso de agua, basado en el peso total de la alimentación líquida obtenida de este modo. En una realización preferida, dicha etapa de retirada de componentes se realiza a una presión de al menos 1,6 bares, más preferiblemente al menos 1,7 bares, aún más preferiblemente al menos 2 bares, más preferiblemente al menos 3 bares, y lo más preferiblemente al menos 4 bares. Preferiblemente, la etapa de retirada de componentes se lleva a cabo a una presión no superior a 10 bares, más preferiblemente, no superior a 8 bares. La ventaja de realizar esta etapa de retirada de componentes a presión elevada es que, debido a la presión más alta en la columna de destilación, se disolverá más HCl en el producto de la parte inferior de la columna de separación, evitando así la formación de anhídridos de cloruros de ácido. Como resultado, la alimentación líquida a someter a la etapa (b) de deshidrocloración comprende menos anhídrido o incluso no comprende anhídrido en absoluto. Esto es una ventaja ya que debido a la presencia de HCl en la etapa (b) de deshidrocloración, los anhídridos se deben convertir en cloruros de ácido, que posteriormente se pueden convertir en aldehídos, dando lugar a problemas de color como se ha explicado anteriormente.

El procedimiento según la presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo comparativo A

El producto de la cloración que comprende ácido 76,7 % de ácido monocloroacético, 3,1 % de ácido dicloroacético, 12,1 % de ácido acético, 6,2 % de cloruros de acetilo, 1,2 % de anhídridos, 0,7 % de HCl, se alimentó a la parte superior de un separador de cloruro de acetilo a una velocidad de 2793 kg/h. Se alimentó HCl gas a la parte inferior del separador de cloruro de acetilo a una velocidad de 1122 kg/h. La parte inferior del separador de cloruro de acetilo se hizo funcionar a una presión de 5 bares (a) y una temperatura de 126 °C. El producto de la parte inferior del separador de cloruro de acetilo, que comprende 85,3 % de ácido monocloroacético, 3,4 % de ácido dicloroacético, 8,6 % de ácido acético, 1,6 % de cloruros de acetilo y 1,1 % de cloruro de hidrógeno, se mezcló con un flujo de hidrógeno gas de 56 Nm³ por hora. Este líquido-gas se calentó a una temperatura de 163 °C y se alimentó a un distribuidor en la parte superior de un reactor tubular vertical. El reactor tubular vertical contenía un lecho fijo de catalizador con un inventario total de catalizador de 2956 kg y una longitud total de 14 m. Las partículas de catalizador fueron extruidas como se menciona en el documento EP 0557169. El reactor tubular vertical se aisló bien y se hizo funcionar en un modo adiabático. La fase gaseosa que sale del reactor se condensó parcialmente a una temperatura de 40 °C y el reflujo líquido se mezcló con la fase líquida que sale del reactor para obtener el producto de hidrogenación. Se tomó una muestra de este producto de hidrogenación y se midió el color Pt-Co que estaba por encima de 1000 unidades en la escala Pt-Co cuando se mide según la norma ISO 6271. Más específicamente, este color se determinó mediante la aplicación de la norma ISO-6271 a una mezcla de 25 ml de agua y 75 ml de dicho producto. La inspección visual de esta muestra del producto de hidrogenación mostró un líquido muy oscuro.

Como resultado, el producto final después de la destilación (es decir, el producto obtenido después de separar los extremos ligeros del producto de hidrogenación en una primera columna de destilación (con MCA recuperado en la parte inferior de la columna de destilación) y después de separar los extremos pesados en una segunda columna de destilación (con MCA recuperado en la parte superior de la columna de destilación), *vide supra*) estaba fuertemente coloreado. Se tomó una muestra de este producto final y se midió el color Pt-Co que era de 600 unidades en la escala Pt-Co cuando se mide según la norma ISO 6271. Más específicamente, se determinó este color aplicando la norma ISO-6271 a una mezcla de 25 ml de agua y 75 ml de dicho producto.

La inspección visual de esta muestra del producto final mostró un líquido marrón.

Ejemplo 1

Se repitió el ejemplo mencionado anteriormente. Sólo en este caso el agua se mezcló previamente con el producto de la parte inferior del separador de cloruro de acetilo (siendo el producto de la parte inferior del separador de cloruro de acetilo el Ejemplo Comparativo A que comprende 1,6 % de cloruros de ácido) antes de la adición de hidrógeno para obtener un contenido de agua de 0,7 % en peso, basado en el peso total del producto de la parte inferior líquida que contiene agua obtenido así del separador de cloruro de acetilo. En este caso el color Pt-Co del producto de hidrogenación fue de 150 unidades en la escala Pt-Co cuando se mide según la norma ISO 6271 (medido aplicando la norma ISO-6271 a una mezcla de 25 ml de agua y 75 ml de dicho producto). La inspección visual de esta muestra a partir del producto de hidrogenación mostró un líquido amarillo pálido.

Como resultado el producto final después de la destilación (es decir, el producto obtenido después de separar los extremos ligeros del producto de hidrogenación en una primera columna de destilación (con MCA recuperado en la parte inferior de la columna de destilación) y de separar de los extremos pesados en una segunda columna de destilación (con MCA recuperado en la parte superior de la columna de destilación), *vide supra*) era incoloro. Se tomó una muestra del producto final y se midió el color Pt-Co que era inferior a 20 unidades en la escala Pt-Co medido según la norma ISO 6271 (medido mediante la aplicación de la norma ISO-6271 a una mezcla de 25 ml de agua y 75 ml de dicho producto). La inspección visual de esta muestra del producto final mostró un líquido incoloro.

Ejemplo 2

El producto de la cloración que comprende 77,5 % de ácido monocloroacético, 2,4 % de ácido dicloroacético, 14,6 % de ácido acético, 4,2 % de cloruros de acetilo, 0,3 % de anhídridos, y 1,0 % de HCl, se alimentó al separador de cloruro de acetilo a una velocidad de 9800 kg/h. Se alimentó HCl gas a la parte inferior de este separador a una velocidad de 2840 kg/h. Sin embargo, en este caso la parte inferior del separador se hizo funcionar a una presión más baja de 1,6 bares (a) y a una temperatura de 135 °C. Se disolverá menos HCl en el producto de la parte inferior del separador, por lo tanto, el producto de la parte inferior del separador contendrá más anhídridos de ácido. Se tomó una muestra del producto de la parte inferior del separador y se analizó con HPLC y ¹H-RMN para la presencia de anhídridos y cloruros de ácido. La muestra contenía 87,6 % de ácido monocloroacético, 2,7 % de ácido dicloroacético, 9,2 % de ácido acético, 0,1 % de anhídridos, 0,1 % de cloruros de ácido, y 0,3 % de HCl. Cuando se añade agua a este producto procedente del separador para obtener un contenido de agua de 0,4 % en peso, basado en el peso total del producto líquido obtenido de esta manera desde la parte inferior del separador de cloruro de acetilo, las trazas de cloruros de ácido reaccionan vigorosamente con el agua hasta los ácidos correspondientes. Sin embargo, la reacción de los anhídridos con agua es mucho más lenta y es difícil de alcanzar la conversión completa.

Se tomó una muestra después de la adición de agua y se analizó posteriormente con ¹H-RMN para la presencia de anhídridos y cloruros de ácido. La muestra contenía 460 mg/kg de anhídridos y no tenía cloruros de ácido. El producto líquido que contiene agua obtenido así del separador de cloruro de acetilo se mezcló con 160 Nm³/h de hidrógeno. La mezcla de gas-líquido obtenida de este modo se calentó a una temperatura de 160 °C y se alimentó a un distribuidor en la parte superior de un reactor tubular vertical. El reactor tubular vertical contenía un lecho fijo de catalizador con un inventario de catalizador total de 3580 kg y una longitud total de 14 m. Las partículas de catalizador fueron extruidas como se menciona en el documento EP 0557169. El reactor tubular vertical se aisló bien y se hizo funcionar en un modo adiabático. La fase gaseosa que sale del reactor se condensó parcialmente a una temperatura de 40 °C y el reflujo líquido se mezcló con la fase líquida que sale del reactor para obtener el producto de hidrogenación. La presencia de anhídridos en la alimentación a la hidrogenación lleva a la formación de aldehídos en la hidrogenación. Como resultado, se obtiene un producto de hidrogenación de color amarillo. Se toma una muestra del producto de hidrogenación y se mide el color Pt-Co que es de 300 unidades en la escala Pt-Co cuando se mide según la norma ISO 6271. Los niveles de acetaldehído en la muestra están por encima de 600 mg/kg.

Como resultado, el producto final después de la destilación (*vide supra*) muestra un color amarillo pálido. Se toma una muestra de este producto final y se mide el color Pt-Co que es de 100 unidades en la escala Pt-Co cuando se mide según la norma ISO 6271.

Ejemplo 3

El producto de la cloración que comprende 76,5 % de ácido monocloroacético, 3,6 % de ácido dicloroacético, 11,0 % de ácido acético, 8,1 % de cloruros de acetilo, 0,1 % de anhídridos, 0,7 % de HCl, se alimentó a la parte superior de un separador de cloruro de acetilo a una velocidad de 8720 kg/h. Se alimentó HCl gas a la parte inferior de este separador a una velocidad de 3425 kg/h. La parte inferior del separador de cloruro de acetilo se hizo funcionar a una presión elevada de 3,2 bares y a una temperatura de 155 °C. Después de este procedimiento de separación a presión elevada no queda anhídrido presente y sólo hay trazas de cloruros de ácido. Se tomó una muestra del producto de la parte inferior del separador y se analizó con HPLC y ¹H-RMN para la presencia de anhídridos y cloruros de ácido. La muestra contenía 89,8 % de ácido monocloroacético, 4,2 % de ácido dicloroacético, 5,2 % de ácido acético, 0,1 % de cloruros de ácido, y 0,7 % de HCl. Cuando se añadió agua a este producto del separador para obtener un contenido de agua de 0,35 % en peso (basado en el peso total del producto líquido obtenido de esta manera desde la parte inferior del separador de cloruro de acetilo), las trazas de cloruros de ácido reaccionaron vigorosamente con el agua hasta los ácidos correspondientes. Después de la adición de agua se tomó una muestra del producto líquido que contiene agua así obtenido, de la parte inferior del separador de cloruro de acetilo y se analizó con ¹H-RMN para la presencia de anhídridos y cloruros de ácido. La muestra no contenía anhídridos ni cloruros de ácido. El líquido que contiene agua así obtenido de la parte inferior del separador de cloruro de acetilo se mezcló con 200 Nm³/h de hidrógeno. La mezcla de gas-líquido obtenida de este modo se calentó a una temperatura de 160 °C y se alimentó a un distribuidor en la parte superior de un reactor tubular vertical. El reactor tubular vertical contenía un lecho fijo de catalizador con un inventario de catalizador total de 3580 kg y una longitud total de 14 m. Las partículas de catalizador fueron extruidas como se menciona en el documento EP 0557169. El reactor tubular vertical se aisló bien y se hizo funcionar en un modo adiabático. La fase gaseosa que sale del reactor se condensó parcialmente a una temperatura de 40 °C y el reflujo líquido se mezcló con la fase líquida que sale del reactor para obtener el producto de hidrogenación. Se obtuvo un producto de hidrogenación de color amarillo pálido. Se tomó una muestra a partir del producto de hidrogenación y se midió el color Pt-Co que era de 120 unidades en la escala Pt-Co cuando se mide según la norma ISO 6271.

Como resultado, el producto final después de la destilación era incoloro. Se tomó una muestra de este producto final y se midió el color Pt-Co que era inferior a 20 unidades en la escala Pt-Co cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 6271. La inspección visual de esta muestra a partir del producto final mostró un líquido incoloro.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la purificación de una alimentación líquida que comprende menos de 0,009 % en peso de agua y que comprende ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, opcionalmente cloruros de ácido, opcionalmente anhídridos, y opcionalmente ácido acético, que comprende las etapas de
- 5 (a) añadir agua a la alimentación líquida de tal modo que se obtiene una alimentación líquida que comprende entre 0,01 y 5 % en peso de agua, basado en el peso total de la alimentación líquida, y
- (b) someter posteriormente la alimentación líquida obtenida en la etapa (a) a una etapa de hidrodeshalogenación catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno para convertir el ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que
- 10 comprende uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos. depositados sobre un portador.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde antes de la etapa (a), la alimentación líquida es sometida a retirada de componentes utilizando HCl a una presión entre 2 y 10 bares.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el catalizador heterogéneo comprende
- 15 entre 0,1 y 3 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 2 % en peso, basado en el peso total del catalizador heterogéneo, de los uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador heterogéneo comprende paladio y/o platino.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el portador se selecciona del grupo que consiste en carbón activado, sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de titanio, y opcionalmente
- 20 comprende azufre o uno o más componentes que contienen azufre.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la alimentación líquida a someter a la etapa (a) comprende entre 0,01 y 35 % en peso de cloruros de ácido.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la alimentación líquida a someter a la etapa (b) de hidrodeshalogenación catalítica, comprende
- 25 (i) entre 60 y 99,5 % en peso de ácido monocloroacético,
- (ii) entre 0,05 y 20 % en peso, preferiblemente entre 2 y 12 % en peso, de ácido dicloroacético,
- (iii) entre 0,1 y 30 % en peso de ácido acético,
- (iv) entre 0,1 y 5 % en peso de agua, y
- 30 (v) entre 0 y 5 % en peso de otros componentes,
- hasta un total de 100 %, basado en el peso total de la alimentación líquida.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa de hidrodeshalogenación se lleva a cabo utilizando un reactor tubular vertical que contiene el catalizador heterogéneo de hidrogenación sólido.
- 35 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde el catalizador heterogéneo sólido se encuentra en un lecho fijo de catalizador.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde la alimentación líquida a someter a la etapa de hidrodeshalogenación catalítica (b) se alimenta a la parte superior del reactor tubular vertical, y el hidrógeno gas o una mezcla de hidrógeno gas y hasta un 50 % en moles de un gas inerte se alimenta a la parte superior o se
- 40 alimenta a la parte inferior del reactor tubular vertical.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el hidrógeno gas o una mezcla de hidrógeno gas y hasta un 50 % en moles de un gas inerte, se alimenta a la parte superior del reactor tubular vertical, la temperatura en la parte superior del reactor tubular vertical está entre 100 y 200 °C, y en donde la presión en la parte superior del reactor tubular vertical está entre 0,2 y 1,0 MPa.
- 45 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el hidrógeno gas o una mezcla de hidrógeno gas y hasta un 50 % en moles de un gas inerte, se alimenta a la parte inferior del reactor tubular vertical, la temperatura en la parte superior del reactor tubular vertical está entre 100 y 200 °C, y en donde la presión en la parte inferior del reactor tubular vertical está entre 0,2 y 1,0 MPa.