

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).

La vía industrial predominante para la producción de ácido monocloroacético es mediante la obtención de ácido acético con cloro. Un
10 proceso como tal es normalmente conocido y generalmente hace uso de un reactor en el cual se hace reaccionar una mezcla de ácido acético líquido (HAc) con cloro bajo condiciones anhidras, utilizando cloruro de acetilo como catalizador. El cloruro de acetilo es preferiblemente formado in-situ mediante la adición de, por ejemplo, anhídrido acético. En el reactor de
15 cloración se forma ácido monocloroacético (MCA) y HCl gaseoso junto con productos secundarios de los cuales el ácido dicloroacético (DCA) y el ácido tricloroacético (TCA) son ejemplos.

Luego de que la mezcla de producto de reacción que contiene MCA haya
20 pasado el reactor(es) y la sección de recuperación de catalizador, el DCA está presente en una cantidad significativa, típicamente aproximadamente del 3-10%. Para reducir la cantidad de DCA en el MCA, la mezcla de producto de reacción que contiene MCA/DCA es posteriormente sometida a un proceso de purificación. El proceso de purificación puede ser ya sea
25 una separación física, tal como cristalización o destilación, o una conversión química, tal como una reducción donde el DCA es reducido con hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, un catalizador a base de metal.

Como los puntos de ebullición del ácido monocloroacético y del ácido dicloroacético son muy cercanos (189° y 194°C , respectivamente), la extracción del DCA del MCA por destilación es cara y antieconómica.

- 5 Con la cristalización, la concentración de ácido dicloroacético en una alimentación de ácido monocloroacético en bruto puede solamente ser reducida por un factor de aproximadamente 4, es decir, por ejemplo, desde 3 a 0,7-0,8% en peso, con una recrystalización de una etapa. Por ende, para la producción de ácido monocloroacético puro, los requerimientos de
- 10 espacio y tiempo son considerables. Por otra parte, luego de diversas cristalizaciones, un licor madre continúa comprendiendo una mezcla de ácido monocloroacético y ácido dicloroacético. A pesar de que este licor madre todavía comprende al menos 30% en peso de ácido monocloroacético, dependiendo de las condiciones de enfriamiento, no
- 15 puede convertirse en un producto comercializable por cristalización adicional y tiene que ser considerado como residuo.

- Se sabe que la concentración de ácido dicloroacético en el ácido monocloroacético en bruto puede ser reducida considerablemente por una
- 20 hidródecloración catalítica (por ejemplo en concordancia con US 5,191,118 y US 5,356,850).

- Esta reacción puede llevarse a cabo en la fase de vapor (por ejemplo, en concordancia con NL 109,769 y DE 1,072,980). Alternativamente, la hidródecloración se lleva a cabo en la fase líquida, por ejemplo, en
- 25 reactores de suspensión, en los cuales el catalizador es finamente dispersado en la fase líquida (por ejemplo, en concordancia con US 2,863,917, DE 1,816,931 y WO 2008/025758). Otra posibilidad es alimentar el ácido monocloroacético líquido en bruto por la parte superior de un

reactor tubular vertical en el cual se escurre hacia abajo sobre un catalizador heterogéneo que se acomoda en un lecho fijo, mientras que el hidrógeno se alimenta por la parte superior o inferior del reactor tubular vertical (por ejemplo, en concordancia con US 3,754,029, RU 2,318,796 o 5 RU 2,391,331). Estos reactores son comúnmente conocidos como reactores de lecho percolador.

WO 2013/057126 describe un proceso para la hidrocloración de una alimentación líquida que comprende ácido monoclórico, ácido 10 dicloroacético, opcionalmente ácido acético y/o ácido tricloroacético. La alimentación es sometida a una etapa de hidrocloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo situado en un lecho de catalizador fijo.

15

El catalizador que se utiliza en este proceso comprende generalmente un metal noble del Grupo VIII en un vehículo, en particular paladio. Se ha encontrado que el catalizador se desactiva con bastante rapidez durante el uso, dando lugar a una disminución de la conversión. Esto puede 20 contrarrestarse aumentando la temperatura de reacción, pero aparte de los costos de energía adicionales, esto también da lugar al aumento en la formación de productos secundarios, tales como aldehídos que pueden generar productos de condensación y otros compuestos pesados tales como monocloroacetato ácido glicólico. Además, la desactivación del 25 catalizador en algún momento dará lugar al reemplazo del catalizador. Esto provoca tiempo de inactividad de la unidad, lo que lleva a una pérdida de producción.

Existe, por lo tanto, una necesidad de un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético a través de la hidrodecloración utilizando un catalizador que comprende un metal noble del Grupo VIII en un vehículo, en donde se
5 reduzca la desactivación del catalizador o se aumente la actividad del catalizador gastado. La presente invención proporciona un proceso como tal.

La presente invención se refiere a un proceso para la purificación de una
10 alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético en donde una alimentación es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno para convertir el ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo que comprende un metal
15 noble de Grupo VIII en un vehículo bajo condiciones de hidrodecloración, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en la presencia de un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB.

20 Se ha encontrado que la presencia de una sal de un metal seleccionado a partir del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB da lugar a un aumento en la actividad del catalizador (parcialmente) desactivado y/o una disminución de la tasa de desactivación
25 del catalizador, y por ende a ciclos de producción más largos, menor tiempo de inactividad y formación de productos secundarios más baja.

Se observa que GB1282682 describe la activación de catalizadores de metal noble para la deshalogenación de hidrogenación selectiva de ácidos dihalocarboxílicos mediante la adición de cantidades pequeñas de ciertos compuestos que no sean un veneno para el catalizador de metal noble y que sean al menos parcialmente solubles en el medio de reacción. En los ejemplos se utilizan compuestos como los cloruros y los acetatos de litio, sodio, potasio y amonio, ya que son compuestos orgánicos que incluyen trietilamina, piridina, trifenilfosfina, butilacetato, butilaldehído y diisobutilcetona. Esta referencia indica que el uso de venenos de catalizador debería ser evitado, y menciona explícitamente al Fe^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} como compuestos que deben ser evitados. Es, por lo tanto, particularmente sorprendente que el uso de estos compuesto de hecho da lugar a una disminución en la tasa de desactivación del catalizador.

Se observa adicionalmente que US5191118 describe la adición de azufre o compuestos de azufre durante la hidrodecloración del ácido dicloroacético en ácido monocloroacético. Este documento no menciona nada acerca de las sales de metal específicas utilizadas en la presente invención.

DE4308793 describe un método para elaborar ácido monocloroacético con un bajo contenido de ácido dicloroacético en donde el ácido monocloroacético contaminado es sometido a un tratamiento térmico en ausencia de hidrógeno en la presencia de un metal no noble, seguido por una etapa de destilación. Esta referencia no describe la reacción de hidrodecloración como se efectúa en la presente invención.

WO99/17877 describe un tratamiento para mejorar la durabilidad y selectividad de un catalizador de hidrodecloración mediante la incorporación al mismo de una sal de haluro en combinación con un haluro de metal alcalino y/o un haluro de amonio. El catalizador de decloración descrito en esta referencia es para el tetracloruro de carbono.

C. Chao et al. ("Dechlorination of disinfection by-product monochloroacetic acid in drinking water by nanoscale palladized iron bimetallic particle", *Journal de Environmental Sciences* 20 (2008), 945-951) describe la decoloración en ausencia de hidrógeno del ácido monocloroacético en una solución acuosa diluida utilizando un catalizador que comprende paladio y hierro en el contexto de la purificación del agua. Esta referencia no describe la hidrodecoloración de las impurezas del ácido dicloroacético en el ácido monocloroacético.

En una materialización, en el proceso de acuerdo con la invención, la alimentación es sometida a hidrodecoloración catalítica poniéndola en contacto en la fase líquida con una fuente de hidrógeno en la presencia de un catalizador y un promotor de catalizador.

En la presente invención la reacción se lleva a cabo en la presencia de un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir 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 *CRC Handbook de Chemistry y Physics*, 88ª edición, 2007). Las sales de metal seleccionadas a partir del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB pueden indicarse como promotores de catalizadores en esta memoria descriptiva. Obviamente se pueden utilizar también combinaciones de promotores de catalizadores.

Ejemplos de metales no nobles adecuados del Grupo VIII son níquel, cobalto y hierro. Estos tres metales pueden existir todos en el 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 es considerado el preferido.

Ejemplos de metales adecuados del Grupo IIB son zinc y cadmio. El uso de cadmio puede ser menos preferido por razones medioambientales. Por lo tanto, dentro de este Grupo el uso de zinc es considerado preferido.

En general, el uso de un metal no noble del Grupo VIII es considerado preferido. El uso de uno o más de níquel, cobalto y hierro es particularmente preferido, y el uso de sales de hierro²⁺ y/o hierro³⁺ es una materialización preferida de la presente invención.

10

El promotor está en la forma de una sal de metal. Mientras que en principio todos los tipos de sales son adecuados, se prefiere utilizar una sal que comprenda un anión que ya está presente en el sistema. Por lo tanto, el uso de sales de cloruro y de sales de acetato es considerado preferido. En general se prefiere utilizar sales que sean solubles en el sistema de reacción, y que sean relativamente seguras desde un punto de vista HSE. Se puede proporcionar el promotor de catalizador al sistema en la forma de su sal. Sin embargo, debido a las circunstancias que prevalecen en el medio de reacción también es posible proporcionar el promotor en la forma del metal, ya que esto dará lugar a la formación de la sal, en particular el acetato y/o cloruro, in situ.

15

20

25

El promotor de catalizador puede incorporarse al catalizador de diversas maneras. En una materialización, el promotor de catalizador se incorpora al catalizador antes de su uso. En otra materialización se incorpora al catalizador durante su uso, por ejemplo, a través de la adición a la alimentación. En otra materialización el promotor de catalizador se incorpora al catalizador luego de que haya sido utilizado durante un cierto

período de tiempo, por ejemplo, proporcionando el promotor de catalizador al catalizador disuelto en un disolvente no bajo condiciones de reacción. Las diversas medidas pueden también combinarse. Se prefiere que al menos parte del promotor de catalizador se proporcione al catalizador durante su uso, es decir, bajo condiciones de reacción.

El catalizador de hidrogenación heterogéneo utilizado de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente entre 0,1 y 3% en peso, más preferiblemente entre 0,5 y 2% en peso, basado en el peso total del catalizador heterogéneo, de uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de 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 preferible, comprende paladio o Pd y ya sea azufre o un compuesto de azufre. Por ejemplo, los catalizadores descritos en EP0557169 o EP0453690 son adecuados para utilizar en el proceso de acuerdo con la invención.

El vehículo en el cual el uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos han sido depositados es preferiblemente seleccionado a partir del grupo que consiste en carbono activado, sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de titanio. El carbono activado es el que más se prefiere. El vehículo puede comprender azufre o componentes que contienen azufre (ya sea de naturaleza orgánica o inorgánica).

En una materialización el catalizador está en la forma de un polvo, por ejemplo, para procesos de suspensión. En esta materialización, el catalizador preferiblemente está en la forma de un polvo con un tamaño de partícula de diámetro por debajo de 800 micrómetros (micrones), específicamente por debajo de 500 micrómetros (micrones). En una materialización el catalizador

tiene un tamaño de partícula de diámetro de al menos 5 micrómetros (micrones), en particular al menos 10 micrómetros (micrones). En una materialización, el catalizador tiene un tamaño de partícula de diámetro de 50-300 micrómetros (micrones).

- 5 En una materialización, el catalizador es un catalizador particulado adecuado para utilizar en una operación de lecho fijo. En este caso, el catalizador puede tener un diámetro promedio sobre la partícula entera de, por ejemplo, al menos 0,8 mm. Las partículas pueden estar en la forma de gránulos de forma irregular, esferas, anillos, cilindros, trilobular, cuadribular u otros materiales
- 10 extruidos. Más preferiblemente, dichas partículas están en la forma de materiales extruidos, trilobular o cuadribular, teniendo un diámetro de entre 0,8 a 3 mm y una longitud de entre 1 a 10 mm.

- La alimentación utilizada en el proceso de acuerdo con la invención
- 15 comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético. Opcionalmente, la alimentación puede comprender también ácido tricloroacético. Cuando está presente el ácido tricloroacético, es posible que este compuesto esté también hidrodecolorado a ácido dicloroacético y/o a ácido monocloroacético bajo condiciones de reacción. En una materialización, la alimentación
- 20 comprende entre 30 y 99,5% en peso de ácido monocloroacético, en particular entre 60 y 99,5% en peso de ácido monocloroacético y entre 0,05 y 70% en peso, preferiblemente entre 0,05 y 50% en peso, más preferiblemente entre 0,05 y 20% en peso, específicamente entre 1 y 12% en peso, de ácido dicloroacético, y entre 0 y 5 % p de ácido tricloroacético,
- 25 en particular entre 0 y 2 % p.

El proceso de acuerdo con la invención es de particular importancia para su uso en la fabricación industrial del ácido monocloroacético. En el contexto de

la presente memoria descriptiva la fabricación industrial del ácido monocloroacético pretende referirse a la fabricación de ácido monocloroacético en una planta con una capacidad de al menos 1000 toneladas de ácido monocloroacético por año y/o un proceso que utiliza
5 reactores de hidrodecloración con un volumen de al menos 0,25 m³.

El proceso puede llevarse a cabo en un modo por lotes o un modo continuo. Cuando el catalizador está en un lecho fijo, tal como se prefiere en la presente invención, la operación continua es preferida. Cuando el catalizador esté
10 suspendido en la fase líquida, la operación en modo por lotes puede ser preferida.

Como parece que la adición de un promotor de catalizador es particularmente atractiva para la reactivación del catalizador que ha sido utilizado, la presente
15 invención también se refiere a un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético, en donde:

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

en una segunda etapa se pone en contacto al catalizador con un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir del
25 grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB para incorporar dicha sal al mismo,

en una tercera etapa la alimentación es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de

hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo que comprende un metal noble del Grupo VIII en un vehículo bajo condiciones de hidrodecloración y un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir del grupo de metales
5 no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB, en donde la segunda y tercera etapas pueden ser repetidas según sea necesario.

Obviamente, el promotor de catalizador puede estar presente también en la primera etapa, si así se desea.

En esta materialización, la segunda etapa puede llevarse a cabo bajo
10 condiciones de hidrodecloración, o no. Cuando la segunda etapa se lleva a cabo bajo 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 es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto
15 con una fuente de hidrógeno para convertir ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo que comprende un metal noble del Grupo VIII en un vehículo bajo condiciones de hidrodecloración, en donde un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir del grupo de
20 metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB es añadido a la mezcla de reacción de manera intermitente o continua.

En una materialización, la alimentación utilizada en el proceso de acuerdo con la invención comprende preferiblemente:

- 25
- (i) entre 30 y 99,5% en peso de ácido monocloroacético, en particular entre 60 y 99,5% en peso de ácido monocloroacético,
 - (ii) entre 0,05 y 70% en peso, preferiblemente entre 0,05 y 50% en peso, más preferiblemente entre 0,05 y 20% en peso,

- específicamente entre 1 y 12% en peso, de ácido dicloroacético,
- (iii) entre 0 y 30% en peso de ácido acético,
- (iv) entre 0 y 20% en peso de agua, preferiblemente entre 0,1 y 10
5 % p, más preferiblemente entre 0,1 y 5 % p, en particular entre 0,1 y 1% en peso de agua, lo más preferible entre 0,1 y 0,5% en peso de agua, y
- (v) entre 0 y 5% en peso de otros componentes,
- hasta un total de 100%, basado en el peso total de la alimentación líquida.
- 10 Otros componentes pueden incluir una pequeña cantidad de anhídridos ácidos, ácido tricloroacético, ácido bromoacético y ácido alfa-cloropropiónico. Se observa que debido a la presencia del agua, los cloruros ácidos no pueden estar presentes en dicha alimentación líquida.
- En una materialización preferida de la presente invención, la alimentación
- 15 líquida se obtiene a partir de una sección de una planta de producción de ácido monocloroacético en la cual se hace reaccionar ácido acético con cloro en la presencia de un catalizador. El catalizador es preferiblemente cloruro de acetilo que puede formarse in situ mediante la adición de anhídrido acético. Los cloruros de acetilo residuales que pueden estar todavía presentes en esta
- 20 alimentación son hidrolizados mediante la adición de agua. Una alimentación como tal típicamente comprende 3-10 % p de ácido dicloroacético.
- En otra materialización la alimentación líquida comprende un porcentaje bastante más alto de ácido dicloroacético, por ejemplo, un licor madre de una etapa de cristalización de ácido monocloroacético. La alimentación puede,
- 25 por ejemplo contener al menos 30 % p de ácido dicloroacético, por ejemplo, 30-70 % p de ácido dicloroacético.

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

En una materialización del proceso de acuerdo con la invención, el promotor de catalizador es añadido al catalizador antes de que comience el proceso.
10 Sin embargo, se encontró que es preferible añadir el promotor de catalizador a la alimentación líquida durante el procesamiento, porque esto permite luchar contra cualquier lixiviación del promotor de catalizador del catalizador. La adición de catalizador a la alimentación líquida durante el procesamiento puede llevarse a cabo de manera continua o intermitente. Ambas
15 materializaciones tienen sus ventajas. La adición continua permite un proceso homogéneo; la adición intermitente permite la adaptación a la desactivación del catalizador observada.

Cuando se añade el promotor de catalizador a la alimentación, el metal correspondiente está presente en una cantidad de, por ejemplo, 500
20 microgramos/kg-10 g/kg. El nivel exacto dependerá de la desactivación del catalizador observada y de la duración de la adición. En una materialización preferida el metal correspondiente está presente en una cantidad de 1-5000 mg/kg. En una materialización más preferida el metal correspondiente está presente en una cantidad de 2-2000 mg/kg. En la materialización más
25 preferida el metal está presente en una cantidad de 5-500 mg/kg.

En la presente invención el promotor de catalizador puede añadirse al proceso mediante adición a la alimentación antes de o durante su provisión

al reactor. El promotor de catalizador puede añadirse al reactor también como una corriente separada. La forma en la cual el promotor de catalizador es proporcionado al reactor no es crítica. Puede, por ejemplo, ser proporcionada adecuadamente en la forma de una solución o dispersión.

5 El uso de una solución es preferido.

El proceso de acuerdo con la invención actual se puede realizar 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
10 hidrogenación sólido heterogéneo que comprende uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos depositado en un vehículo. Ejemplos de dichos reactores son aquellos en los cuales el catalizador está suspendido en la fase líquida, por ejemplo, reactores de suspensión y aquellos en los cuales el catalizador está situado en un lecho fijo. Las
15 temperaturas de reacción adecuadas pueden, por ejemplo, pueden variar desde 100°C a 200°C, en particular desde 145°C a 175°C y las presiones pueden, por ejemplo, variar desde 0,1 MPa a 1,0 MPa, en particular desde 0,2 a 1,0 MPa, más preferiblemente desde 0,3 a 0,6 MPa. Para un reactor de lecho fijo los valores para la temperatura y presión se refieren a las
20 condiciones en la parte superior del reactor.

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

Se prefiere el uso de un lecho de catalizador fijo. En una materialización, la alimentación líquida se proporciona en la parte superior de un reactor de lecho

fijo, con el flujo de hidrógeno siendo equicorriente o contracorriente. En otra materialización la alimentación líquida se proporciona en la parte inferior de un reactor de lecho fijo, con el flujo de hidrógeno siendo equicorriente.

En una materialización preferida se utiliza un lecho fijo que se opera en modo
5 de lecho percolador, lo que significa que la alimentación líquida se proporciona en la parte superior del reactor y se escurre hacia abajo a la parte inferior del reactor. En esta materialización la provisión equicorriente de alimentación de hidrógeno es considerada preferida.

10 En una materialización la etapa de hidrodecloración se lleva a cabo utilizando un reactor tubular vertical que contiene el catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo como se describió anteriormente en un lecho fijo (también a veces denotado como un lecho estacionario de partículas de catalizador). En esta materialización, la alimentación líquida que es sometida al proceso de
15 hidrodecloración catalítica de acuerdo con la presente invención se alimenta en la parte superior del reactor tubular vertical. El gas de hidrógeno o la mezcla de gas de hidrógeno y hasta 50 % mol de un gas inerte es preferiblemente alimentado en la parte superior del reactor tubular vertical (dando por resultado un flujo descendente equicorriente con la alimentación
20 líquida). El gas de hidrógeno o mezcla de gas de hidrógeno y hasta 50 % mol de un gas inerte puede ser alimentado desde la parte inferior del reactor tubular vertical (es decir de manera contracorriente con la alimentación líquida); sin embargo, como la ventana de operación es más pequeña (es decir la capacidad del reactor está limitada por inundación), la materialización
25 de flujo descendente equicorriente es preferida.

Como se mencionó anteriormente, la alimentación líquida es preferiblemente alimentada en la parte superior de dicho reactor tubular vertical, preferiblemente a una velocidad másica superficial de entre 1 y 10 kg/s por

metro cuadrado de la 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 transversal horizontal de dicho reactor). Preferiblemente, se alimenta en la parte superior de dicho reactor tubular vertical a una

5 velocidad másica superficial de al menos 2 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, más preferiblemente a una velocidad másica superficial de al menos $2,5 \text{ kg/s}$ por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, y lo más preferible a una velocidad másica superficial de al menos 3 kg/s por metro cuadrado de la

10 sección transversal horizontal de dicho reactor. Preferiblemente, la alimentación líquida se alimenta en la parte superior de dicho reactor tubular vertical a una velocidad másica superficial de a lo sumo 8 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, más preferiblemente a una velocidad másica superficial de a lo sumo 7 kg/s por

15 metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor, y lo más preferible a una velocidad másica superficial de a lo sumo 6 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal de dicho reactor.

Preferiblemente, la fuente de hidrógeno se alimenta en la parte superior o en la parte inferior, preferiblemente en la parte superior, del reactor tubular

20 vertical a una velocidad superficial del gas de al menos $0,025 \text{ Nm}^3/\text{s}$ por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, más preferiblemente a una velocidad superficial del gas de al menos $0,035 \text{ Nm}^3/\text{s}$ por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, y lo más preferible a una velocidad superficial del gas de al menos

25 $0,04 \text{ Nm}^3/\text{s}$ por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical.

Preferiblemente, se alimenta a una velocidad superficial del gas de a lo sumo $0,25 \text{ Nm}^3/\text{s}$ por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del

reactor tubular vertical, más preferiblemente a una velocidad superficial del gas de a lo sumo $0,20 \text{ Nm}^3/\text{s}$ por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, y lo más preferible a una velocidad superficial del gas de a lo sumo $0,15 \text{ Nm}^3/\text{s}$ por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical.

La temperatura en la parte superior del reactor tubular vertical es preferiblemente mantenida entre 100 y 200°C , y más preferiblemente entre 145 y 175°C . La presión en la parte superior del reactor tubular vertical es preferiblemente mantenida entre $0,2$ y $1,0 \text{ MPa}$, preferiblemente entre $0,3$ y $0,6 \text{ MPa}$. En una materialización, el reactor de lecho fijo tiene un diámetro que excede $0,4 \text{ m}$.

Con el fin de minimizar el riesgo de una mala distribución del líquido en el reactor de lecho percolador (véase, por ejemplo, Saroha & Nigam, "Trickle-bed reactors," *Reviews in Chemical Engineering*, 12,3-4, 207-347, 1996), el lecho fijo en donde el catalizador de hidrogenación heterogéneo está situado preferiblemente ha sido preparado cargando el reactor tubular vertical con el catalizador de hidrogenación heterogéneo utilizando una técnica de carga densa. Se conoce que la mala distribución en los lechos de catalizadores disminuye significativamente el rendimiento y tiempo de ejecución del reactor.

La técnica de carga densa es una técnica de carga convencional donde el reactor tubular vertical es cargado con partículas de catalizador simultáneamente a través de toda la sección transversal de dicho reactor. El resultado es que se obtiene un lecho de catalizador que es uniformemente cargado y en donde existe un aumento de la densidad cuando se la compara con otras técnicas de carga de reactores. Cuando se la compara con la carga sock, una técnica de carga bien conocida, la densidad del lecho de catalizador ha aumentado por al menos 10% en promedio, como puede encontrarse en Gert Griffioen y Michel Wijbrands, "Caring for Catalysts," *Hydrocarbon*

Engineering, Junio de 2010. El lecho fijo con catalizador cargado densamente de acuerdo con la presente invención puede, por ejemplo, ser preparado utilizando la técnica bien conocida Densicat® o Catapac™. Métodos y equipos de carga densa adecuados son descriptos en EP 769,462, US 4,051,019, US 5 4,159,785, EP 0727250, WO 2008/109671 y US 5,449,501.

La presente invención será dilucidada por los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos o de ese modo.

10 Procedimiento experimental general

Una autoclave Büchi de acero inoxidable recubierta con tantalio de 1,1 litro con una válvula de salida inferior y una camisa de calefacción fue equipada con un impulsor de turbina abierto de seis álabes planos de eje hueco que induce gas de tantalio y tres bafles. El diámetro del impulsor era de 45 mm y la relación del diámetro del impulsor sobre el diámetro del reactor era de 0,54. Una cesta en forma de cruz hecha de malla de alambre de tantalio se conectó al eje agitador. Adicionalmente, el reactor se equipó con un tubo de inmersión de vidrio para tomar muestras desde el reactor y un tubo de tantalio para el termopar para controlar la temperatura de reacción. Dos líneas de alimentación de gas fueron conectadas al reactor, una para la introducción de nitrógeno y la otra para la introducción de hidrógeno para el espacio superior del reactor. Cada línea de alimentación de gas fue equipada con un medidor de flujo másico Brooks. Dos condensadores de reflujo de tantalio (agua de grifo fue utilizada como el medio de enfriamiento) fueron colocados en serie para enfriar el gas que deja el reactor y para el reflujo de los condensables del reactor. La presión en el reactor se controló mediante una válvula de contrapresión que se instaló corriente abajo de los dos condensadores.

Corriente debajo de la válvula de contrapresión, los gases de salida fueron conducidos a través de una serie de botellas de lavado (llenadas con agua dulce).

- 5 Se realizaron experimentos con el Pd gastado en el catalizador de carbono activado a partir de una instalación de producción para ácido monocloroacético que fue utilizado en un reactor de lecho percolador para la hidrodecloración de ácido dicloroacético. El catalizador fue tomado del medio del lecho de catalizador y estaba disponible en una cantidad suficiente para
10 todos los experimentos.

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

20

Se añadió cloruro de hierro (II) anhidro (malla 10; 99,99%) de Aldrich (Producto n° 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).

- 25 Un experimento comienza cuando el catalizador gastado se carga en la cesta de tantalio. Luego el reactor se lava con nitrógeno a temperatura y presión ambiente para eliminar el oxígeno. Posteriormente, se apaga la alimentación de nitrógeno y se alimenta hidrógeno durante la noche a una tasa 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 el día siguiente a una temperatura de 80°C. La mezcla de reacción es añadida al reactor cuando esta temperatura haya sido alcanzada. Posteriormente, la temperatura de la mezcla de reacción se
5 aumenta a 150°C, mientras se agita lentamente. Cuando se alcanza esta temperatura, el flujo de hidrógeno aumenta a 46 NI/h, la presión se ajusta a 2,5 bar y la velocidad del agitador se incrementa a 1000 rpm. Se toman muestras de la mezcla de reacción para analizar el cambio de la concentración de ácido dicloroacético con el tiempo.

10

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 inicial, y se operó como se describió anteriormente. No se añadió cloruro de hierro.

15

Ejemplo 1.1

La cesta de tantalio se llenó con 13,37 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 716 gramos de la mezcla inicial, y se operó como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en la solución en una cantidad
20 de 4,9 mg de FeCl₂ por kg de la mezcla inicial (2,2 mg/kg de Fe).

Ejemplo 1.2

La cesta de tantalio se llenó con 14,27 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 723 gramos de la mezcla inicial, y se operó como se describió
25 anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en la solución en una cantidad de 14,5 mg de FeCl₂ por kg de la mezcla inicial (6,4 mg/kg de Fe).

Ejemplo 1.3

La cesta de tantalio se llenó con 13,97 gramos de catalizador y el reactor se llenó con 724 gramos de la mezcla inicial y se operó como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en la solución en una cantidad de 27,7 mg de FeCl_2 por kg de la mezcla inicial (12,2 mg/kg de Fe).

5

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 inicial y se operó como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en la solución en una cantidad de 55,2 mg de FeCl_2 por kg de la mezcla inicial (24,3 mg/kg de Fe).

10

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 inicial y se operó como se describió anteriormente. Se añadió cloruro de hierro (II) en la solución en una cantidad de 110 mg de FeCl_2 por kg de la mezcla inicial (48,4 mg/kg de Fe).

15

Resultados

La concentración de DCA en mol/m^3 para los diversos experimentos se presenta en la Figura 1. Como puede observarse a partir de la Figura, la adición de cloruro de hierro (II) da lugar a una mejora en la conversión de DCA, como puede observarse a partir de la disminución en la concentración de DCA. Cuando se agrega más cloruro de hierro (II), la conversión de DCA es mejorada adicionalmente.

20

25

Reivindicaciones

1. Un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético en donde la alimentación es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno para convertir ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo que comprende un metal noble del Grupo VIII en un vehículo bajo condiciones de hidrodecloración, en donde la reacción se lleva a cabo en la presencia de un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el catalizador heterogéneo comprende entre 0,1 y 3% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 2% en peso, basado en el peso total del catalizador heterogéneo, de uno o más metal nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos.
3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el vehículo se selecciona a partir del grupo que consiste en carbono activado, sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de titanio, y opcionalmente comprende azufre o uno o más componentes que contienen azufre.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador heterogéneo comprende paladio

y/o platino como metales nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos.

- 5 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el promotor de catalizador comprende una o más sales de uno o más de níquel, cobalto, hierro, molibdeno, tungsteno, manganeso o zinc, preferiblemente una o más sales de uno o más de níquel, cobalto o hierro, más preferiblemente de hierro.
- 10 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la sal comprende una o más de sales de cloruro y sales de acetato.
- 15 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el promotor de catalizador se proporciona al proceso a través de la adición a la alimentación durante la reacción.
- 20 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-6 en donde el promotor de catalizador se proporciona al proceso a través de la adición al catalizador no bajo condiciones de reacción.
- 25 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde:
en una primera etapa la alimentación es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido

- heterogéneo que comprende un metal noble del Grupo VIII en un vehículo bajo condiciones de hidrodecloración,
en una segunda etapa se pone en contacto el catalizador con un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal
5 seleccionado a partir del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB para incorporar dicha sal al mismo,
en una tercera etapa la alimentación es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de
10 hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo que comprende un metal noble del Grupo VIII en un vehículo bajo condiciones de hidrodecloración y un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo
15 VIIB y Grupo IIB, en donde la segunda y tercera etapas pueden ser repetidas según sea necesario.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde un promotor de catalizador está también presente en la primera etapa.
- 20 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde un promotor de catalizador no está presente en la primera etapa.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones
25 precedentes en donde el catalizador está suspendido en la alimentación líquida.

13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en donde una alimentación líquida que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno para convertir el ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo que comprende uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos depositado en un vehículo, siendo dicha etapa de hidrodecloración catalítica llevada a cabo en un reactor tubular vertical, con el catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo estando situado en un lecho de catalizador fijo, en donde la alimentación líquida se alimenta en 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 tasa de entre 250 y 3,000 kg/h por m³ de dicho lecho de catalizador, en donde la fuente de hidrógeno se alimenta en la parte superior o inferior del reactor tubular vertical a una velocidad superficial del gas de entre 0,025 a 0,25 Nm³/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical, de manera de 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 los 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.

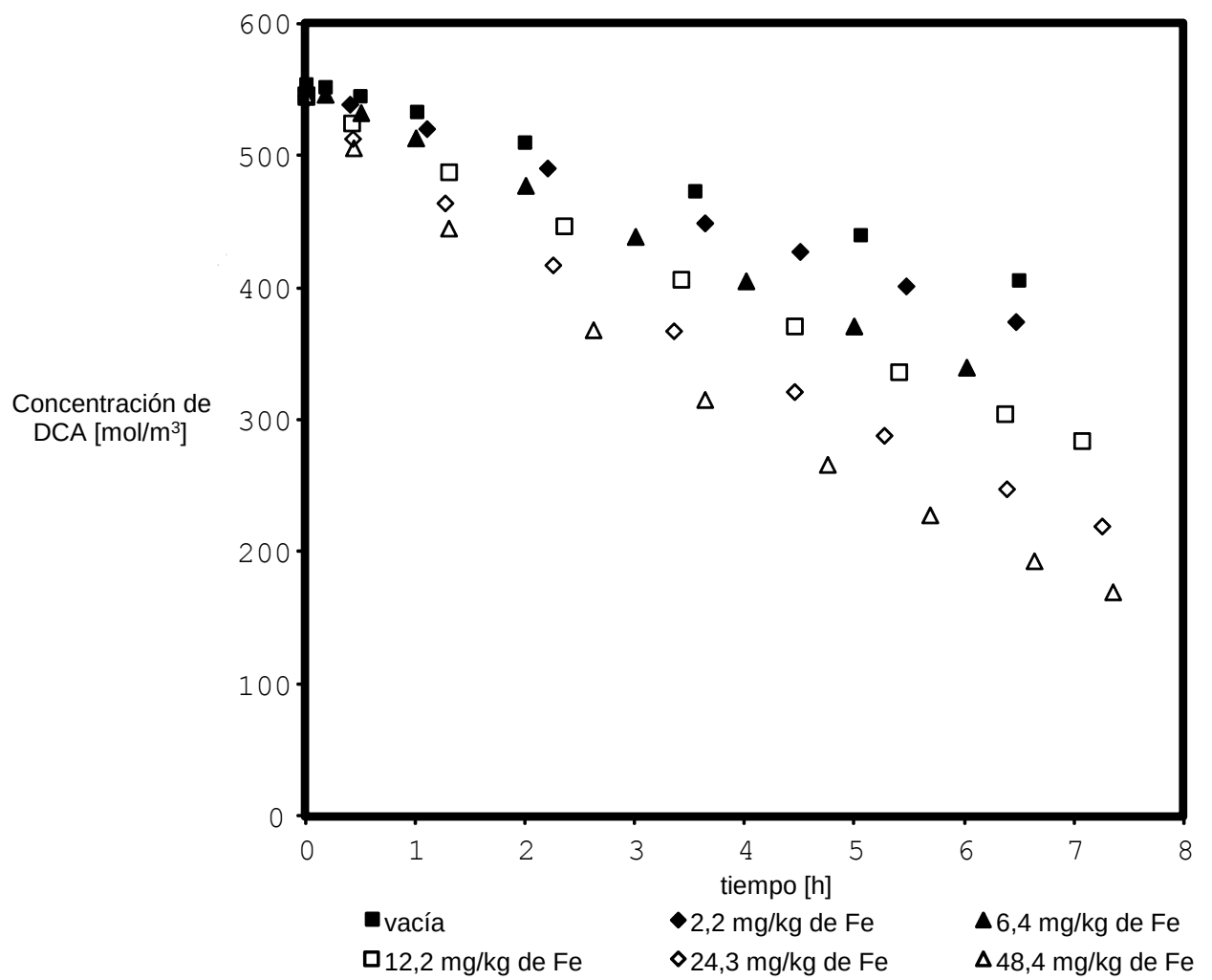
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13 en donde la velocidad másica superficial está entre 2,5 y 6 kg/s por metro cuadrado de la sección transversal horizontal del reactor tubular vertical.
- 5 15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la alimentación comprende:
- entre 30 y 99,5% en peso de ácido monocloroacético, en particular entre 60 y 99,5% en peso de ácido monocloroacético,
 - entre 0,05 y 70% en peso, preferiblemente entre 0,05 y 50% en peso, más preferiblemente entre 0,05 y 20% en peso, específicamente entre 1 y 12% en peso, de ácido dicloroacético,
 - entre 0 y 30% en peso de ácido acético,
 - entre 0 y 20% en peso de agua, preferiblemente entre 0,1 y 10 % p, más preferiblemente entre 0,1 y 5 % p, en particular entre 0,1 y 1% en peso de agua, lo más preferible entre 0,1 y 0,5% en peso de agua, y
 - entre 0 y 5% en peso de otros componentes,
- 15 hasta un total de 100%, basado en el peso total de la alimentación líquida.

RESUMEN

- La presente invención se refiere a un proceso para la purificación de una alimentación que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético
- 5 en donde la alimentación es sometida a una etapa de hidrodecloración catalítica poniéndola en contacto con una fuente de hidrógeno para convertir ácido dicloroacético en ácido monocloroacético en la presencia de un catalizador de hidrogenación sólido heterogéneo que comprende un metal noble del Grupo VIII en un vehículo bajo condiciones de
- 10 hidrodecloración, en donde la reacción se lleva a cabo en la presencia de un promotor de catalizador que comprende una sal de un metal seleccionado a partir del grupo de metales no nobles del Grupo VIII, Grupo VIB, Grupo VIIB y Grupo IIB.
- 15 Se encontró que la presencia de un promotor de catalizador da lugar a una desactivación reducida del catalizador y/o una actividad incrementada del catalizador gastado. Esto permite ciclos de producción más largos, un menor tiempo de inactividad y una formación de productos secundarios más baja.
- 20 El promotor de catalizador comprende preferiblemente una o más sales de uno o más de níquel, cobalto o hierro, más en particular de hierro. Las sales preferiblemente comprenden una o más de sales de cloruro y sales de acetato.

FIGURA 1/1

5



Texto inicial
PCT/EP2016/055390
Agosto 17, 2017