

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 050**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/347** (2006.01)

**C07C 51/487** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2012 PCT/EP2012/070524**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13057126**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2012 E 12778693 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2748139**

54 Título: **Proceso para la hidrodeshloración de una alimentación líquida que comprende ácido dicloroacético**

30 Prioridad:

**20.10.2011 EP 11185953**

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

**18.07.2017**

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;  
VOS, HENDRIK JAN;  
TOLLIN, LARS MAGNUS;  
VAN DEN BERG, JACOBUS y  
VAN HAL, HENRICUS JOHANNES MARINUS  
PETRUS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 625 050 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

Proceso para la hidrodeshalogenación de una alimentación líquida que comprende ácido dicloroacético

La presente invención se refiere a un proceso para la hidrodeshalogenación de una alimentación líquida que comprende ácido dicloroacético (DCA).

5 La ruta industrial predominante para la producción de ácido monocloroacético es hacer reaccionar el ácido acético con cloro. Un proceso tal es conocido comúnmente y, en general, utiliza un reactor en el que se hace reaccionar una mezcla de ácido acético líquido (HAc) con cloro en condiciones anhidras, usando cloruro de acetilo como catalizador. Preferiblemente, el cloruro de acetilo se forma *in situ* mediante la adición, p. ej., de anhídrido acético. En el reactor de cloración se forman ácido monocloroacético (MCA) y HCl gaseoso junto con productos secundarios, de los que son ejemplos el ácido dicloroacético (DCA) y el ácido tricloroacético (TCA).

Después de que la mezcla de productos de reacción que contiene MCA ha pasado por el(los) reactor(es) y la sección de recuperación del catalizador, hay DCA presente en una cantidad significativa, típicamente de aproximadamente el 3-10%. Para reducir la cantidad de DCA en el MCA, la mezcla de productos de reacción que contiene MCA/DCA se somete subsiguientemente a un proceso de purificación. El proceso de purificación puede ser una separación física, como una cristalización o una destilación, o una conversión química, como una reducción en la que se reduce el DCA con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, p. ej., un catalizador a base de metales.

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

20 Con la cristalización, solo es posible reducir la concentración de ácido dicloroacético en una alimentación líquida de ácido monocloroacético crudo en un factor de aproximadamente 4, es decir, por ejemplo, del 3 al 0,7-0,8% en peso, con una recristalización en una etapa. Por consiguiente, para la producción de ácido monocloroacético puro los requerimientos de espacio y tiempo son considerables. Además, después de varias cristalizaciones, queda un líquido madre que comprende una mezcla de ácido monocloroacético y ácido dicloroacético. Aunque este líquido madre comprende todavía al menos el 30% en peso de ácido monocloroacético, dependiendo de las condiciones de enfriamiento, éste no puede convertirse en un producto comercializable por cristalización posterior y debe considerarse como desecho.

Es sabido que la concentración de ácido dicloroacético en un ácido monocloroacético crudo puede reducirse considerablemente mediante una hidrodeshalogenación catalítica (por ejemplo, de acuerdo con los documentos US 5.191.118 y US 5.356.850).

Además, el documento US 3.754.029 describe un proceso continuo para purificar ácido monocloroacético crudo por deshalogenación parcial de los ácidos di 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 por un material de soporte resistente a los ácidos, introducir simultáneamente hidrógeno en un flujo de contracorriente y separar los vapores de ácido acético y ácido monocloroacético contenidos en el gas residual de hidrógeno/cloruro de hidrógeno que sale del reactor por condensación fraccionada.

El documento GB 1.249.718 se refiere a un proceso para la purificación de un material crudo obtenido por la cloración de ácido acético con la formación resultante de ácido monocloroacético, conteniendo dicho material crudo ácido monocloroacético junto con ácido dicloroacético, ácido acético y posiblemente ácido tricloroacético como productos secundarios, mediante las etapas de introducir un exceso de hidrógeno gaseoso en el material crudo líquido calentado a una temperatura de entre 60 y 170°C y suspender en el mismo un catalizador de hidrogenación finamente particulado que consiste en un soporte inerte y un metal noble perteneciente al grupo VII del sistema periódico, con la deshalogenación parcial del ácido dicloroacético y, eventualmente cualquier ácido tricloroacético, a ácido monocloroacético, y aislar el ácido monocloroacético del material hidrogenado, lo que comprende usar el metal noble depositado sobre el soporte inerte en una concentración inferior al 1% en peso y usar el catalizador en el material de alimentación en una concentración de entre el 0,05 y el 15% en peso.

La patente europea EP 0728730 describe un procedimiento a escala de laboratorio para la producción de MCA por cloración de ácido acético que resulta en MCA crudo, en donde el MCA crudo se somete a una hidrogenólisis catalítica antes de la cristalización. La hidrogenólisis catalítica se lleva a cabo poniendo en contacto el MCA crudo que contiene DCA con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido, en donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 125°C a 140°C.

El documento US 5.356.850 se refiere a un catalizador para la deshalogenación de ácidos carboxílicos  $\alpha$ -halogenados en presencia de hidrógeno. Dicho catalizador comprende un metal raro del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos que ha sido depositado sobre un soporte inerte.

El documento US 5.466.650 se refiere a un catalizador formado por un soporte de carbón activado en forma de

partículas o de cilindros con un diámetro de 0,3 a 1,5 mm y una longitud de 0,3 a 5 mm o de esferas con un diámetro de 0,3 a 2 mm, estando cargadas dichas partículas con un metal precioso del grupo 8.

5 El documento GB 1.411.214 describe un proceso a escala de laboratorio para la purificación continua de MCA crudo por deshalogenación parcial de las impurezas de ácidos di y tricloroacético en el mismo con hidrógeno para formar MCA, que comprende las etapas de (a) poner íntimamente en contacto el hidrógeno con al menos parte del producto hidrogenado a una temperatura de 5 a 20°C por encima de la temperatura de hidrogenación; (b) deshalogenar los ácidos di y tricloroacético haciendo gotear el ácido crudo fundido a una temperatura de 110 a 155°C a través de un catalizador de hidrogenación que comprende un metal noble del grupo 8 de la tabla periódica que ha sido precipitado sustancialmente sobre la superficie geométrica de un soporte resistente a los ácidos en contracorriente con el hidrógeno de la etapa (a); y (c) fraccionar la mezcla gaseosa obtenida en la etapa (b) a una temperatura de 115 a 135°C para producir un reflujo parcial.

15 El documento WO 2008/025758 describe un proceso 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 del 2 al 40% en peso, en donde dicha mezcla, mezclada además con un catalizador de hidrogenación suspendido, se mezcla con hidrógeno gaseoso y el sistema de recirculación de líquido se acopla por medio de una boquilla mezcladora eyectora, en cuyo reactor el gas y el líquido circulan en flujo de contracorriente y la intensidad de mezclado introducida en la fase líquida es de al menos 50 W/l de fase líquida.

20 En G. Mary *et al.* "Trickle-Bed Laboratory Reactors for Kinetic Studies", Int. J. Chem. Reactor Eng., 1 de enero de 2009, se revisan diferentes fenómenos que afectan a los reactores de lecho de goteo de laboratorio. En S. T. Sie *et al.* "Process development and scale up: III scale-up and scale-down or trickle bed processes", Delft University of Technology, 1 de enero de 1998, se analizan las normas de escalado de los reactores de goteo de laboratorio, así como la influencia de los parámetros de escala sobre la distribución del tiempo de permanencia y el contacto con el catalizador en condiciones que son típicas para el hidrot ratamiento de aceites.

25 M. Bhaskar *et al.*, en Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 43, n.º 21, 1 de octubre de 2004, pp. 6654-6669, analizan un modelo heterogéneo trifásico desarrollado para simular el rendimiento de una planta piloto y reactores de lecho de goteo industriales aplicados a la hidrosulfuración de fracciones de gasóleo.

30 Esta reacción puede llevarse a cabo en la fase de vapor (por ejemplo, de acuerdo con los documentos NL 109.769 y DE 1.072.980). Sin embargo, esta reacción en la fase de vapor requiere la evaporación de la alimentación suministrada al reactor de hidrosulfuración, lo que es poco atractivo con respecto al consumo de energía y los costes de inversión para el equipo de transferencia de calor requerido.

35 Alternativamente, la hidrosulfuración se lleva a cabo en reactores de suspensión, en los que el catalizador se dispersa finamente en la fase líquida (por ejemplo, de acuerdo con los documentos US 2.863.917, DE 1.816.931 y WO 2008/025758). La problemática separación del catalizador finamente disperso de la fase líquida es una desventaja significativa de estos tipos de reactores y el alto grado de retromezclado, en caso de la operación continua de estos reactores, hará necesarios múltiples reactores en serie para conseguir altas conversiones. Esto último conducirá a elevados costes de inversión. Otra posibilidad es alimentar el ácido monocloroacético crudo líquido por la parte superior de un reactor tubular vertical, en el que gotea hacia abajo sobre un catalizador heterogéneo alojado en un lecho fijo, mientras se alimenta hidrógeno por la parte superior o inferior del reactor tubular vertical (por ejemplo, de acuerdo con el documento US 3.754.029). Estos reactores se conocen comúnmente como reactores de lecho de goteo. Sin embargo, desde un punto de vista hidrodinámico, este modo de operación (con el gas en flujo de contracorriente) es desventajoso, ya que limita la capacidad de la columna del reactor por inundación.

45 Por consiguiente, se prefiere alimentar el ácido monocloroacético crudo líquido por la parte superior de un reactor tubular vertical, en el que gotea hacia abajo sobre un catalizador heterogéneo alojado en un lecho fijo, con un flujo descendente paralelo de la fuente de hidrógeno (como también se menciona en los documentos US 3.754.029, RU 2.318.796 o RU 2.391.331). Este modo de operación evita el uso excesivo de energía para la evaporación del líquido alimentado a la columna del reactor, elude la problemática separación del catalizador finamente disperso en los reactores de suspensión y hace posible una ventana de operación más amplia en comparación con los reactores de lecho de goteo operados con flujo de contracorriente de la fuente de hidrógeno.

50 El diseño y escalado de estos reactores de lecho de goteo (también denominados a lo largo de esta memoria descriptiva reactores tubulares verticales) es muy complejo, debido a la complicada hidrodinámica, como discuten, p. ej., Shah (Y. T. Shah, Gas-liquid-solid reactor design, McGraw-Hill Inc., 1979, p. 93), Westerterp y Wammes (K. Roel Westerterp, Wino J. A. Wammes: "Three-Phase Trickle-Bed Reactors" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005) y Hofmann (Hans Hofmann, "Hydrodynamics and hydrodynamic models of fixed bed reactors" en Agostini Gianetto y Peter L. Silveston (eds.), Multiphase chemical reactors - theory, design, scale-up, Hemisphere Publishing Co., 1986). Además, es imposible operar un reactor tubular vertical de laboratorio y un reactor tubular vertical industrial simultáneamente con la misma velocidad espacial horaria de líquido (es decir, la cantidad de líquido alimentado al reactor por hora por unidad de volumen de catalizador) y la misma velocidad másica superficial (es decir, la cantidad de líquido alimentado al reactor por metro

cuadrado de sección transversal), debido a la gran diferencia entre la geometría de tales unidades (véase Mary *et al.*, "Trickle-Bed Laboratory Reactors for Kinetic Studies," International Journal of Chemical Reactor Engineering, vol. 7: R2, 2009).

5 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso a escala industrial para la purificación de ácido monocloroacético mediante la hidrodeshloración catalítica de ácido dicloroacético (y opcionalmente ácido tricloroacético) en un reactor tubular vertical, en donde se consiga una mayor tasa de transferencia de masa en combinación con una distribución del tiempo de permanencia similar a la del flujo de pistón y en donde se consiga una mayor conversión.

10 Por "un proceso a escala industrial" se entiende que la etapa de hidrodeshloración catalítica se lleva a cabo en un reactor tubular vertical dimensionado a escala industrial, lo que de aquí en adelante indica un reactor tubular vertical con un diámetro igual o superior a 0,4 m.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso a escala industrial para la purificación de ácido monocloroacético mediante la hidrodeshloración catalítica de ácido dicloroacético (y opcionalmente ácido tricloroacético) en un reactor tubular vertical, a la vez que se minimiza la cantidad de catalizador requerida.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado que estos objetivos se cumplen cuando, para un reactor tubular vertical con un determinado diámetro, la velocidad másica superficial del líquido y la velocidad superficial del gas están dentro de un cierto intervalo, de manera que se obtiene un gradiente de presión axial medio relativamente elevado. Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso en donde una alimentación líquida que comprende ácido monocloroacético, ácido dicloroacético y opcionalmente ácido acético y/o ácido tricloroacético se somete a una  
20 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 depositado sobre un soporte, caracterizado por que dicha etapa de hidrodeshloración catalítica se lleva a cabo en un reactor tubular vertical con un diámetro superior a 0,4 m, estando situado el catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido en un lecho catalítico fijo, en donde la alimentación líquida se alimenta por la parte superior de dicho reactor tubular vertical con una velocidad másica superficial de entre 1 y 10 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular vertical y a una tasa de entre 250 y 3.000 kg/h por metro cúbico de dicho lecho catalítico, en donde la fuente de hidrógeno se alimenta por la parte superior o inferior del reactor tubular vertical con una velocidad superficial del gas de entre 0,025 y 0,25 Nm<sup>3</sup>/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor  
25 tubular vertical, para obtener así un gradiente de presión axial medio de al menos 2 kPa por metro de dicho lecho catalítico, en donde la temperatura en la parte superior del reactor tubular vertical es de entre 100 y 200°C y en donde la presión en la parte superior del reactor tubular vertical es de entre 0,2 y 1,0 MPa.

30 En una realización preferida, la alimentación líquida que se alimenta por la parte superior del reactor tubular vertical comprende al menos el 5,5% en peso de ácido acético. El ácido acético se evaporará en parte en el reactor de lecho de goteo y de este modo aumentará la caída de presión en el reactor, lo que resultará en un mayor coeficiente de transferencia de masa.

35 El catalizador de hidrogenación heterogéneo según la presente invención comprende preferiblemente entre el 0,1 y el 3% en peso, más preferiblemente entre el 0,5 y el 2% en peso, con respecto al 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 bien azufre o un compuesto de azufre. Por ejemplo, el catalizador descrito en la patente europea EP 0557169 o los catalizadores descritos en la patente europea EP 0453690 son adecuados para uso en el presente proceso.

40 El soporte en el que se han depositado el uno o más metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en carbón activado, sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de titanio. El más preferido es carbón activado. El soporte puede comprender azufre o componentes que contienen azufre (de naturaleza orgánica o inorgánica).

45 En una realización preferida, el catalizador heterogéneo que se usa en la etapa (b) del proceso según la presente invención es paladio sobre un soporte de carbón activado, mientras que es posible añadir a la alimentación azufre o componentes que contienen azufre como CS<sub>2</sub>.

50 En una realización, el uno o más metales del catalizador de hidrogenación heterogéneo se han depositado sobre partículas preparadas a partir de carbón activado, sílice o alúmina, estando dichas partículas en forma de gránulos de forma irregular, esferas, anillos, trilóbulos, cuadrilóbulos o extrusiones. Más preferiblemente, dichas partículas están en forma de extrusiones, trilóbulos o cuadrilóbulos, con un diámetro de entre 0,5 y 5 mm, preferiblemente de  
55 0,8 a 3 mm, y una longitud de entre 1 y 10 mm.

El catalizador está situado en un lecho catalítico fijo. Este lecho fijo puede consistir en un único lecho o puede estar subdividido en múltiples sublechos que se denominan conjuntamente "el lecho catalítico fijo". El lecho catalítico o cada sublecho están soportados por una rejilla de soporte. Además, puede haber montado un distribuidor de líquido

por encima de la superficie de la totalidad del catalizador y/o por encima de la superficie de uno o más de los sublechos para proporcionar una buena distribución del líquido sobre el diámetro de dicho lecho catalítico.

5 Los materiales de construcción adecuados para estos elementos internos de la columna (es decir, la rejilla de soporte y el distribuidor de líquido) incluyen acero vitrificado; tántalo y aleaciones de tántalo, incluidos revestimientos o recubrimientos de tántalo sobre acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluidos revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable; circonio y aleaciones de circonio, incluidos revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas, como p. ej., carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), vidrio o cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos; politetrafluoroetileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros –p. ej., PTFE, perfluoroalcoxipolímeros (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE)– sobre  
10 acero, acero inoxidable o plásticos reforzados con fibras; aleaciones de níquel y cromo; aleaciones de níquel, cromo y molibdeno; aleaciones de níquel y cobre; plata, incluidos revestimientos o recubrimientos de plata sobre acero o acero inoxidable; niobio y aleaciones de niobio; y polieteretercetona y acero recubierto de PEEK.

15 Los materiales de construcción preferidos para los elementos internos son acero vitrificado; tántalo y aleaciones de tántalo, incluidos revestimientos o recubrimientos de tántalo sobre acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluidos revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable; circonio y aleaciones de circonio, incluidos revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas, como carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), vidrio o cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos; politetrafluoroetileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros –p. ej.,  
20 PTFE, perfluoroalcoxipolímeros (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE)– sobre acero, acero inoxidable o plásticos reforzados con fibras.

25 Los materiales de construcción más preferidos para los elementos internos son acero vitrificado; grafito o grafito impregnado; tántalo y aleaciones de tántalo, incluidos revestimientos o recubrimientos de tántalo sobre acero o acero inoxidable; y circonio y aleaciones de circonio, incluidos revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable.

Lo más preferiblemente, el material de construcción para los elementos internos es grafito o grafito impregnado.

La fuente de hidrógeno que se alimenta en el proceso de purificación según la presente invención es una fuente de hidrógeno gaseoso, que puede ser sustancialmente hidrógeno gaseoso puro o un gas que comprende hidrógeno gaseoso y hasta el 50% en moles de nitrógeno, cloruro de hidrógeno o una mezcla de los mismos.

30 La etapa de hidrodeshloración se lleva a cabo usando un reactor tubular vertical que contiene el catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido como se describió anteriormente en un lecho fijo (también denominado algunas veces lecho estacionario de partículas de catalizador). Los materiales adecuados para la construcción del reactor incluyen acero vitrificado; tántalo y aleaciones de tántalo, incluidos revestimientos o recubrimientos de tántalo sobre  
35 acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluidos revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable; circonio y aleaciones de circonio, incluidos revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas, p. ej., carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), vidrio y cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos; politetrafluoroetileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros –p. ej., PTFE, perfluoroalcoxipolímeros (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE)– sobre acero, acero inoxidable o plásticos reforzados con fibras; aleaciones de  
40 níquel y cromo; aleaciones de níquel, cromo y molibdeno; aleaciones de níquel y cobre; plata, incluidos revestimientos o recubrimientos de plata sobre acero o acero inoxidable; niobio y aleaciones de niobio; y polieteretercetona y acero recubierto de PEEK. Los materiales de construcción preferidos son acero vitrificado; tántalo y aleaciones de tántalo, incluidos revestimientos o recubrimientos de tántalo sobre acero o acero inoxidable; platino y aleaciones de platino, incluidos revestimientos o recubrimientos de platino sobre acero o acero inoxidable;  
45 circonio y aleaciones de circonio, incluidos revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable; grafito o grafito impregnado; cerámicas, como carburo de silicio (SiC), circonita (ZrO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), vidrio y cuarzo; ladrillos resistentes a los ácidos; politetrafluoroetileno (PTFE); revestimientos o recubrimientos de fluoropolímeros –p. ej., PTFE, perfluoroalcoxipolímeros (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP) o polietilenclorotrifluoroetileno (ECTFE)– sobre acero, acero inoxidable o plásticos reforzados con fibras. Más  
50 preferiblemente, el material de construcción se selecciona del grupo que consiste en acero vitrificado; tántalo y aleaciones de tántalo, incluidos revestimientos o recubrimientos de tántalo sobre acero o acero inoxidable; y circonio y aleaciones de circonio, incluidos revestimientos o recubrimientos de circonio sobre acero o acero inoxidable.

El material de construcción más preferido es acero vitrificado.

55 La alimentación líquida que comprende ácido monocloroacético, ácido dicloroacético y opcionalmente ácido acético y/o ácido tricloroacético se alimenta por la parte superior del reactor tubular vertical. El hidrógeno gaseoso o la mezcla de hidrógeno gaseoso y hasta el 50% en moles de un gas inerte se alimenta preferiblemente por la parte superior del reactor tubular vertical (lo que resulta en un flujo descendente paralelo con la alimentación líquida). El hidrógeno gaseoso o la mezcla de hidrógeno gaseoso y hasta el 50% en moles de un gas inerte puede alimentarse también por 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 queda limitada por inundación), se prefiere la realización con flujo descendente paralelo.

Como se mencionó anteriormente, la alimentación líquida se alimenta por la parte superior de dicho reactor tubular vertical con una velocidad másica superficial de entre 1 y 10 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal de dicho reactor (el término velocidad másica superficial ( $\text{kg/m}^2/\text{s}$ ) se refiere al flujo másico dividido por el área de sección transversal horizontal de dicho reactor). Preferiblemente, se alimenta por la parte superior de dicho reactor tubular vertical con una velocidad másica superficial de al menos 2 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal de dicho reactor, más preferiblemente de al menos 2,5 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal de dicho reactor y, lo más preferiblemente, de al menos 3 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal de dicho reactor. Preferiblemente, la alimentación líquida se alimenta por la parte superior de dicho reactor tubular vertical con una velocidad másica superficial de como máximo 8 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal de dicho reactor, más preferiblemente con una velocidad másica superficial de como máximo 7 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal de dicho reactor y, lo más preferiblemente, con una velocidad másica superficial de como máximo 6 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal de dicho reactor.

La fuente de hidrógeno se alimenta por la parte superior del reactor tubular vertical con una velocidad superficial del gas de entre 0,025 y 0,25  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular horizontal (el término velocidad superficial del gas se refiere a la velocidad del gas ( $\text{m/s}$ ) con respecto a la sección transversal horizontal de dicho reactor tubular vertical). Preferiblemente, la fuente de hidrógeno se alimenta por la parte superior o inferior del reactor tubular vertical con una velocidad superficial del gas de al menos 0,03  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, más preferiblemente con una velocidad superficial del gas de al menos 0,035  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular horizontal y, lo más preferiblemente, con una velocidad superficial del gas de al menos 0,04  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular horizontal. Preferiblemente, se alimenta con una velocidad superficial del gas de como máximo 0,25  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular horizontal, más preferiblemente con una velocidad superficial del gas de como máximo 0,20  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular horizontal y, lo más preferiblemente, con una velocidad superficial del gas de como máximo 0,15  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular horizontal.

La temperatura en la parte superior del reactor 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, p. ej., Saroha y Nigam, "Trickle-bed reactors," Reviews in Chemical Engineering, 12, 3-4, 207-347, 1996), preferiblemente, el lecho fijo en el que está situado el catalizador de hidrogenación heterogéneo ha sido preparado cargando el reactor tubular vertical con el catalizador de hidrogenación heterogéneo mediante una técnica de carga densa. Es sabido que la mala distribución en los lechos catalíticos disminuye significativamente el rendimiento y el tiempo de operación de los reactores. La técnica de carga densa es una técnica de carga convencional en la que el reactor tubular vertical se carga con partículas de catalizador simultáneamente en la totalidad de la sección transversal de dicho reactor. El resultado es que se obtiene un lecho catalítico que está cargado uniformemente y en donde la densidad es mayor en comparación con otras técnicas de carga de reactores. Cuando se compara con la carga con manga, una técnica de carga bien conocida, la densidad del lecho catalítico aumenta en una media de al menos el 10%, como puede encontrarse en Gert Griffioen y Michel Wijbrands, "Caring for Catalysts", Hydrocarbon Engineering, junio de 2010. El lecho fijo con el catalizador densamente cargado según la presente invención puede prepararse, por ejemplo, usando las técnicas bien conocidas Densicat® o Catapac®. Los procedimientos y equipos adecuados para la carga densa se describen en los documentos EP 769462, US 4.051.019, US 4.159.785, EP 0727250, WO 2008/109671 y US 5.449.501.

La alimentación líquida que ha de someterse al proceso según la invención comprende preferiblemente

(i) entre el 60 y el 99,5% en peso de ácido monocloroacético,

(ii) entre el 0,05 y el 20% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 12% en peso de ácido dicloroacético,

(iii) entre el 0 y el 30% en peso de ácido acético,

(iv) entre el 0,1 y el 5% en peso de agua, preferiblemente entre el 0,1 y el 1% en peso de agua, lo más preferiblemente entre el 0,1 y el 0,5% en peso de agua, y

(v) entre el 0 y el 5% en peso de otros componentes,

hasta un total del 100%, con respecto al peso total de la alimentación líquida.

Otros componentes pueden incluir una pequeña cantidad de anhídridos, ácido tricloroacético, ácido bromoacético y ácido  $\alpha$ -cloropropiónico. Se señala que, debido a la presencia de agua, no puede haber presentes cloruros de ácido en dicha alimentación líquida.

5 La alimentación líquida que ha de someterse al proceso según la invención comprende preferiblemente al menos el 5,5% en peso de ácido acético, más preferiblemente al menos el 6% en peso de ácido acético y, lo más preferiblemente, al menos el 8% en peso de ácido acético, con respecto al peso total de la alimentación líquida. Preferiblemente, no hay presente más del 20% en peso de ácido acético en la alimentación líquida, más preferiblemente no hay presente más del 12% en peso de ácido acético en la alimentación líquida, con respecto al peso total de la alimentación líquida.

10 El proceso según la presente invención se ilustra más detalladamente en los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Ejemplo comparativo 1

Una alimentación líquida de 1.620 kg/h que comprendía el 88,1% de ácido monocloroacético, el 4,1% de ácido dicloroacético, el 5,4% de ácido acético, el 1,9% de HCl y el 0,5% de agua se mezcló con 3,86 kg/h de hidrógeno. La mezcla de gas y líquido resultante se calentó a 171°C y se alimentó por la parte superior de una columna vertical de un diámetro de 0,8 m y una longitud de 16 m. La columna vertical estaba llena de un catalizador que comprendía el 1% de Pd sobre un soporte de carbón activado (partículas de catalizador comparables a las descritas en el ejemplo 1 de la patente europea EP 0557169). Las partículas de catalizador se cargaron en el reactor llenando primeramente el reactor con agua y añadiendo (lentamente) el catalizador. En caso necesario, se dejó drenar el agua por la parte inferior del reactor para evitar el desborde de dicho reactor durante el llenado con el catalizador. El reactor se drena totalmente después de haber añadido todo el catalizador necesario. Las partículas de catalizador estaban en forma de extrusiones con un diámetro de 1,5 mm y una relación media entre longitud y diámetro de 1,84. La presión en la parte superior de la columna se mantuvo a 0,32 MPa. La caída de presión en la columna vertical fue de 4 kPa. El flujo de gas desde la parte inferior del reactor se hizo pasar a través de un condensador y los vapores de condensación se mezclaron con el líquido saliente por la parte inferior del reactor, lo que resultó en una mezcla cruda que comprendía el 0,19% de ácido dicloroacético. El producto final de ácido monocloroacético comprendió el 0,20% de ácido dicloroacético después de separar por destilación los extremos ligero y pesado.

#### Ejemplo comparativo 2

Una alimentación líquida de 1.620 kg/h que comprendía el 88,1% de ácido monocloroacético, el 4,1% de ácido dicloroacético, el 5,4% de ácido acético, el 1,9% de HCl y el 0,5% de agua se mezcló con 3,86 kg/h de hidrógeno. La mezcla de gas y líquido resultante se calentó a 171°C y se alimentó por la parte superior de una columna vertical de un diámetro de 0,6 m y una longitud de 16 m, lo que redujo la cantidad de catalizador de 8 m<sup>3</sup> a 4,5 m<sup>3</sup>. La columna vertical estaba llena de un catalizador que comprendía el 1% de Pd sobre un soporte de carbón activado (partículas de catalizador comparables a las descritas en el ejemplo 1 de la patente europea EP 0557169). Las partículas de catalizador se cargaron en el reactor llenando primeramente el reactor con agua y añadiendo (lentamente) el catalizador. En caso necesario, se dejó drenar el agua por la parte inferior del reactor para evitar el desborde de dicho reactor durante el llenado con el catalizador. El reactor se drena totalmente después de haber añadido todo el catalizador necesario. Las partículas de catalizador estaban en forma de extrusiones con un diámetro de 1,5 mm y una relación media entre longitud y diámetro de 1,84. La presión en la parte superior de la columna se mantuvo a 0,32 MPa. La caída de presión en la columna vertical fue de 27 kPa. El flujo de gas desde la parte inferior del reactor se hizo pasar a través de un condensador y los vapores de condensación se mezclaron con el líquido saliente por la parte inferior del reactor, lo que resultó en una mezcla cruda que comprendía el 0,11% de ácido dicloroacético. El producto final de ácido monocloroacético, después de separar por destilación los extremos ligero y pesado, comprendió el 0,11% de ácido dicloroacético.

Los resultados que se muestran en los ejemplos comparativos 1 y 2 demuestran claramente que con menos catalizador (en una columna de menor diámetro) se obtiene un producto más puro.

#### Ejemplo 5

Una alimentación líquida de 4.043 kg/h que comprendía el 88,1% de ácido monocloroacético, el 4,1% de ácido dicloroacético, el 5,4% de ácido acético, el 1,9% de HCl y el 0,5% de agua se mezcló con 8,91 kg/h de hidrógeno. La mezcla de gas y líquido resultante se calentó a 171°C y se alimentó por la parte superior de una columna vertical de un diámetro de 0,8 m y una longitud de 16 m. La columna vertical estaba llena de un catalizador que comprendía el 1% de Pd sobre un soporte de carbón activado (partículas de catalizador comparables a las descritas en el ejemplo 1 de la patente europea EP 0557169). Las partículas de catalizador se cargaron en el reactor llenando primeramente el reactor con agua y añadiendo (lentamente) el catalizador. En caso necesario, se dejó drenar el agua por la parte inferior del reactor para evitar el desborde de dicho reactor durante el llenado con el catalizador. El reactor se drena totalmente después de haber añadido todo el catalizador necesario. Las partículas de catalizador estaban en forma de extrusiones con un diámetro de 1,5 mm y una relación media entre longitud y diámetro de 1,84. La presión en la parte superior de la columna se mantuvo a 0,4 MPa. La caída de presión en la columna vertical fue de 31 kPa. El flujo de gas desde la parte inferior del reactor se hizo pasar a través de un condensador y los vapores de

condensación se mezclaron con el líquido saliente por la parte inferior del reactor, lo que resultó en una mezcla cruda que comprendía el 0,074% de ácido dicloroacético. El producto final de ácido monocloroacético comprendió el 0,080% de ácido dicloroacético, después de separar por destilación los extremos ligero y pesado.

#### Ejemplo 6

5 Una alimentación líquida de 4.043 kg/h que comprendía el 87,0% de ácido monocloroacético, el 4,1% de ácido dicloroacético, el 6,5% de ácido acético, el 1,9% de HCl y el 0,5% de agua se mezcló con 8,91 kg/h de hidrógeno. La mezcla de gas y líquido resultante se calentó a 171°C y se alimentó por la parte superior de una columna vertical de un diámetro de 0,8 m y una longitud de 16 m. La columna vertical estaba llena de un catalizador que comprendía el 1% de Pd sobre un soporte de carbón activado (partículas de catalizador comparables a las descritas en el ejemplo 1 de la patente europea EP 0557169). Las partículas de catalizador se cargaron en el reactor llenando primeramente el reactor con agua y añadiendo (lentamente) el catalizador. En caso necesario, se dejó drenar el agua por la parte inferior del reactor para evitar el desborde de dicho reactor durante el llenado con el catalizador. El reactor se drena totalmente después de haber añadido todo el catalizador necesario. Las partículas de catalizador estaban en forma de extrusiones con un diámetro de 1,5 mm y una relación media entre longitud y diámetro de 1,84. La presión en la parte superior de la columna se mantuvo a 0,4 MPa. La caída de presión en la columna vertical fue de 33 kPa. El flujo de gas desde la parte inferior del reactor se hizo pasar a través de un condensador y los vapores de condensación se mezclaron con el líquido saliente por la parte inferior del reactor, lo que resultó en una mezcla cruda que comprendía el 0,068% de ácido dicloroacético. El producto final de ácido monocloroacético comprendió el 0,074% de ácido dicloroacético, después de separar por destilación los extremos ligero y pesado.

20 Los resultados que se muestran en los ejemplos 5 y 6 demuestran de nuevo que con un contenido mayor de ácido acético en la alimentación se obtiene un producto aún más puro.

#### Ejemplo 7

25 Una alimentación líquida de 4.043 kg/h que comprendía el 87,0% de ácido monocloroacético, el 4,1% de ácido dicloroacético, el 6,5% de ácido acético, el 1,9% de HCl y el 0,5% de agua se mezcló con 8,91 kg/h de hidrógeno. La mezcla de gas y líquido resultante se calentó a 171°C y se alimentó por la parte superior de una columna vertical de un diámetro de 0,6 m y una longitud de 20 m. La columna vertical estaba llena de un catalizador que comprendía el 1% de Pd sobre un soporte de carbón activado (partículas de catalizador comparables a las descritas en el ejemplo 1 de la patente europea EP 0557169). Las partículas de catalizador se cargaron en el reactor llenando primeramente el reactor con agua y añadiendo (lentamente) el catalizador. En caso necesario, se dejó drenar el agua por la parte inferior del reactor para evitar el desborde de dicho reactor durante el llenado con el catalizador. El reactor se drena totalmente después de haber añadido todo el catalizador necesario. Las partículas de catalizador estaban en forma de extrusiones con un diámetro de 1,5 mm y una relación media entre longitud y diámetro de 1,84. La presión en la parte superior de la columna se mantuvo a 0,4 MPa. La caída de presión en la columna vertical fue de 157 kPa. El flujo de gas desde la parte inferior del reactor se hizo pasar a través de un condensador y los vapores de condensación se mezclaron con el líquido saliente por la parte inferior del reactor, lo que resultó en una mezcla cruda que comprendía el 0,043% de ácido dicloroacético. El producto final de ácido monocloroacético comprendió el 0,047% de ácido dicloroacético, después de separar por destilación los extremos ligero y pesado.

Los resultados que se muestran en los ejemplos 6 y 7 demuestran que con menos catalizador (en una columna de menor diámetro) se obtiene un producto aún más puro.

#### 40 Ejemplo 8

Una alimentación líquida de 4.043 kg/h que comprendía el 87,0% de ácido monocloroacético, el 4,1% de ácido dicloroacético, el 6,5% de ácido acético, el 1,9% de HCl y el 0,5% de agua se mezcló con 8,91 kg/h de hidrógeno. La mezcla de gas y líquido resultante se calentó a 171°C y se alimentó por la parte superior de una columna vertical de un diámetro de 0,8 m y una longitud de 12 m. La columna vertical estaba llena de un catalizador que comprendía el 1% de Pd sobre un soporte de carbón activado (partículas de catalizador comparables a las descritas en el ejemplo 1 de la patente europea EP 0557169). El reactor se llenó con el catalizador mediante la técnica de carga densa Densicat®. Otras técnicas de carga densa, incluida p.ej., la técnica de carga densa Catapac®, también son adecuadas. Las partículas de catalizador estaban en forma de extrusiones con un diámetro de 1,5 mm y una relación media entre longitud y diámetro de 1,84. La presión en la parte superior de la columna se mantuvo a 0,4 MPa. La caída de presión en la columna vertical fue de 97 kPa. El flujo de gas desde la parte inferior del reactor se hizo pasar a través de un condensador y los vapores de condensación se mezclaron con el líquido saliente por la parte inferior del reactor, lo que resultó en una mezcla cruda que comprendía el 0,027% de ácido dicloroacético. El producto final de ácido monocloroacético comprendió el 0,030% de ácido dicloroacético, después de separar por destilación los extremos ligero y pesado.

55 La diferencia entre los ejemplos 5, 6, 7 y 8 es que, en el ejemplo 8, el catalizador se cargó usando una técnica de carga densa y se aplicó un alto gradiente de presión axial medio. Esto resulta en un producto puro.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso en donde una alimentación líquida que comprende ácido monocloroacético, ácido dicloroacético y opcionalmente ácido acético y/o ácido tricloroacético se somete a una etapa de hidrodeshalogenación catalítica poniéndola en contacto con hidrógeno gaseoso o con un gas que comprende hidrógeno gaseoso y hasta el 50% en moles de nitrógeno, cloruro de hidrógeno o una mezcla de los mismos, 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 depositado sobre un soporte, caracterizado por que dicha etapa de hidrodeshalogenación catalítica se lleva a cabo en un reactor tubular vertical con un diámetro superior a 0,4 m, estando situado el catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido en un lecho catalítico fijo, en donde la alimentación líquida se alimenta por la parte superior de dicho reactor tubular vertical con una velocidad másica superficial de entre 1 y 10 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular vertical y a una tasa de entre 250 y 3.000 kg/h por metro cúbico de dicho lecho catalítico, en donde el hidrógeno gaseoso o el gas que comprende hidrógeno gaseoso y hasta el 50% en moles de nitrógeno, cloruro de hidrógeno o una mezcla de los mismos se alimenta por la parte superior o inferior del reactor tubular vertical con una velocidad superficial del gas de entre 0,025 y 0,25 Nm<sup>3</sup>/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, para obtener así un gradiente de presión axial medio de al menos 2 kPa por metro de dicho lecho catalítico, en donde la temperatura en la parte superior del reactor tubular vertical es de entre 100 y 200°C y en donde la presión en la parte superior del reactor tubular vertical es de entre 0,2 y 1,0 MPa.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde la alimentación líquida alimentada por la parte superior de dicho reactor tubular vertical comprende al menos el 5,5% en peso de ácido acético.
3. Proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el lecho fijo en el que está situado el catalizador de hidrogenación heterogéneo ha sido preparado cargando el reactor tubular vertical con el catalizador de hidrogenación heterogéneo usando una técnica de carga densa.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la alimentación líquida se alimenta por la parte superior de dicho reactor tubular vertical a una velocidad másica superficial de entre 2,5 y 6 kg/s por metro cuadrado de sección transversal horizontal del reactor tubular vertical.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador heterogéneo comprende entre el 0,1 y el 3% en peso, preferiblemente entre el 0,5% y el 2% en peso, con respecto al peso total del catalizador heterogéneo, de uno o más metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbón activado, sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de titanio y opcionalmente comprende azufre o uno o más componentes que contienen azufre.
7. Proceso según la reivindicación 6, en donde el soporte está en forma de partículas, estando dichas partículas en forma de gránulos de forma irregular, esferas, anillos, trilóbulos, cuadrilóbulos o extrusiones.
8. Proceso según la reivindicación 7, en donde las partículas están en forma de extrusiones y en donde dichas extrusiones, trilóbulos o cuadrilóbulos tienen un diámetro e entre 0,8 y 3 mm y una longitud de entre 1 y 10 mm.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador heterogéneo comprende paladio y/o platino.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura en la parte superior del reactor tubular está entre 145 y 175°C.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el hidrógeno gaseoso o el gas que comprende hidrógeno gaseoso y hasta el 50% en moles de nitrógeno, cloruro de hidrógeno o una mezcla de los mismos se alimenta por la parte superior del reactor, lo que resulta en un flujo descendente paralelo con la alimentación líquida.
12. Proceso según la reivindicación 11, en donde la presión en la parte superior del reactor tubular vertical está entre 0,3 y 0,6 MPa.
13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el hidrógeno gaseoso o el gas que comprende hidrógeno gaseoso y hasta el 50% en moles de nitrógeno, cloruro de hidrógeno o una mezcla de los mismos se alimenta por la parte inferior del reactor tubular vertical y la presión en la parte inferior del reactor tubular vertical está entre 0,3 y 0,6 MPa.
14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la alimentación líquida que ha de someterse a la etapa de hidrodeshalogenación catalítica comprende

## ES 2 625 050 T3

- (i) entre el 60 y el 99,5% en peso de ácido monocloroacético,
- (ii) entre el 0,05 y el 20% en peso, preferiblemente entre el 2 y el 12% en peso de ácido dicloroacético,
- (iii) entre el 0 y el 30% en peso de ácido acético,
- (iv) entre el 0,1 y el 5% en peso de agua y
- (v) entre el 0 y el 5% en peso de otros componentes,

5

hasta un total del 100%, con respecto al peso total de la alimentación líquida.