



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C07C 51/377 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2017145578, 09.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.06.2016

Дата регистрации:  
22.06.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
12.06.2015 EP 15171965.5

(43) Дата публикации заявки: 15.07.2019 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 22.06.2020 Бюл. № 18

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 12.01.2018

(86) Заявка РСТ:  
EP 2016/063102 (09.06.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2016/198495 (15.12.2016)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО  
"Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ТОЛЛИН Ларс Магнус (SE),  
КОЙМАН Корнелис (NL)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ КЕМИКАЛЗ  
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2451665 C227.05.2012. WO 2013/  
057126 A1, 25.04.2013. CN 102137834 A,  
27.07.2011.

(54) СПОСОБ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО  
ДИХЛОРУКСУСНУЮ КИСЛОТУ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу каталитического гидродехлорирования дихлоруксусной кислоты, в котором газообразный водород приводят в контактирование с жидким исходным материалом, содержащим дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, чтобы образовать поток продукта, содержащий

монохлоруксусную кислоту, и поток отходящего газа, содержащий хлористый водород и водород, и в котором поток продукта приводят в контактирование с газообразным азотом для того, чтобы удалить газообразный водород, присутствующий в потоке продукта. Технический результат - получают более чистый продукт. 10 з.п. ф-лы, 10 пр.

RU 2724102 C2

RU 2724102 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C07C 51/377 (2019.08)*

(21)(22) Application: **2017145578, 09.06.2016**

(24) Effective date for property rights:  
**09.06.2016**

Registration date:  
**22.06.2020**

Priority:

(30) Convention priority:  
**12.06.2015 EP 15171965.5**

(43) Application published: **15.07.2019 Bull. № 20**

(45) Date of publication: **22.06.2020 Bull. № 18**

(85) Commencement of national phase: **12.01.2018**

(86) PCT application:  
**EP 2016/063102 (09.06.2016)**

(87) PCT publication:  
**WO 2016/198495 (15.12.2016)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO  
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**TOLLIN, Lars Magnus (SE),  
KOOIJMAN, Cornelis (NL)**

(73) Proprietor(s):

**AKZO NOBEL CHEMICALS  
INTERNATIONAL B.V. (NL)**

(54) **METHOD FOR HYDRODECHLORINATION OF STARTING MATERIAL CONTAINING DICHLOROACETIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for catalytic hydrodechlorination of dichloroacetic acid, in which gaseous hydrogen is brought into contact with a liquid starting material, containing dichloroacetic acid and monochloroacetic acid to form a product stream comprising monochloroacetic acid and a waste gas

stream containing hydrogen chloride and hydrogen, and wherein product stream is brought into contact with gaseous nitrogen in order to remove gaseous hydrogen present in product stream.

EFFECT: technical result is obtaining a cleaner product.

11 cl, 10 ex

Настоящее изобретение относится к способу гидродехлорирования исходного материала, содержащего дихлоруксусную кислоту (DCA).

Доминирующим промышленным путем для изготовления монохлоруксусной кислоты является реакционное взаимодействие уксусной кислоты с хлором. Такой способ является общеизвестным и обычно применяет реактор, в котором смесь жидкой уксусной кислоты (HAc) реагирует с хлором при безводных условиях, при применении ацетилхлорида в качестве катализатора. Ацетилхлорид предпочтительно образуют на месте посредством добавления, например, уксусного ангидрида. В реакторе для хлорирования монохлоруксусная кислота (MCA) и газообразный HCl образуются совместно с побочными продуктами, примерами которых являются дихлоруксусная кислота (DCA) и трихлоруксусная кислота (TCA).

После того, как смесь реакционных продуктов, содержащая монохлоруксусную кислоту (MCA) прошла через реактор(ы) и секцию извлечения катализатора, дихлоруксусная кислота (DCA) присутствует в значительном количестве, обычно примерно 3-10%. Для того, чтобы уменьшить количество дихлоруксусной кислоты (DCA) в монохлоруксусной кислоте (MCA), смесь продуктов, содержащую монохлоруксусную кислоту (MCA)/дихлоруксусную кислоту (DCA), затем подвергают процессу очистки. Процесс очистки может являться либо физическим разделением, таким как кристаллизация или дистилляция, или химическим преобразованием, таким как восстановление, где дихлоруксусную кислоту (DCA) восстанавливают водородом в присутствии катализатора гидрогенизации, например, катализатора на базе металла.

Поскольку температуры кипения монохлоруксусной кислоты и дихлоруксусной кислоты являются очень близкими (189°C и 194°C, соответственно), удаление дихлоруксусной кислоты (DCA) из монохлоруксусной кислоты (MCA) дистилляцией является дорогостоящим и неэкономичным.

Посредством кристаллизации концентрация дихлоруксусной кислоты в необработанной исходной монохлоруксусной кислоте может быть уменьшена лишь примерно в 4 раза, т.е., например, от 3 до 0,7-0,8 мас.%, при применении одностадийной рекристаллизации. Поэтому для производства чистой монохлоруксусной кислоты важными являются требования в отношении пространства и времени. Кроме того, после нескольких кристаллизаций маточный раствор остается содержащим смесь монохлоруксусной кислоты и дихлоруксусной кислоты. Хотя этот маточный раствор все еще содержит по меньшей мере 30 мас.% монохлоруксусной кислоты, в зависимости от условий охлаждения, он не может быть преобразован в товарный продукт посредством дополнительной кристаллизации и должен рассматриваться как отходы.

Известно, что концентрация дихлоруксусной кислоты в необработанной монохлоруксусной кислоте может быть уменьшена значительным образом посредством каталитического гидродехлорирования (например, в соответствии с US 5191118 и US 5356850).

Эта реакция может быть выполнена в паровой фазе (например, в соответствии с NL 109769 и DE 1072980). Однако эта реакция в паровой фазе требует испарения исходного материала в реактор гидродехлорирования, что является неудачным в отношении энергопотребления и инвестиционных затрат для требуемого оборудования для теплопередачи.

В качестве альтернативы, гидродехлорирование выполняют в жидкой фазе. В этом случае исходный материал в виде монохлоруксусной кислоты (MCA)/дихлоруксусной кислоты (DCA) находится в жидкой фазе. Указанный жидкий исходный материал приводят в контактирование с газообразным водородом в присутствии катализатора,

чтобы образовать монохлоруксусную кислоту и хлористый водород. Поток результирующего продукта содержит монохлоруксусную кислоту, наряду с тем, что поток отходящего газа содержит хлористый водород и непрореагировавший газообразный водород.

5 Хотя жидкостной способ определенно имеет преимущества по сравнению со способом в паровой фазе, недостатком жидкостного способа является опасность растворения небольших количеств водорода в потоке продукта. Это может вызывать накапливание газообразного водорода в вакуумной системе оборудования для дальнейшей обработки, создающее опасность взрыва.

10 Целью данного изобретения является предоставление безопасного способа очистки монохлоруксусной кислоты посредством каталитического гидродехлорирования дихлоруксусной кислоты (и необязательно трихлоруксусной кислоты) в жидкой фазе, который может быть выполнен в промышленном масштабе.

15 Под «способом промышленного масштаба» подразумевается, что стадию каталитического гидродехлорирования выполняют в вертикальном трубчатом реакторе промышленного размера, далее в данном документе означающий вертикальный трубчатый реактор, имеющий диаметр, равный или более чем 0,4 м.

Для этой цели данное изобретение направлено на способ каталитического гидродехлорирования дихлоруксусной кислоты, в котором газообразный водород  
20 приводят в контактирование с жидким исходным материалом, содержащим дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, чтобы образовать поток продукта, содержащий монохлоруксусную кислоту, и поток отходящего газа, содержащий хлористый водород и водород, и в котором поток продукта приводят в контактирование с газообразным азотом для того, чтобы удалить газообразный  
25 водород, присутствующий в потоке продукта.

При контактировании жидкого потока продукта с газообразным азотом, любой газообразный водород, растворенный в потоке продукта, будет захватываться газообразным азотом. Это может быть выполнено посредством простого барботирования газообразного азота через жидкий поток продукта, однако  
30 предпочтительно поток продукта подают через десорбер с отдувкой газообразным азотом.

Десорбция отдувкой представляет собой процесс физического разделения, где один или несколько компонентов удаляют из потока жидкости посредством парового потока. При промышленном применении потоки жидкости и пара могут являться  
35 параллельными или противоточными. Десорбцию отдувкой обычно выполняют в насадочной или тарельчатой колонне.

Десорбцию отдувкой главным образом проводят в тарельчатых башнях (пластинчатых колоннах) и насадочных колоннах, и реже в башнях с распылительным орошением, барботажных колоннах и центробежных контакторах.

40 Тарельчатые башни состоят из вертикальной колонны с жидкостью, протекающей в верхнюю часть и вытекающей из нижней части. Паровая фаза вводится в нижнюю часть колонны и выпускается из верхней части. Внутри колонны расположены тарелки или пластины. Эти тарелки принуждают жидкость к протеканию назад и вперед в горизонтальном направлении, в то время как паровые пузырьки перемещаются вверх  
45 через отверстия в тарелках. Целью этих тарелок является увеличение площади контактирования между жидкой и паровой фазами.

Насадочные колонны подобны тарельчатым колоннам в том, что потоки жидкости и пара вводятся и выпускаются таким же образом. Разница заключается в том, что в

насадочных башнях отсутствуют тарелки. Вместо этого, насадку применяют, чтобы увеличить площадь контактирования между жидкой и паровой фазами. Имеется множество различных типов применяемой насадки, и каждый из них обладает преимуществами и недостатками.

5 Как упоминалось ранее, десорберы могут быть тарельчатыми или насадочными. Насадочные колонны, и особенно когда применяют неупорядоченную насадку, являются обычно предпочтительными для колонн меньшего размера с диаметром менее чем 0,6 м и высотой насадки не более чем 6 м. Насадочные колонны могут также быть  
10 выгодными для коррозионно-активных текучих сред, текучих сред с высоким пенообразованием, когда скорость текучей среды высокая, и когда желательным является особенно низкий перепад давления. Тарельчатые десорберы являются выгодными вследствие простоты конструкции и увеличения размеров.

Структурированная насадка может быть применена аналогично тарелкам, несмотря на то, что может являться таким же материалом, что и насыпная (неупорядоченная)  
15 насадка. Применение структурированной насадки является обычным методом увеличения способности к отделению или замены поврежденных тарелок.

Тарельчатые десорберы могут иметь сито, клапан или колпачковые тарелки, в то время как насадочные десорберы могут иметь структурированную насадку или  
20 неупорядоченную насадку. Тарелки и насадку применяют, чтобы увеличить площадь контактирования, на которой может происходить массоперенос, как предписывает теория массопереноса. Насадка может иметь различный материал, площадь поверхности, площадь поперечного сечения потока и соответствующий перепад давления. Насадки более старшего поколения включают керамические кольца Рашига и седла Берля. Более обычными материалами насадки являются металлические и пластиковые кольца Полла,  
25 металлические и пластиковые кольца Збигнева Биалески и керамические седла Инталокс. Каждый материал насадки этого более нового поколения улучшает площадь поверхности, площадь поперечного сечения потока и/или соответствующий перепад давления на насадке. Также важной является возможность не укладывать насадочный материал поверх него самого. Если такая укладка имеет место, то это в значительной  
30 степени уменьшает площадь поверхности материала.

Обычные газовые десорберы могут быть применены в качестве десорберов с отдувкой газообразным азотом. Они известны в данной области техники, и не требуется дополнительного разъяснения в данном документе.

Как указано выше, гидродегидрохлорирование происходит в присутствии катализатора.  
35 Данный катализатор может быть тонко диспергирован в жидкой фазе (например, в соответствии с US 2863917, DE 1816931 и WO 2008/025758). Однако для того, чтобы избежать трудоемкого отделения тонко диспергированного катализатора от жидкой фазы, высокой степени обратного смешивания, в случае непрерывного функционирования этих суспензионных реакторов, применение реактора, в котором  
40 катализатор размещен в неподвижном слое, является предпочтительным. Способ гидродегидрохлорирования при применении неподвижного слоя описан в WO 2013/057126.

При размещении катализатора в неподвижном слое, предпочтительно гетерогенный катализатор применяют для гидродегидрохлорирования.

Еще более предпочтительно подавать жидкий исходный материал, содержащий  
45 дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, в котором он протекает тонкими струйками вниз поверх гетерогенного катализатора, который размещен в неподвижном слое, в то время как водород подают в верхнюю часть или нижнюю часть вертикального трубчатого

реактора (например, в соответствии с US 3754029). Эти реакторы общеизвестны как реакторы со струйным протеканием. В вертикальном трубчатом реакторе более высокая скорость массопереноса может быть достигнута в сочетании с распределением времени пребывания, близким к величине для пробочного режима течения, и при этом достигается

5 более высокая степень преобразования.

С гидродинамической точки зрения противоточное протекание газообразного водорода является невыгодным, поскольку это ограничивает пропускную способность реакторной колонны посредством захлебывания.

Поэтому предпочтительно подавать жидкий исходный материал, содержащий

10 дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, при параллельном нисходящем потоке водорода.

Этот путь функционирования предотвращает чрезмерное потребление энергии для испарения жидкого исходного материала в реакторной колонне, устраняет затруднительное отделение тонкодиспергированного катализатора в суспензионных

15 реакторах, делает возможным более широкий диапазон рабочих режимов по сравнению с реакторами со струйным протеканием, функционирующими при противоточном протекании водорода и, самое главное, делает возможной безопасную обработку без риска взрыва.

Конструкция и увеличение размеров этих реакторов со струйным протеканием (также

20 называемых на протяжении этого описания как вертикальные трубчатые реакторы) являются очень сложными вследствие усложненной гидродинамики, как рассмотрено, например, Shah (Y.T. Shah, Gas-liquid-solid reactor design, McGraw-Hill Inc., 1979, p.93), Westerterp & Wammes (K. Roel Westerterp, Wino J.A. Wammes: «Three-Phase Trickle-Bed Reactors» в Энциклопедии Промышленной Химии Ульмана (Ullmann's Encyclopedia of

25 Industrial Chemistry), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, и Hofmann (Hans Hofmann, «Hydrodynamics and hydrodynamic models of fixed bed reactors» в Agostini Gianetto и Peter L. Silveston (eds.), Multiphase chemical reactors - theory, design, scale-up, Hemisphere Publishing Co., 1986). Кроме того, невозможно эксплуатировать лабораторный вертикальный трубчатый реактор и промышленный вертикальный трубчатый реактор

30 одновременно при одной и той же часовой объемной скорости жидкости (т.е. количестве жидкости, подаваемой в реактор, в час и на единицу объема катализатора) и приведенной массовой скорости (т.е. количестве жидкости, подаваемой в реактор, на квадратный метр поперечного сечения), вследствие большой разницы между геометрией таких установок (см. Mary et al., «Trickle-Bed Laboratory Reactors for Kinetic Studies», International

35 Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 7: R2, 2009).

Другой целью данного изобретения является предоставление способа промышленного масштаба для очистки монохлоруксусной кислоты посредством каталитического гидродехлорирования дихлоруксусной кислоты (и необязательно трихлоруксусной кислоты) в вертикальном трубчатом реакторе при минимизации требуемого суммарного

40 количества катализатора.

Способ в соответствии с данным изобретением выполняется в присутствии катализатора. Подходящими катализаторами являются твердотельные гетерогенные катализаторы гидрогенизации, содержащие один или несколько металлов группы VIII Периодической таблицы элементов, осажденных на носителе.

45 Предпочтительно, каталитическое гидродехлорирование выполняют в вертикальном трубчатом реакторе, где жидкий исходный материал подают в верхнюю часть указанного вертикального трубчатого реактора, и где водород подают в верхнюю часть или нижнюю часть вертикального трубчатого реактора, и где температура в

верхней части вертикального трубчатого реактора находится между 100 и 200°C, и где давление в верхней части вертикального трубчатого реактора находится между 0,2 и 1,0 МПа. Более предпочтительно, вертикальный трубчатый реактор применяют с диаметром, превышающим 0,4 м, с твердотельным гетерогенным катализатором гидrogenизации, расположенным в виде неподвижного слоя катализатора.

Более предпочтительно, жидкий исходный материал подают в верхнюю часть указанного вертикального трубчатого реактора при приведенной массовой скорости между 1 и 10 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения

вертикального трубчатого реактора и при расходе между 250 и 3000 кг/ч на м<sup>3</sup> указанного слоя катализатора, водород подают в верхнюю часть или нижнюю часть вертикального трубчатого реактора при приведенной скорости газа между 0,025 и 0,25 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора, для того, чтобы получить средний градиент осевого давления по меньшей мере 2 кПа на метр указанного слоя катализатора.

В предпочтительном варианте осуществления жидкий исходный материал, который подают в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, содержит по меньшей мере 5,5 мас.% уксусной кислоты. Уксусная кислота будет частично испаряться в реакторе со струйным протеканием, и таким образом увеличивается перепад давления на протяжении реактора, приводя к более высокому коэффициенту массопереноса.

Гетерогенный катализатор гидrogenизации, который применяют в способе по настоящему изобретению, предпочтительно содержит между 0,1 и 3 мас.%, более предпочтительно между 0,5 и 2 мас.%, в расчете на общую массу гетерогенного катализатора, одного или нескольких металлов группы VIII Периодической таблицы элементов. Предпочтительно, гетерогенный катализатор содержит рутений, родий, палладий и/или платину. Более предпочтительно, он содержит палладий, платину или их комбинацию. Наиболее предпочтительно, он содержит палладий (Pd) и либо серу, либо соединение серы. Например, катализатор, описанный в EP 0557169, или катализаторы, описанные в EP 0453690, являются подходящими для применения в данном способе.

Носитель, на котором осажден один или несколько металлов группы VIII Периодической таблицы элементов, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из активированного угля, кремнезема, глинозема, оксида циркония и оксида титана. Активированный уголь является наиболее предпочтительным. Носитель может содержать серу или серосодержащие компоненты (органические или неорганические по природе).

В предпочтительном варианте осуществления гетерогенный катализатор, который применяют в способе по настоящему изобретению, является палладием на носителе из активированного угля, наряду с тем, что сера или серосодержащие компоненты, такие как CS<sub>2</sub> могут быть добавлены к исходному материалу.

В одном из вариантов осуществления один или несколько металлов гетерогенного катализатора гидrogenизации осаждены на частицах, приготовленных из активированного угля, кремнезема или глинозема, данные частицы находятся в форме нерегулярно сформированных гранул, сфер, колец, трилистников, четырехлистников или экструдатов. Более предпочтительно, данные частицы находятся в форме экструдатов, трилистников или четырехлистников, имеющих диаметр между 0,5 и 5 мм, предпочтительно от 0,8 до 3 мм, и длину между 1 и 10 мм.

Катализатор предпочтительно расположен в виде неподвижного слоя катализатора.

Этот неподвижный слой может состоять из одного единственного слоя или может быть разделен на несколько субслоев, которые совместно называют «неподвижным слоем катализатора». Слой или каждый субслой катализатора поддерживаются опорной решеткой. Кроме того, распределитель жидкости может быть установлен над  
5 поверхностью слоя катализатора в целом и/или над поверхностью одного или нескольких субслоев, чтобы предоставлять хорошее распределение жидкости по диаметру указанного слоя катализатора.

Подходящие конструкционные материалы для этих внутрикорпусных устройств колонны (т.е. опорной решетки и распределителя жидкости) включают остеклованную  
10 сталь; тантал и танталовые сплавы, включая плакирование танталом или танталовые покрытия на стали или нержавеющей стали; платину и платиновые сплавы, включая плакирование платиной или платиновые покрытия на стали или нержавеющей стали; цирконий и циркониевые сплавы, включая плакирование цирконием или циркониевые  
15 покрытия на стали или нержавеющей стали; графит или импрегнированный графит; керамику, такую как, например, карбид кремния (SiC), диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), глинозем (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), стекло или кварц; кислотостойкие брикеты; политетрафторэтилен (PTFE); фторполимер, например, политетрафторэтилен (PTFE), перфторалкоксиполимеры (PFA), фторированный этиленпропилен (FEP) или  
20 полиэтиленхлортрифторэтилен (ECTFE), в виде облицовок или покрытий на стали, нержавеющей стали или пластике, армированном волокнами; сплавы никель-хром; сплавы никель-хром-молибден; сплавы никель-медь; серебро, включая плакирование серебром или серебряные покрытия на стали или нержавеющей стали; ниобий и ниобиевые сплавы; и полиэфирэфиркетон (PEEK) и сталь покрытую  
25 полиэфирэфиркетон (PEEK).

Предпочтительными конструкционными материалами для внутрикорпусных устройств являются остеклованная сталь; тантал и танталовые сплавы, включая  
плакирование танталом или танталовые покрытия на стали или нержавеющей стали; платина и платиновые сплавы, включая плакирование платиной или платиновые  
30 покрытия на стали или нержавеющей стали; цирконий и циркониевые сплавы, включая плакирование цирконием или циркониевые покрытия на стали или нержавеющей стали; графит или импрегнированный графит; керамика, такая как карбид кремния (SiC), диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), глинозем (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), стекло или кварц; кислотостойкие брикеты; политетрафторэтилен (PTFE); фторполимер, например, политетрафторэтилен (PTFE),  
35 перфторалкоксиполимеры (PFA), фторированный этиленпропилен (FEP) или полиэтиленхлортрифторэтилен (ECTFE), в виде облицовок или покрытий на стали, нержавеющей стали или пластике, армированном волокнами.

Более предпочтительными конструкционными материалами внутрикорпусных устройств являются остеклованная сталь; графит или импрегнированный графит; тантал  
40 и танталовые сплавы, включая плакирование танталом или танталовые покрытия на стали или нержавеющей стали; и цирконий и циркониевые сплавы, включая плакирование цирконием или циркониевые покрытия на стали или нержавеющей стали.

Наиболее предпочтительно, конструкционным материалом для внутрикорпусных устройств является графит или импрегнированный графит.

45 Водород, который подают в процесс очистки в соответствии с данным изобретением, предоставляют посредством источника газообразного водорода, который может быть по существу чистым газообразным водородом или газом, содержащим газообразный водород и вплоть до 50 мол.% азота, хлористого водорода или их смеси.

Гидродеchlorирование выполняют при применении вертикального трубчатого реактора. Подходящие конструкционные материалы для реактора включают остеклованную сталь; тантал и танталовые сплавы, включая плакирование танталом или танталовые покрытия на стали или нержавеющей стали; платину и платиновые сплавы, включая плакирование платиной или платиновые покрытия на стали или нержавеющей стали; цирконий и циркониевые сплавы, включая плакирование цирконием или циркониевые покрытия на стали или нержавеющей стали; графит или импрегнированный графит; керамику, например, карбид кремния (SiC), диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), глинозем (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), стекло и кварц; кислотостойкие брикеты;

политетрафторэтилен (PTFE); фторполимер, например, политетрафторэтилен (PTFE), перфторалкоксиполимеры (PFA), фторированный этиленпропилен (FEP) или полиэтиленхлортрифторэтилен (ECTFE), в виде облицовок или покрытий на стали, нержавеющей стали или пластике, армированном волокнами; сплавы никель-хром; сплавы никель-хром-молибден; сплавы никель-медь; серебро, включая плакирование серебром или серебряные покрытия на стали или нержавеющей стали; ниобий и ниобиевые сплавы; и полиэфирэфиркетон (PEEK) или сталь покрытую полиэфирэфиркетон (PEEK).

Предпочтительными конструкционными материалами являются остеклованная сталь; тантал и танталовые сплавы, включая плакирование танталом или танталовые покрытия на стали или нержавеющей стали; платина и платиновые сплавы, включая плакирование платиной или платиновые покрытия на стали или нержавеющей стали; цирконий и циркониевые сплавы, включая плакирование цирконием или циркониевые покрытия на стали или нержавеющей стали; графит или импрегнированный графит; керамика, такая как карбид кремния (SiC), диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), глинозем (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), стекло и кварц; кислотостойкие брикеты; политетрафторэтилен (PTFE); фторполимер, например, политетрафторэтилен (PTFE), перфторалкоксиполимеры (PFA), фторированный этиленпропилен (FEP) или полиэтиленхлортрифторэтилен (ECTFE), в виде облицовок или покрытий на стали, нержавеющей стали или пластике, армированном волокнами.

Более предпочтительно, конструкционный материал выбирают из группы, состоящей из остеклованной стали; тантала и танталовых сплавов, включая плакирование танталом или танталовые покрытия на стали или нержавеющей стали; и цирконий и циркониевые сплавы, включая плакирование цирконием или циркониевые покрытия на стали или нержавеющей стали.

Наиболее предпочтительным конструкционным материалом является остеклованная сталь.

Как указано выше, жидкий исходный материал подают в верхнюю часть указанного вертикального трубчатого реактора при приведенной массовой скорости между 1 и 10 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения указанного реактора (термин «приведенная массовая скорость (кг/м<sup>2</sup>/с)» относится к массовому расходу, деленному на площадь горизонтального поперечного сечения указанного реактора). Предпочтительно, его подают в верхнюю часть указанного вертикального трубчатого реактора при приведенной массовой скорости по меньшей мере 2 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения указанного реактора, более предпочтительно при по меньшей мере 2,5 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения указанного реактора и наиболее предпочтительно по меньшей мере при 3 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения указанного

реактора. Предпочтительно, жидкий исходный материал подают в верхнюю часть указанного вертикального трубчатого реактора при приведенной массовой скорости самое большее 8 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения указанного реактора, более предпочтительно при приведенной массовой скорости  
5 самое большее 7 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения указанного реактора и наиболее предпочтительно при приведенной массовой скорости самое большее 6 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения указанного реактора.

Водород подают в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора при  
10 приведенной скорости газа между 0,025 и 0,25 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора (термин «приведенная скорость газа (м/с)» относится к скорости газа, основанной на горизонтальном поперечном сечении указанного вертикального трубчатого реактора). Предпочтительно, водород подают в верхнюю часть или нижнюю часть вертикального  
15 трубчатого реактора при приведенной скорости газа по меньшей мере 0,03 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора, более предпочтительно при приведенной скорости газа по меньшей мере 0,035 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения  
20 вертикального трубчатого реактора и наиболее предпочтительно при приведенной скорости газа по меньшей мере 0,04 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора. Предпочтительно, его подают при приведенной скорости газа самое большее 0,25 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр  
25 горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора, более предпочтительно самое большее 0,20 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора и наиболее предпочтительно самое большее 0,15 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора.

30 Температуру в верхней части реактора предпочтительно поддерживают между 100 и 200°C и более предпочтительно между 145 и 175°C. Давление в верхней части вертикального трубчатого реактора предпочтительно поддерживают между 0,2 и 1,0 МПа, предпочтительно между 0,3 и 0,6 МПа.

Для того чтобы минимизировать риск неравномерного распределения жидкости в реакторе со струйным протеканием (см., например, Saroha & Nigam, «Trickle-bed reactors»,  
35 Reviews in Chemical Engineering, 12, 3-4, 207-347, 1996), неподвижный слой, в котором расположен гетерогенный катализатор гидрогенизации, был предпочтительно приготовлен посредством загрузки вертикального трубчатого реактора гетерогенным катализатором гидрогенизации при применении технологии плотной загрузки.

40 Неравномерное распределение в слоях катализатора, как известно, значительно уменьшает эффективность функционирования и время обработки реактора. Технология плотной загрузки является обычной технологией загрузки, посредством которой вертикальный трубчатый реактор загружают частицами катализатора одновременно на протяжении всего поперечного сечения указанного реактора. Результатом является  
45 то, что получают слой катализатора, который является равномерно загруженным, и в котором плотность увеличена по сравнению с другими технологиями загрузки реактора. По сравнению с рукавной загрузкой, хорошо известной технологией загрузки, плотность слоя катализатора увеличена в среднем на по меньшей мере 10%, как может быть

найден в Gert Griffioen and Michel Wijbrands, «Caring for Catalysts», Hydrocarbon Engineering, June 2010. Неподвижный слой с плотно загруженным катализатором по настоящему изобретению может, например, быть приготовлен при применении хорошо известной технологии Densicat® или Catapac™. Подходящие способы и оборудование для плотной загрузки описаны в EP 769462, US 4051019, US 4159785, EP 0727250, WO 2008/109671 и US 5449501.

Жидкий исходный материал, подвергаемый обработке способом по настоящему изобретению, предпочтительно содержит

(i) между 60 и 99,5 мас.% монохлоруксусной кислоты,

(ii) между 0,05 и 20 мас.%, предпочтительно между 1 и 12 мас.%, дихлоруксусной кислоты,

(iii) между 0 и 30 мас.% уксусной кислоты,

(iv) между 0,1 и 5 мас.% воды, предпочтительно между 0,1 и 1 мас.% воды, наиболее предпочтительно между 0,1 и 0,5 мас.% воды, и

(v) между 0 и 5 мас.% других компонентов, вплоть до суммарных 100%, в расчете на общую массу жидкого исходного материала.

Другие компоненты могут включать незначительное количество кислотных ангидридов, трихлоруксусной кислоты, бромуксусной кислоты и альфа-хлорпропионовой кислоты. Следует заметить, что вследствие присутствия воды хлорангидриды не могут присутствовать в указанном жидком исходном материале.

Жидкий исходный материал, подвергаемый обработке способом по настоящему изобретению, предпочтительно содержит по меньшей мере 5,5 мас.% уксусной кислоты, более предпочтительно по меньшей мере 6 мас.% уксусной кислоты и наиболее предпочтительно по меньшей мере 8 мас.% уксусной кислоты, в расчете на общую массу жидкого исходного материала. Предпочтительно, не более чем 20% уксусной кислоты присутствует в жидком исходном материале, более предпочтительно не более чем 12 мас.% уксусной кислоты присутствует в жидком исходном материале, в расчете на общую массу жидкого исходного материала.

Посредством способа в соответствии с данным изобретением может быть получен поток продукта, имеющий очень малые количества дихлоруксусной кислоты. Поток результирующего продукта содержит менее чем 1 мас.% дихлоруксусной кислоты, предпочтительно менее чем 0,5 мас.%, более предпочтительно менее чем 0,1 мас.% дихлоруксусной кислоты и наиболее предпочтительно менее чем 0,05 мас.% дихлоруксусной кислоты.

Способ по настоящему изобретению дополнительно проиллюстрирован представленными ниже неограничивающими примерами.

#### Пример 1

Жидкий исходный материал, содержащий 88,1% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 5,4% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 1620 кг/ч смешивали с 3,86 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,8 м и длиной 16 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Частицы катализатора загружали в реактор посредством первичного заполнения реактора водой и (медленного) добавления катализатора. При необходимости, воде предоставляли возможность вытекания через нижнюю часть реактора, чтобы предотвратить реактор от переливания во время его заполнения катализатором. Реактор полностью дренируют после того, как весь

требуемый катализатор был добавлен. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,32 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 4 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,19% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты содержал 0,20% дихлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций.

#### Пример 2

Жидкий исходный материал, содержащий 88,1% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 5,4% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 1620 кг/ч смешивали с 3,86 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,8 м и длиной 16 м, при уменьшении суммарного количества катализатора от 8 м<sup>3</sup> до 4,5 м<sup>3</sup>. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Частицы катализатора загружали в реактор посредством первичного заполнения реактора водой и (медленного) добавления катализатора. При необходимости, воде предоставляли возможность вытекания через нижнюю часть реактора, чтобы предотвратить реактор от переливания во время его заполнения катализатором. Реактор полностью дренируют после того, как весь требуемый катализатор был добавлен. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,32 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 27 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,11% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций содержал 0,11% дихлоруксусной кислоты.

Результаты, как представлено в Примере 1 и Примере 2, ясно показывают, что при меньшем количестве катализатора (в колонне, имеющей меньший диаметр) получают более чистый продукт.

#### Пример 3

Жидкий исходный материал, содержащий 88,1% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 8,5% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 1620 кг/ч смешивали с 3,86 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,6 м и длиной 16 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Частицы катализатора загружали в реактор посредством первичного заполнения реактора водой и (медленного) добавления катализатора. При необходимости, воде предоставляли возможность вытекания через нижнюю часть реактора, чтобы предотвратить реактор от переливания во время его заполнения катализатором. Реактор полностью дренируют после того, как весь

требуемый катализатор был добавлен. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,32 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 32 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,083% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций содержал 0,093% дихлоруксусной кислоты.

Этот Пример показывает, что при увеличенном содержании уксусной кислоты в исходном материале и в качестве результата этого получают более высокий средний градиент осевого давления и даже более чистый продукт.

#### Пример 4

Жидкий исходный материал, содержащий 85% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 8,5% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 1620 кг/ч смешивали с 3,86 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,6 м и длиной 16 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Реактор заполняли катализатором посредством технологии плотной загрузки Densicat®. Другие технологии плотной загрузки, включающие, например, технологию плотной загрузки Catapac™, являются также применимыми. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,32 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 137 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,008% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций содержал 0,008% дихлоруксусной кислоты.

Пример 4 показывает, что, когда катализатор загружали при применении технологии плотной загрузки (приводящей к еще более высокому среднему градиенту осевого давления), получают еще более чистый продукт.

#### Пример 5

Вышеуказанный пример повторяли. Только в этом случае уровень содержания уксусной кислоты в исходном материале уменьшали до 0,5%, получая жидкий исходный материал, содержащий 93% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 0,5% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, который при расходе 1620 кг/ч смешивали с 3,86 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,6 м и длиной 16 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Реактор заполняли катализатором посредством технологии плотной загрузки Densicat®. Другие технологии плотной загрузки, включающие, например, технологию плотной загрузки Catapac™, являются также применимыми. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее

отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,32 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 88 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,006% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций содержал 0,006% дихлоруксусной кислоты.

#### Пример 6

Жидкий исходный материал, содержащий 88,1% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 5,4% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 4043 кг/ч смешивали с 8,91 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,8 м и длиной 16 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Частицы катализатора загружали в реактор посредством первичного заполнения реактора водой и (медленного) добавления катализатора. При необходимости, воде предоставляли возможность вытекания через нижнюю часть реактора, чтобы предотвратить реактор от переливания во время его заполнения катализатором. Реактор полностью дренируют после того, как весь требуемый катализатор был добавлен. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,4 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 31 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,074% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты содержал 0,080% дихлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций.

#### Пример 7

Жидкий исходный материал, содержащий 87,0% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 6,5% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 4043 кг/ч смешивали с 8,91 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,8 м и длиной 16 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Частицы катализатора загружали в реактор посредством первичного заполнения реактора водой и (медленного) добавления катализатора. При необходимости, воде предоставляли возможность вытекания через нижнюю часть реактора, чтобы предотвратить реактор от переливания во время его заполнения катализатором. Реактор полностью дренируют после того, как весь требуемый катализатор был добавлен. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,4 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 33 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению

необработанной смеси, содержащей 0,068% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты содержал 0,074% дихлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций.

5 Результаты, как представлено в Примере 6 и Примере 7, снова показывают, что увеличенном содержании уксусной кислоты в исходном материале получают еще более чистый продукт.

#### Пример 8

10 Жидкий исходный материал, содержащий 87,0% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 6,5% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 4043 кг/ч смешивали с 8,91 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,6 м и длиной 20 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Частицы катализатора загружали в реактор 15 посредством первичного заполнения реактора водой и (медленного) добавления катализатора. При необходимости, воде предоставляли возможность вытекания через нижнюю часть реактора, чтобы предотвратить реактор от переливания во время его заполнения катализатором. Реактор полностью дренируют после того, как весь 20 требуемый катализатор был добавлен. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,4 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 165 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с 25 жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,041% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты содержал 0,046% дихлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций.

30 Результаты, как представлено в Примере 7 и Примере 8, показывают, что при меньшем количестве катализатора (в колонне с меньшим диаметром) получают даже более чистый продукт.

#### Пример 9

35 Вышеуказанный пример повторяли. Только в этом случае уровень содержания уксусной кислоты в исходном материале уменьшали до 0,5%, получая жидкий исходный материал, содержащий 93,0% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 0,5% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, который при расходе 4043 кг/ч смешивали с 8,91 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,6 м и длиной 20 м. 40 Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Частицы катализатора загружали в реактор посредством первичного заполнения реактора водой и (медленного) добавления катализатора. При необходимости, воде предоставляли возможность вытекания через нижнюю часть 45 реактора, чтобы предотвратить реактор от переливания во время его заполнения катализатором. Реактор полностью дренируют после того, как весь требуемый катализатор был добавлен. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в

верхней части колонны поддерживали при 0,4 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 125 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,037% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты содержал 0,038% дихлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций.

Этот пример показывает, что при существенно более низком содержании уксусной кислоты в исходном материале также может быть получен чистый продукт. Вследствие низкого количества уксусной кислоты в исходном материале требуется меньшая теплота испарения, что предоставляет более высокую температуру в реакторе гидрогенизации, которая увеличивает скорость реакции, улучшая преобразование дихлоруксусной кислоты (DCA).

#### Пример 10

Жидкий исходный материал, содержащий 87,0% монохлоруксусной кислоты, 4,1% дихлоруксусной кислоты, 6,5% уксусной кислоты, 1,9% HCl и 0,5% воды, при расходе 4043 кг/ч смешивали с 8,91 кг/ч водорода. Результирующую газожидкостную смесь нагревали до 171°C и подавали в верхнюю часть вертикальной колонны диаметром 0,8 м и длиной 12 м. Вертикальную колонну заполняли катализатором, содержащим 1% Pd на носителе из активированного угля (частицы катализатора сходны с теми, что описаны в Примере 1 EP 0557169). Реактор заполняли катализатором посредством технологии плотной загрузки Densicat®. Другие технологии плотной загрузки, включающие, например, технологию плотной загрузки Satarac<sup>TM</sup>, являются также применимыми. Частицы катализатора находились в форме экструдатов, имеющих диаметр 1,5 мм и среднее отношение длины к диаметру 1,84. Давление в верхней части колонны поддерживали при 0,4 МПа. Перепад давления на протяжении вертикальной колонны составлял 97 кПа. Газовый поток от нижней части реактора пропускали через конденсатор и сконденсированные пары смешивали с жидкостью, оставляющей нижнюю часть реактора, приводя к получению необработанной смеси, содержащей 0,027% дихлоруксусной кислоты. Необработанную смесь пропускали через десорбер с отдувкой газообразным азотом. Конечный продукт монохлоруксусной кислоты содержал 0,030% дихлоруксусной кислоты после отгонки легких и тяжелых фракций.

Различие между Примерами 6, 7, 8 и Примером 10 заключается в том, что в Примере 10 катализатор загружали при применении технологии плотной загрузки, и был применен высокий средний градиент осевого давления. Это предоставляет в результате чистый продукт.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ каталитического гидродехлорирования дихлоруксусной кислоты, в котором газообразный водород приводят в контактирование с жидким исходным материалом, содержащим дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, чтобы образовать поток продукта, содержащий монохлоруксусную кислоту, и поток отходящего газа, содержащий хлористый водород и водород, в котором гидродехлорирование происходит в вертикальном трубчатом реакторе, в котором жидкий исходный материал, содержащий дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, подают в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, в котором он протекает тонкими струйками вниз поверх гетерогенного катализатора, который размещен в неподвижном слое, при

параллельном нисходящем потоке водорода, в котором поток продукта приводят в контактирование с газообразным азотом для того, чтобы удалить газообразный водород, присутствующий в потоке продукта, и в котором поток продукта приводят в контактирование с газообразным азотом посредством пропускания потока продукта

5 через десорбер с отдувкой газообразным азотом.

2. Способ по п. 1, в котором газообразный водород, который приводят в контактирование с жидким исходным материалом, подают посредством источника газообразного водорода, который может быть чистым газообразным водородом или газом, содержащим газообразный водород и вплоть до 50 мол.% азота, хлористого

10 водорода или их смеси.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, где неподвижный слой, в котором расположен гетерогенный катализатор, приготовлен посредством загрузки вертикального трубчатого реактора гетерогенным катализатором при применении технологии плотной загрузки.

15 4. Способ по любому одному из предшествующих пунктов, в котором гетерогенный катализатор из благородного металла на инертном носителе применяют для гидродехлорирования.

5. Способ по любому одному из предшествующих пунктов, в котором катализатор является твердотельным гетерогенным катализатором гидрогенизации, содержащим

20 один или несколько металлов группы VIII Периодической таблицы элементов, осажденных на носителе.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкий исходный материал, содержащий дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, подают в верхнюю часть указанного вертикального трубчатого реактора, и в котором водород

25 подают в верхнюю часть или нижнюю часть вертикального трубчатого реактора, где температура в верхней части вертикального трубчатого реактора находится между 100 и 200°C, и где давление в верхней части вертикального трубчатого реактора находится между 0,2 и 1,0 МПа.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкий исходный материал, содержащий дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, подают

30 в верхнюю часть указанного вертикального трубчатого реактора при приведенной массовой скорости между 1 и 10 кг/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора и при расходе между 250 и 3000 кг/ч на м<sup>3</sup>

35 указанного слоя катализатора, водород подают в верхнюю часть или нижнюю часть вертикального трубчатого реактора при приведенной скорости газа между 0,025 и 0,25 норм. м<sup>3</sup>/с на квадратный метр горизонтального поперечного сечения вертикального трубчатого реактора, для того, чтобы получить средний градиент осевого давления по меньшей мере 2 кПа на метр указанного слоя катализатора.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию каталитического гидродехлорирования выполняют в вертикальном трубчатом реакторе

40 с диаметром, превышающим 0,4 м.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкий исходный материал, содержащий дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, который

45 подают в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, содержит по меньшей мере 5,5 мас.% уксусной кислоты.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкий исходный материал, содержащий дихлоруксусную кислоту и монохлоруксусную кислоту, подвергается способу по настоящему изобретению, предпочтительно содержит

(i) между 60 и 99,5 мас.% монохлоруксусной кислоты,  
(ii) между 0,05 и 20 мас.%, предпочтительно между 1 и 12 мас.%, дихлоруксусной кислоты,

(iii) между 0 и 30 мас.% уксусной кислоты,

5 (iv) между 0,1 и 5 мас.% воды, предпочтительно между 0,1 и 1 мас.% воды, наиболее предпочтительно между 0,1 и 0,5 мас.% воды, и

(v) между 0 и 5 мас.% других компонентов, вплоть до суммарных 100%, в расчете на общую массу жидкого исходного материала.

10 11. Способ по любому одному из предшествующих пунктов, в котором поток результирующего продукта содержит менее чем 1 мас.% дихлоруксусной кислоты, предпочтительно менее чем 0,5 мас.%, более предпочтительно менее чем 0,1 мас.% дихлоруксусной кислоты и наиболее предпочтительно менее чем 0,05 мас.% дихлоруксусной кислоты.

15

20

25

30

35

40

45