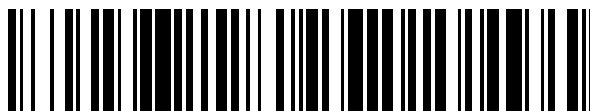


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 459**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/377** (2006.01)

**C07C 51/487** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2016 PCT/EP2016/055390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16146556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2016 E 16710422 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3271322**

54 Título: **Proceso para la purificación de ácido monocloroacético**

30 Prioridad:

**17.03.2015 EP 15159373**

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

**21.07.2020**

73 Titular/es:

**NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**TOLLIN, LARS MAGNUS;  
NIEUWHOF, MELLE RINZE;  
GROOTENBOER, ARIE;  
AALDERING, JACOBUS THEODORUS JOSEF;  
VAN HAL, HENRICUS JOHANNES MARINUS  
PETRUS y  
DE GROOT, MATHEUS THEODORUS**

74 Agente/Representante:

**DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro**

**ES 2 774 459 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 purificación de ácido monocloroacético

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

10 La ruta industrial predominante para la producción de ácido monocloroacético es haciendo reaccionar ácido acético con cloro. Dicho proceso es comúnmente conocido y generalmente usa un reactor en el que una mezcla de ácido acético líquido (HAc) se hace reaccionar con cloro en condiciones anhidras, usando cloruro de acetilo como catalizador. El cloruro de acetilo se forma, preferentemente, in situ mediante la adición de, por ejemplo, anhídrido acético. En el reactor de cloración, el ácido monocloroacético (MCA) y el HCl gaseoso se forman junto con subproductos de los cuales son ejemplos el ácido dicloroacético (DCA) y el ácido tricloroacético (TCA).

15 Después de que la mezcla del producto de reacción que contiene MCA ha pasado por el o los reactores y la sección de recuperación del catalizador, el DCA está presente en una cantidad significativa, normalmente de aproximadamente el 3-10 %. Para reducir la cantidad de DCA en el MCA, la mezcla de producto que contiene MCA/DCA se somete posteriormente a un proceso de purificación. El proceso de purificación puede ser una separación física, tal como cristalización o destilación, o 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.

20 Dado que los puntos de ebullición del ácido monocloroacético y el ácido dicloroacético están muy cerca (189 °C y 194 °C, respectivamente), la eliminación de DCA de MCA por destilación es costosa y poco estable.

25 Con la cristalización, la concentración de ácido dicloroacético en una alimentación de ácido monocloroacético en bruto solo puede reducirse 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 lo tanto, para la producción de ácido monocloroacético puro, los requisitos de espacio y tiempo son considerables. Además, después de varias cristalizaciones, queda un licor madre que comprende una mezcla de ácido monocloroacético y ácido dicloroacético. Aunque este licor madre todavía contiene al menos un 30 % en peso de ácido monocloroacético, dependiendo de las condiciones de enfriamiento, no puede convertirse en un producto vendible por cristalización adicional y debe considerarse como desecho.

30 Se sabe que la concentración de ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en bruto se puede reducir considerablemente mediante una hidrodecloración catalítica (por ejemplo, de acuerdo con los documentos US 5.191.118 y US 5.356.850).

35 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). Como alternativa, la hidrodecloración se lleva a cabo en la fase líquida, por ejemplo, en reactores en 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). Otra posibilidad es alimentar el ácido monocloroacético en bruto líquido a la parte superior de un reactor tubular vertical en el que gotea hacia abajo sobre un catalizador heterogéneo que se aloja en un lecho fijo, mientras que el hidrógeno se alimenta a la parte superior o inferior del reactor tubular vertical (por ejemplo, de acuerdo con los documentos US 3.754.029, RU 2.318.796 o RU 2.391.331). Estos reactores se conocen comúnmente como reactores de lecho percolador.

40 El documento WO 2013/057126 describe un proceso para la hidrocloración de una alimentación líquida que comprende ácido monoclórico, ácido dicloroacético, opcionalmente ácido acético y/o ácido tricloroacético. La alimentación se somete a una etapa de hidrocloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido situado en un lecho de catalizador fijo.

45 El catalizador que se usa en este proceso generalmente comprende un metal noble del Grupo VIII sobre un portador, en particular paladio. Se ha descubierto que el catalizador se desactiva bastante rápido durante el uso, lo que conduce a una disminución de la conversión. Esto puede contrarrestarse aumentando la temperatura de reacción, pero aparte de los costes de energía adicionales, esto también conduce a una mayor formación de subproductos, tales como aldehídos que pueden generar productos de condensación y otros compuestos pesados tales como el monocloroacetato de ácido glicólico. Además, la desactivación del catalizador conducirá en algún momento al reemplazo del catalizador. Esto provoca un tiempo de inactividad de la unidad que conduce a la pérdida de producción.

50 Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético a través de hidrodecloración usando un catalizador que comprende un metal noble del Grupo VIII sobre un portador, en donde se reduce la desactivación del catalizador o se aumenta la actividad del catalizador gastado. La presente invención proporciona dicho proceso.

La presente invención se refiere a un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético en donde una alimentación se somete a una etapa de hidrodechloración 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 un metal noble del Grupo VIII sobre un portador en condiciones de hidrodechloración, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB.

Se ha descubierto que la presencia de una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB conduce a una mayor actividad de catalizador (parcialmente) desactivado y/o una disminución de la velocidad de desactivación del catalizador y, por lo tanto, ciclos de producción más largos, menos tiempo de inactividad y menor formación de productos secundarios.

Se destaca que el documento GB1282682 describe la activación de catalizadores de metales nobles para la deshalogenación hidrogenante selectiva de ácidos dihalocarboxílicos mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos compuestos que no son un veneno para el catalizador de metales nobles y son al menos parcialmente solubles en el medio de reacción. En los ejemplos, se usan compuestos como los cloruros y acetatos de litio, sodio, potasio y amonio, así como compuestos orgánicos que incluyen trietilamina, piridina, trifenilfosfina, acetato de butilo, butiraldehído y diisobutilcetona. Esta referencia indica que debe evitarse el uso de venenos catalíticos y menciona explícitamente  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  como compuestos que deben evitarse. Por lo tanto, es particularmente sorprendente que el uso de estos compuestos, de hecho, conduzca a una disminución en la velocidad de desactivación del catalizador.

Se destaca además que el documento US5191118 describe la adición de azufre o compuestos de azufre durante la hidrodechloración del ácido dicloroacético a ácido monocloroacético. Este documento no menciona nada acerca de las sales metálicas específicas usadas en la presente invención.

El documento DE4308793 describe un método para fabricar ácido monocloroacético con un bajo contenido de ácido dicloroacético en donde el ácido monocloroacético contaminado se somete a un tratamiento de temperatura en ausencia de hidrógeno en presencia de un metal no noble, seguido de una etapa de destilación. Esta referencia no describe la reacción de hidrodechloración como se efectúa en la presente invención.

El documento WO99/17877 describe un tratamiento para mejorar la durabilidad y la selectividad de un catalizador de hidrodechloración mediante la incorporación en el mismo de una sal de haluro en combinación con un haluro de metal alcalino y/o un haluro de amonio. El catalizador de dechloración descrito en esta referencia es para el tetracloruro de carbono. C. Chao y col. ("Dechlorination of disinfection by-product monochloroacetic acid in drinking water by nanoscale palladized iron bimetallic particle, Journal of Environmental Sciences 20 (2008), 945-951) describe la dechloración en ausencia de hidrógeno del ácido monocloroacético en una solución acuosa diluida usando un catalizador que comprende paladio y hierro en el contexto de purificación de agua. Esta referencia no describe la hidrodechloración de las impurezas del ácido dicloroacético en el ácido monocloroacético.

En una realización, en el proceso de acuerdo con la invención, la alimentación se somete a hidrodechloración catalítica poniéndola en contacto en la fase líquida con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador y un potenciador catalítico.

En la presente invención, la reacción se lleva a cabo en presencia de un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB de la Tabla Periódica de Elementos (Versión CAS como se indica en el CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88ª edición, 2007). Las sales de metal seleccionadas del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB pueden indicarse como potenciadores catalíticos en esta memoria descriptiva. Obviamente, también se pueden usar combinaciones de potenciadores catalíticos.

Ejemplos de metales no nobles adecuados del Grupo VIII son níquel, cobalto y hierro. Estos tres metales pueden existir en estado divalente y trivalente, y ambos tipos son adecuados.

Ejemplos de metales adecuados del Grupo VIB son cromo, molibdeno y tungsteno. El uso de cromo puede ser menos preferido por razones de toxicidad. Ejemplos de metales adecuados del Grupo VIIB son manganeso, tecnecio y renio. De estos, el manganeso se considera preferido.

Ejemplos de metales adecuados del Grupo IIB son zinc y cadmio. El uso de cadmio puede ser menos preferido por razones ambientales. Por lo tanto, dentro de este grupo, el uso de zinc se considera preferido.

En general, se considera preferido el uso de un metal no noble del Grupo VIII. El uso de uno o más de níquel, cobalto y hierro es particularmente preferido, y el uso de sales de hierro $^{2+}$  y/o hierro $^{3+}$  es una realización preferida de la presente invención.

El potenciador está en forma de una sal metálica. Aunque en principio todos los tipos de sales pueden ser adecuados, se prefiere usar una sal que comprenda un anión que ya esté presente en el sistema. Por lo tanto, se

considera preferido el uso de sales de cloruro y sales de acetato. En general, se prefiere usar sales que sean solubles en el sistema de reacción y que sean relativamente seguras desde el punto de vista de HSE.

El potenciador catalítico puede proporcionarse al sistema en forma de su sal. Sin embargo, debido a las circunstancias que prevalecen en el medio de reacción, también es posible proporcionar el potenciador en forma de metal, ya que esto conducirá a la formación de la sal, en particular el acetato y/o cloruro, in situ.

El potenciador catalítico puede incorporarse al catalizador de varias maneras. En una realización, el potenciador catalítico se incorpora al catalizador antes de su uso. En otra realización, se incorpora al catalizador durante el uso, por ejemplo, a través del enriquecimiento de la alimentación. En una realización adicional, el potenciador catalítico se incorpora al catalizador después de que se ha usado durante un cierto período de tiempo, por ejemplo, proporcionando el potenciador catalítico al catalizador disuelto en un disolvente que no está en condiciones de reacción. Las diversas medidas también se pueden combinar. Se prefiere que al menos parte del potenciador catalítico se proporcione al catalizador durante el uso, es decir, en condiciones de reacción.

El catalizador de hidrogenación heterogéneo usado de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente entre el 0,1 y el 3 % en peso, más preferentemente entre el 0,5 y el 2 % en peso, basándose en el peso total del catalizador heterogéneo, de uno o más metales del Grupo VIII del Tabla Periódica de los Elementos. Preferentemente, el catalizador heterogéneo comprende rutenio, rodio, paladio y/o platino. Más preferentemente, comprende paladio, platino o una combinación de los mismos. De la manera más preferente, comprende paladio o Pd y azufre o un compuesto de azufre. Por ejemplo, los catalizadores descritos en los documentos EP0557169 o EP0453690 son adecuados para su uso en el proceso de acuerdo con la invención.

El portador sobre el que se han depositado uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en carbón activado, sílice, alúmina, 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).

En una realización, el catalizador está en forma de un polvo, por ejemplo, para procesos de suspensión. En esta realización, el catalizador está, preferentemente, en forma de un polvo con un tamaño de partícula de diámetro inferior a 800 micrómetros (micras), específicamente inferior a 500 micrómetros (micras). En una realización, el catalizador tiene un diámetro de partícula de al menos 5 micrómetros (micras), en particular al menos 10 micrómetros (micras). En una realización, el catalizador tiene un tamaño de partícula de diámetro de 50-300 micrómetros (micras).

En una realización, el catalizador es un catalizador en partículas adecuado para su uso en la operación de lecho fijo. En este caso, el catalizador puede tener un diámetro promedio sobre la partícula completa de, por ejemplo, al menos 0,8 mm. Las partículas pueden estar en forma de gránulos de forma irregular, esferas, anillos, cilindros, trilóbulos, tetralóbulos u otros extruidos. Más preferentemente, dichas partículas están en forma de extruidos, trilóbulos, tetralóbulos, que tienen un diámetro de entre 0,8 y 3 mm y una longitud de entre 1 y 10 mm.

La alimentación usada en el proceso de acuerdo con la invención comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético. Opcionalmente, la alimentación también puede comprender ácido tricloroacético. Cuando está presente el ácido tricloroacético, es posible que este compuesto también se hidródecore a ácido dicloroacético y/o ácido monocloroacético en condiciones de reacción. En una realización, la alimentación comprende entre el 30 y el 99,5 % en peso de ácido monocloroacético, en particular entre el 60 y el 99,5 % en peso de ácido monocloroacético y entre el 0,05 y el 70 % en peso, preferentemente entre el 0,05 y el 50 % en peso, más preferentemente entre el 0,05 y el 20 % en peso, específicamente entre el 1 y el 12 % en peso, de ácido dicloroacético, y entre el 0 y el 5 % en peso de ácido tricloroacético, en particular entre el 0 y el 2 % en peso.

El proceso de acuerdo con la invención es de particular importancia para su uso en la fabricación industrial de ácido monocloroacético. En el contexto de la presente memoria descriptiva, la fabricación industrial de ácido monocloroacético se refiere a la fabricación de ácido monocloroacético en una planta con una capacidad de al menos 1.000 toneladas de ácido monocloroacético por año y/o un proceso que usa reactores de hidródecoloración con un volumen de al menos 0,25 m<sup>3</sup>.

El proceso puede llevarse a cabo en modo por lotes o en modo continuo. Cuando el catalizador está en un lecho fijo, como se prefiere en la presente invención, se prefiere el funcionamiento continuo. Cuando el catalizador se suspende en la fase líquida, puede preferirse el funcionamiento en modo discontinuo.

Como parece que la adición de un potenciador catalítico es particularmente atractiva para la reactivación del catalizador que se ha usado, la presente invención también se refiere a un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético en el que

en una primera etapa la alimentación es sometida a una etapa de hidródecoloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que comprende un metal noble del Grupo VIII sobre un portador en condiciones de hidródecoloración,

5 en una segunda etapa el catalizador se pone en contacto con un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB para incorporar dicha sal en el mismo, en una tercera etapa, la alimentación se somete a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con un fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que comprende un metal noble del Grupo VIII sobre un portador en condiciones de hidrodecloración y un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB, en donde las etapas segunda y tercera pueden repetirse según sea necesario.

Obviamente, el potenciador catalítico también puede estar presente en la primera etapa, si así se desea.

10 En esta realización, la segunda etapa puede llevarse a cabo en condiciones de hidrodecloración, o no. Cuando la segunda etapa se lleva a cabo en condiciones de hidrodecloración, la presente invención se refiere a un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético en donde la alimentación se somete a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno para convertir ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que comprende un metal noble del Grupo VIII sobre un portador en condiciones de hidrodecloración, en donde un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, El Grupo VIB, el Grupo VIIB y el Grupo IIB se añaden a la mezcla de reacción de forma intermitente o continua.

En una realización, la alimentación usada en el proceso de acuerdo con la invención comprende preferentemente

20 (i) entre el 30 y el 99,5 % en peso de ácido monocloroacético, en particular entre el 60 y el 99,5 % en peso de ácido monocloroacético,

(ii) entre el 0,05 y el 70 % en peso, preferentemente entre el 0,05 y el 50 % en peso, más preferentemente entre el 0,05 y el 20 % en peso, específicamente entre el 1 y el 12 % en peso, de ácido dicloroacético,

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

25 (iv) entre el 0 y el 20 % en peso de agua, preferentemente entre el 0,1 y el 10 % en peso, más preferentemente entre el 0,1 y el 5 % en peso, en particular entre el 0,1 y el 1 % en peso de agua, de la manera más preferente 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 %, basándose en el peso total de la alimentación líquida.

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

35 En una realización preferida de la presente invención, la alimentación líquida se obtiene de una sección de una planta de producción de ácido monocloroacético en la que el ácido acético se hace reaccionar con cloro en presencia de un catalizador. El catalizador es, preferentemente, cloruro de acetilo, que puede formarse in situ mediante la adición de anhídrido acético. Los cloruros de acetilo residuales que aún pueden estar presentes en esta alimentación se hidrolizan mediante la adición de agua. Dicha alimentación normalmente comprende el 3-10 % en peso de ácido dicloroacético.

40 En otra realización, la alimentación líquida comprende un porcentaje mucho mayor de ácido dicloroacético, por ejemplo, un licor madre de una etapa de cristalización de ácido monocloroacético. La alimentación puede, por ejemplo, contener al menos un 30 % en peso de ácido dicloroacético, por ejemplo, un 30-70 % en peso de ácido dicloroacético.

45 La fuente de hidrógeno que se alimenta al proceso de purificación de acuerdo con la presente invención puede ser hidrógeno gaseoso sustancialmente puro o un gas que comprende al menos un 50 % en moles de hidrógeno gaseoso y el resto de componentes adicionales que no interfieren en la reacción. Ejemplos de dichos componentes adicionales incluyen gases inertes tales como nitrógeno y argón, y ácido clorhídrico.

50 En una realización del proceso de acuerdo con la invención, el potenciador catalítico se añade al catalizador antes de que comience el proceso. Sin embargo, se ha encontrado que se prefiere añadir el potenciador catalítico a la alimentación líquida durante el procesamiento, porque esto permite contrarrestar cualquier lixiviación del potenciador catalítico a partir del catalizador.

La adición de catalizador a la alimentación líquida durante el procesamiento, que también se indica como adición, puede llevarse a cabo de manera continua o intermitente. Ambas realizaciones tienen sus ventajas. La adición continua permite un proceso homogéneo; La adición intermitente permite la adaptación a la desactivación del catalizador observada.

Cuando la alimentación se enriquece con el potenciador catalítico, el metal correspondiente está presente en una cantidad de, digamos, 500 microgramos/kg-10 g/kg. El nivel exacto dependerá de la desactivación del catalizador observada y de la duración de la adición. En una realización preferida, el metal correspondiente está presente en una cantidad de 1-5000 mg/kg. En una realización más preferida, el metal correspondiente está presente en una cantidad de 2-2000 mg/kg. En la realización más preferida, el metal está presente en una cantidad de 5-500 mg/kg.

En la presente invención, el potenciador catalítico se puede añadir al proceso mediante la adición a la alimentación antes o durante su provisión al reactor. El potenciador catalítico también se puede añadir al reactor como una corriente separada. La forma en que se proporciona el potenciador catalítico al reactor no es crítica. Puede, por ejemplo, proporcionarse adecuadamente en forma de una solución o dispersión. Se prefiere el uso de una solución.

El proceso de acuerdo con la presente invención puede realizarse en una variedad de tipos de reactores que son adecuados para poner en contacto una alimentación líquida y una fuente de hidrógeno con el catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que comprende uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos depositados sobre un portador. Ejemplos de dichos reactores son aquellos en los que el catalizador está suspendido en la fase líquida, por ejemplo, reactores de suspensión y aquellos en los que el catalizador está situado en un lecho fijo. Las temperaturas de reacción adecuadas pueden, por ejemplo, variar de 100 °C a 200 °C, en particular de 145 °C a 175 °C y las presiones pueden, por ejemplo, variar de 0,1 MPa a 1,0 MPa, en particular de 0,2 a 1,0 MPa, más preferentemente de 0,3 a 0,6 MPa. Para un reactor de lecho fijo, los valores de temperatura y presión se refieren a las condiciones en la parte superior del reactor.

Los reactores de suspensión adecuados son conocidos en la técnica y comprenden, por ejemplo, reactores que se agitan mecánicamente o se agitan a través de un reciclaje de suspensión externo que también puede accionar un eyector (como se menciona, por ejemplo, en el documento CN 101528657).

Se prefiere el uso de un lecho de catalizador fijo. En una realización, la alimentación líquida se proporciona a la parte superior de un reactor de lecho fijo, siendo el flujo de hidrógeno en paralelo o a contracorriente. En otra realización, la alimentación líquida se proporciona a la parte inferior de un reactor de lecho fijo, siendo el flujo de hidrógeno en paralelo.

En una realización preferida, se usa un lecho fijo que funciona en modo de lecho percolador, lo que significa que la alimentación líquida se proporciona a la parte superior del reactor y gotea hacia la parte inferior del reactor. En esta realización, se considera preferida la provisión en paralelo de alimentación de hidrógeno.

En una realización, la etapa de hidrodechloración 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 a veces como un lecho estacionario de partículas de catalizador). En esta realización, la alimentación líquida que se somete al proceso de hidrodechloración catalítica de acuerdo con la presente invención se alimenta a 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, preferentemente, a la parte superior del reactor tubular vertical (lo que da como resultado un flujo descendente en paralelo con la alimentación líquida). El hidrógeno gaseoso o la mezcla de hidrógeno gaseoso y hasta el 50 % en moles de un gas inerte también pueden alimentarse desde la parte inferior del reactor tubular vertical (es decir, a contracorriente con la alimentación líquida); sin embargo, como la ventana operativa es más pequeña (es decir, la capacidad del reactor está limitada por inundación), se prefiere la realización de flujo descendente en paralelo.

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

Preferentemente, la fuente de hidrógeno se alimenta a la parte superior o inferior, preferentemente a la parte superior, del reactor tubular vertical a una velocidad de gas superficial de al menos 0,025  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, más preferentemente a una velocidad de gas superficial de al menos 0,035  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, y de la manera más preferente a una velocidad de gas superficial de al menos 0,04  $\text{Nm}^3/\text{s}$  por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical.

Preferentemente, se alimenta a una velocidad de gas superficial de como máximo 0,25 Nm<sup>3</sup>/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, más preferentemente a una velocidad de gas superficial de como máximo 0,20 Nm<sup>3</sup>/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, y de la manera más preferente a una velocidad de gas superficial de como máximo 0,15 Nm<sup>3</sup>/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, preferentemente, entre 100 y 200 °C, y más preferentemente entre 145 y 175 °C. La presión en la parte superior del reactor tubular vertical se mantiene, preferentemente, entre 0,2 y 1,0 MPa, preferentemente entre 0,3 y 0,6 MPa. En una realización, el reactor de lecho fijo tiene un diámetro superior a 0,4 m.

Para minimizar el riesgo de mala distribución de líquidos en el reactor de lecho percolador (véase, por ejemplo, Saroha y Nigam, "Trickle-bed reactors", Reviews in Chemical Engineering, 12, 3-4, 207-347, 1996), el lecho fijo en donde se encuentra el catalizador de hidrogenación heterogéneo se ha preparado, preferentemente, cargando el reactor tubular vertical con el catalizador de hidrogenación heterogéneo usando una técnica de carga densa. Se sabe que la mala distribución en los lechos de catalizador disminuye significativamente el rendimiento y el tiempo de funcionamiento del reactor. 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 por toda la sección transversal de dicho reactor. El resultado es que se obtiene un lecho de catalizador que se carga uniformemente y en el que la densidad aumenta cuando se compara con otras técnicas de carga del reactor. Cuando se compara con la carga por el método del calcetín ("sock loading"), una técnica de carga bien conocida, la densidad del lecho de catalizador ha aumentado en promedio al menos un 10 %, como se puede encontrar en Gert Griffioen y Michel Wijbrands, "Caring for Catalysts", Hydrocarbon Engineering, junio de 2010. El lecho fijo con catalizador densamente cargado de acuerdo con la presente invención puede prepararse, por ejemplo, usando la conocida técnica 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.

La presente invención se aclarará mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse a ellos o por ellos.

#### Procedimiento experimental general

Un autoclave Büchi de acero inoxidable tantalizado de 1,1 litros con una válvula de salida inferior y una camisa calefactora se equipó con un impulsor de turbina abierto de seis palas plano de eje hueco de gas de tantalio y tres deflectores. El diámetro del impulsor era de 45 mm y la relación del diámetro del impulsor respecto al diámetro del reactor era de 0,54. Se conectó una cesta en forma de cruz hecha de malla de alambre de tantalio al eje del agitador. Además, el reactor estaba equipado con un tubo de inmersión de vidrio para tomar muestras del reactor y un tubo de tantalio para el termopar para controlar la temperatura de reacción. Se conectaron dos líneas de alimentación de gas al reactor, una para la introducción de nitrógeno y la otra para la introducción de hidrógeno en el espacio superior del reactor. Cada línea de alimentación de gas estaba equipada con un medidor de flujo másico Brooks. Se colocaron dos condensadores de reflujo de tantalio (se usó agua del grifo como medio de enfriamiento) en serie para enfriar el gas que sale del reactor y para el reflujo de los condensados al reactor. La presión en el reactor fue controlada por una válvula de contrapresión que se instaló aguas abajo de los dos condensadores. Aguas abajo de la válvula de contrapresión, los gases de escape fueron conducidos a través de una serie de botellas de lavado (llenas de agua dulce).

Se realizaron experimentos con Pd gastado en catalizador de carbón activado de una instalación de producción de ácido monocloroacético que se usó en un reactor de lecho percolador para la hidrodechloración del ácido dicloroacético. El catalizador se tomó del centro del lecho del catalizador y estaba disponible en una cantidad suficiente para todos los experimentos.

Las diferentes mezclas de partida para los experimentos se tomaron de una muestra grande (es decir, suficiente para todos los experimentos) tomada del ácido monocloroacético en bruto en el tanque de alimentación de hidrogenación aguas arriba de la sección de hidrogenación para la hidrodechloración del ácido dicloroacético en una instalación de producción de ácido monocloroacético. La cantidad de ácido dicloroacético en esta muestra se incrementó a aproximadamente el 6 % con DCA puro (99+%) de Acros.

Se añadió cloruro de hierro anhidro (II) (malla 10; 99,99 %) de Aldrich (Producto no. 450936) a la mezcla de reacción como una solución en ácido acético (10 gramos de cloruro de Fe (II) anhidro por litro de ácido acético).

Se inicia un experimento cuando el catalizador gastado se carga en la cesta de tantalio. A continuación, el reactor se lava con nitrógeno a temperatura y presión ambiente para eliminar el oxígeno. Posteriormente, la alimentación de nitrógeno se corta y el hidrógeno se alimenta durante la noche a una velocidad de 1,8 NI/h (NI es el volumen de gas a 1 atm y 0 °C) a temperatura y presión ambiente. El reactor se calienta al día siguiente a una temperatura de 80 °C. La mezcla de reacción se añade al reactor cuando se alcanza esta temperatura. Posteriormente, la temperatura de la mezcla de reacción se incrementa a 150 °C, mientras se agita lentamente. Cuando se alcanza esta temperatura, el flujo de hidrógeno se incrementa a 46 NI/h, la presión se ajusta a 2,5 bares y la velocidad del agitador se incrementa a 1.000 rpm. Se toman muestras de la mezcla de reacción para analizar el cambio de la concentración de ácido dicloroacético con el tiempo.

Ejemplo 1.0 - comparativo

La cesta de tantalio se llenó con 12,02 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 725 gramos de la mezcla de partida, y se hizo funcionar como se describió anteriormente. No se añadió cloruro de hierro.

Ejemplo 1.1

- 5 La cesta de tantalio se llenó con 13,37 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 716 gramos de la mezcla de partida, y se hizo funcionar como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en solución a una cantidad de 4,9 mg de  $\text{FeCl}_2$  por kg de mezcla de partida (2,2 mg/kg de Fe).

Ejemplo 1.2

- 10 La cesta de tantalio se llenó con 14,27 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 723 gramos de la mezcla de partida, y se hizo funcionar como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en solución a una cantidad de 14,5 mg de  $\text{FeCl}_2$  por kg de mezcla de partida (6,4 mg/kg de Fe).

Ejemplo 1.3

- 15 La cesta de tantalio se llenó con 13,97 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 724 gramos de la mezcla de partida y se hizo funcionar como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en solución a una cantidad de 27,7 mg de  $\text{FeCl}_2$  por kg de mezcla de partida (12,2 mg/kg de Fe).

Ejemplo 1.4

La cesta de tantalio se llenó con 14,00 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 729 gramos de la mezcla de partida y se hizo funcionar como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en solución a una cantidad de 55,2 mg de  $\text{FeCl}_2$  por kg de mezcla de partida (24,3 mg/kg de Fe).

20 Ejemplo 1.5

La cesta de tantalio se llenó con 14,00 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 735 gramos de la mezcla de partida y se hizo funcionar como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) a una cantidad de 110 mg de  $\text{FeCl}_2$  por kg de mezcla de partida (48,4 mg/kg de Fe).

Resultados

- 25 La concentración de DCA en moles/ $\text{m}^3$  para los diversos experimentos se presenta en la figura 1. Como se puede ver en la figura, la adición de cloruro de hierro (II) conduce a una conversión mejorada de DCA, como se puede ver a partir de una disminución de la concentración de DCA. Cuando se añade más cloruro de hierro (II), la conversión de DCA mejora aún más.

30



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético en donde la alimentación se somete a una etapa de hidrodecloración 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 un metal noble del Grupo VIII sobre un portador en condiciones de hidrodecloración, en donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador heterogéneo comprende entre el 0,1 y el 3 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 2 % en peso, basándose en el peso total del catalizador heterogéneo, de uno o más metales nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.
- 15 3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el portador 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.
- 20 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador heterogéneo comprende paladio y/o platino como metales nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.
- 25 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el potenciador catalítico comprende una o más sales de uno o más de níquel, cobalto, hierro, molibdeno, tungsteno, manganeso o zinc, preferentemente una o más sales de uno o más de níquel, cobalto o hierro, más preferentemente de hierro.
- 30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal comprende una o más de sales de cloruro y sales de acetato.
- 35 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el potenciador catalítico se proporciona al proceso mediante la adición a la alimentación durante la reacción.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, en donde el potenciador catalítico se proporciona al proceso mediante la adición al catalizador no en condiciones de reacción.
- 40 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde  
en una primera etapa la alimentación se somete a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que comprende un metal noble del Grupo VIII sobre un portador en condiciones de hidrodecloración,  
en una segunda etapa, el catalizador se pone en contacto con un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB para incorporar dicha sal en el mismo,  
en una tercera etapa, la alimentación se somete a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido que comprende un metal noble del Grupo VIII sobre un portador en condiciones de hidrodecloración y un potenciador catalítico que comprende una sal de un metal seleccionado del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB, en donde la segunda y la tercera etapas pueden repetirse según sea necesario.
- 45

10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde un potenciador catalítico también está presente en la primera etapa.
- 5 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde un potenciador catalítico no está presente en la primera etapa.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador se suspende en la alimentación líquida.
- 10 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde una alimentación líquida que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético se somete a una etapa de hidrodechloración 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, llevándose a cabo dicha etapa de hidrodechloración catalítica en un reactor tubular vertical, con el catalizador de hidrogenación heterogéneo sólido estando situado en un lecho de catalizador fijo, en donde la alimentación líquida se alimenta a la parte superior de dicho reactor tubular vertical a una velocidad másica superficial de entre 1 y 10 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical y una velocidad de entre 250 y 3.000 kg/h por m<sup>3</sup> de dicho lecho de catalizador, en donde la fuente de hidrógeno se alimenta a la parte superior o inferior del reactor tubular vertical a una velocidad de gas superficial de entre 0,025 y 0,25 Nm<sup>3</sup>/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, para obtener un gradiente de presión axial promedio de al menos 2 kPa por metro de dicho lecho de catalizador, y en donde 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.
- 15 20 25
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la velocidad másica superficial está entre 2,5 y 6 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical.
- 30 15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación comprende
- entre el 30 y el 99,5 % en peso de ácido monocloroacético,
  - entre el 0,05 y el 70 % en peso de ácido dicloroacético,
  - entre el 0 y el 30 % en peso de ácido acético,
  - entre el 0 y el 20 % en peso de agua, y
  - entre el 0 y el 5 % en peso de otros componentes,
- 35 hasta un total del 100 %, basándose en el peso total de la alimentación líquida.

FIGURA 1/1

