



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 007**

51 Int. Cl.:  
**C07C 29/141** (2006.01)  
**C07C 31/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04727249 .7**  
86 Fecha de presentación : **14.04.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1620377**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de metilolalcanales.**

30 Prioridad: **16.04.2003 DE 103 17 543**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2008**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Wartini, Alexander;**  
**Dernbach, Matthias y**  
**Maas, Steffen**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 307 007 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidrogenación de metilolalcanales.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación catalítica de metilolalcanales en fase líquida sobre un catalizador de hidrogenación a un valor del pH comprendido entre 6,3 y 7,8 en la alimentación de la hidrogenación, ajustado mediante la adición de una amina terciaria.

10 La hidrogenación catalítica de los compuestos de carbonilo tales como, por ejemplo, los aldehídos, para la obtención de alcoholes sencillos y funcionalizados tiene una posición significativa en las descargas de producción de la industria química de los productos de base. Esto es válido, de manera especial, para la hidrogenación de los aldehídos, que pueden ser obtenidos mediante la oxosíntesis o mediante la reacción aldólica.

15 Mediante la reacción aldólica de los alcanales con formaldehído en exceso en presencia de cantidades estequiométricas de una base se obtienen los metilolalcanales. Se conoce, por la publicación WO 01/51438, el empleo de hidróxidos inorgánicos, tales como el hidróxido de sodio o el hidróxido de calcio, en concepto de base. La publicación WO 98/28253 describe aminas como catalizadores básicos de la aldolización y la publicación WO 98/29374 describe intercambiadores de iones básicos. El metilolalcanal se obtiene, de conformidad con este procedimiento, en forma de solución acuosa con una concentración comprendida entre un 20 y un 70% en peso. El valor del pH de esta solución  
20 acuosa se encuentra ahora comprendido entre 3,5 y 6,0, puesto que el catalizador básico de la aldolización cataliza, también, la reacción de Cannizzaro del formaldehído para dar ácido fórmico, que neutraliza, a su vez, al menos en parte a la base.

25 Cuando quieren obtenerse alcoholes polivalentes, tales como la pentaeritrita, el neopentilglicol o el trimetilolpropano, a partir de soluciones acuosas de metilolalcanal, es preciso hidrogenar estas soluciones. La publicación WO 92/22521 se refiere a la obtención del neopentilglicol.

30 Esta hidrogenación se lleva a cabo, en general, a temperaturas situadas por encima de los 80°C. En el reactor para la hidrogenación se observan redissociaciones del grupo metilol para dar el aldehído libre y, al mismo tiempo, la formación de éteres, de ésteres y de acetales. Estas reacciones secundarias conducen a bajas selectividades de hidrogenación y a rendimientos demasiados bajos en alcohol polivalente.

35 De la misma manera, muchos catalizadores de hidrogenación no son estables bajo estas condiciones. De manera especial, los catalizadores a base de óxidos del aluminio y del silicio, como lo que son conocidos por las publicaciones EP-A 44 444 y WO 95/32171, pierden dureza en presencia de estas soluciones acuosas de metilolalcanal bajo las condiciones de hidrogenación como consecuencia del arrastre del dióxido de silicio y, en el peor de los casos, se vuelven inutilizables.

40 Por lo tanto, la invención tenía como tarea proporcionar un procedimiento para la hidrogenación catalítica de metilolalcanales, en el cual se reprimiese ampliamente la redissociación de los metilolalcanales, una vez formados, impidiéndose ampliamente la formación de éteres, de ésteres y de acetales y ejerciendo un efecto positivo sobre la estabilidad mecánica del catalizador. Al mismo tiempo, el procedimiento debería hacer que fuesen accesibles los alcoholes polivalentes con buenas selectividades de hidrogenación y con buenos rendimientos.

45 Esta tarea se resuelve por medio de un procedimiento para la hidrogenación catalítica de metilolalcanales de la fórmula general



55 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan, de manera independiente entre sí, otro grupo metilol o un grupo alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono o un grupo arilo o un grupo aralquilo con 6 hasta 33 átomos de carbono, en fase líquida sobre un catalizador de hidrogenación, caracterizado porque se ajusta en la alimentación de la hidrogenación un valor del pH comprendido entre 6,3 y 7,8 mediante la adición de, al menos, una amina terciaria.

60 En esta solicitud se entenderá por alimentación de la hidrogenación una solución acuosa, que contenga un metilolalcanal de la fórmula general 1, de manera especial una solución acuosa que contenga entre un 20 y un 80% en peso de metilolalcanal. Una alimentación de la hidrogenación de este tipo se prepara, de manera preferente, de conformidad con la publicación WO 98/28253 mediante condensación de aldehídos con formaldehído.

65 En este caso se procederá de tal manera, que el aldehído reaccione con una cantidad correspondiente a 2 hasta 8 veces la cantidad del formaldehído en presencia de una amina terciaria (aldolización), y la mezcla de la reacción, obtenida de este modo, se separa en dos soluciones, presentando una de las soluciones el metilolalcanal citado y

## ES 2 307 007 T3

presentando la otra solución el producto de partida que no se ha transformado. Esta última solución se recicla hasta la reacción. La separación se lleva a cabo mediante destilación o mediante simple separación entre la fase acuosa y la fase orgánica. La solución acuosa, que contiene el metilolalcanal, puede emplearse como alimentación de la hidrogenación en el procedimiento de conformidad con la invención.

5

Sin embargo es posible, también, preparar la solución acuosa del metilolalcanal como alimentación de la hidrogenación de conformidad con otros procedimientos del estado de la técnica, por ejemplo según los procedimientos conocidos por las publicaciones WO 01/51438, WO 97/17313 y WO 98/29374.

10

En una variante preferente del procedimiento, de conformidad con la invención, se emplea como alimentación para la hidrogenación una solución acuosa de metilolalcanal especialmente pobre en formaldehído o exenta de formaldehído. En una solución de metilolalcanal pobre en formaldehído, el contenido en formaldehído se encuentra por debajo del 5% en peso. La separación del formaldehído a partir de la descarga de la aldolización, que ha sido obtenida, por ejemplo, de conformidad con la publicación WO 98/28253, puede llevarse a cabo según los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, por ejemplo mediante destilación.

15

El metilolalcanal de la fórmula general I está constituido, de manera preferente, por el dimetilolalcanal, por la pentaeritrosa o por el hidroxipivalinaldehído.

20

La alimentación para la hidrogenación se mezcla con una amina terciaria, por delante de la entrada en el reactor para la hidrogenación, hasta que la alimentación para la hidrogenación presente un valor del pH comprendido entre 6,3 y 7,8. De la misma manera, es posible alimentar por separado en el reactor la alimentación para la hidrogenación y la amina terciaria y efectuar su mezcla en el mismo.

25

Como aminas terciarias adecuadas se citarán a título de ejemplo las aminas indicadas en la publicación DE-A 25 07 461. Como aminas terciarias son preferentes las tri-n-alkilaminas con 1 hasta 4 átomos de carbono y son especialmente preferentes la trimetilamina, la trietilamina, la tri-n-propilamina y la tri-n-butilamina.

30

Para el ajuste del pH deben emplearse, de manera especialmente ventajosa, las aminas puesto que forman sales con el ácido fórmico, que pueden descomponerse térmicamente, que pueden disociarse de nuevo tras la hidrogenación. De este modo, puede evitarse una formación de sales y la amina terciaria puede reciclarse hasta el proceso.

35

Es especialmente ventajoso el empleo de la misma amina terciaria en el proceso de aldolización para obtener el metilolalcanal - la condensación del aldehído superior y del formaldehído - y en la hidrogenación. La medida del valor del pH se lleva a cabo según técnicas conocidas, de manera preferente con un electrodo de vidrio y con un pHmetro.

40

Los catalizadores, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, son los catalizadores adecuados para las hidrogenaciones, que presenten de manera preferente, al menos, un metal de los grupos secundarios 8 a 12 del Sistema Periódico de los Elementos tales como Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, de manera preferente Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt, de manera especialmente preferente Cu, de manera preferente sobre un material de soporte usual, de manera especialmente preferente sobre uno de los óxidos del titanio, del circonio, del hafnio, del silicio y/o del aluminio. La obtención de los catalizadores, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo según los procedimientos conocidos por el estado de la técnica destinados a la obtención de los catalizadores soportados de este tipo. De manera preferente pueden emplearse, también, catalizadores soportados, que presenten cobre sobre un material de soporte que contenga óxido de aluminio o que contenga dióxido de titanio en presencia o en ausencia de uno o varios de los elementos constituidos por el magnesio, el bario, el cinc o el cadmio. Tales catalizadores y su obtención son conocidos por la publicación WO 99/44974.

50

De la misma manera, son adecuados para la hidrogenación, de conformidad con la invención, los catalizadores soportados, que contienen cobre, como los que han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO 95/32171 y los catalizadores que han sido divulgados en las publicaciones EP-A 44 444 y DE 19 57 591.

55

La hidrogenación puede llevarse a cabo de manera discontinua o de manera continua, por ejemplo en un reactor tubular cargado con una carga a granel del catalizador, a través del cual se hace pasar la solución de la reacción por encima de la carga a granel del catalizador, por ejemplo según una forma de trabajo en forma de lluvia fina o en forma de inundación, como se ha descrito en las publicaciones DE-A 19 41 633 o DE-A 20 40 501. Puede ser ventajoso reciclar una corriente parcial de la descarga de la reacción, en caso dado bajo refrigeración y hacerla pasar de nuevo a través del lecho fijo del catalizador. De la misma manera, puede ser ventajoso llevar a cabo la hidrogenación en varios reactores, conectados en serie, por ejemplo en 2 hasta 4 reactores, llevándose a cabo la reacción de hidrogenación en los reactores individuales, situados por delante del último reactor, únicamente hasta una conversión parcial comprendida, por ejemplo, entre un 50 y un 98% y completándose la hidrogenación solamente en el último reactor. En este caso, puede ser conveniente enfriar la descarga de la hidrogenación que procede del reactor precedente como paso previo a su entrada en el reactor subsiguiente, por ejemplo por medio de dispositivos de refrigeración o por medio de la inyección de gases fríos, tales como hidrógeno o nitrógeno o mediante la introducción de una corriente parcial sobre la solución fría de la reacción.

65

## ES 2 307 007 T3

La temperatura para la hidrogenación se encuentra comprendida, en general, entre 50 y 180°C, de manera preferente entre 90 y 140°C. Como presión para la hidrogenación se empleará, en general, una presión comprendida entre 10 y 250 bares, de manera preferente comprendida entre 20 y 120 bares.

5 La hidrogenación puede llevarse a cabo mediante el aporte de un disolvente inerte. Como disolventes inertes pueden emplearse éteres cíclicos, tales como el THF o el dioxano, así como también éteres acíclicos, así como alcoholes inferiores, por ejemplo el metanol, el etanol o el 2-etilhexanol.

10 Por lo demás, pueden emplearse métodos de hidrogenación arbitrarios y pueden aplicarse catalizadores de hidrogenación como los que son usuales para la hidrogenación de los aldehídos y que han sido descritos ampliamente en la literatura especializada.

### Ejemplo 1

15 *Hidrogenación del hidroxipivalinaldehído para dar neopentilglicol*

#### *Alimentación para la hidrogenación*

20 Se agitaron 1,1 moles de isobutiraldehído con 1 mol de formaldehído en forma de una solución al 40% y 4% en moles de trimetilamina, referido al isobutiraldehído, a 75°C durante 1 hora. La solución de la reacción se concentró por evaporación, eliminándose por destilación a presión normal los productos de bajo punto de ebullición tales como, por ejemplo, el isobutiraldehído y una parte del agua. La cola formada estaba constituida en un 75% en peso por hidroxipivalinaldehído, un 20% en peso de agua y aproximadamente un 5% en peso de otros productos secundarios orgánicos.

#### *Catalizador empleado*

Se empleó el catalizador G según la publicación WO 95/32171.

30 *Hidrogenación*

35 Como solución de partida sirvió la mezcla descrita precedentemente como alimentación para la hidrogenación. Esta mezcla se ajustó respectivamente a los valores de pH indicados en la tabla 1, mediante la adición de trimetilamina y se bombeó a través del catalizador en un reactor para la hidrogenación con un circuito líquido cerrado (circuito cerrado: alimentación = 10:1) con una carga del catalizador de  $0,3 \text{ kg}_{\text{HPA}}/\text{l}_{\text{Cat}} \times \text{h}$  en una forma de proceder en forma de lluvia fina a 40 bares y a 125°C. En un reactor secundario se completó la conversión en paso directo a 40 bares y a 125°C.

40 La tabla 1 muestra una comparación entre el procedimiento de conformidad con la invención y los ejemplos comparativos 1 y 2, en los cuales se encontraba el valor del pH de la alimentación para la hidrogenación respectivamente fuera del intervalo de conformidad con la invención.

45 Para la medida del valor del pH se utilizó un pH-metro de la firma Knick modelo 766 con un electrodo de vidrio N1041A de la firma Schott.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

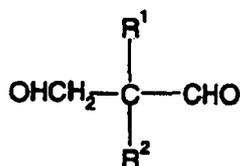
## ES 2 307 007 T3

TABLA 1

| Ejp.   | pH-              | HPA <sup>2</sup><br>[GC-% en<br>peso] | NPG <sup>3</sup><br>[GC-% en<br>peso] | i-BuOH <sup>4</sup><br>[GC-% en<br>peso] | HPN <sup>5</sup><br>[GC-% en<br>peso] | Acetal <sup>6</sup><br>[GC-% en<br>peso] | Selectividad |
|--|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|--|--------------|
| V1   | 5,3 <sup>1</sup> | 0,03                                  | 91,97                                 | 2,63                                     | 0,92                                  | 0,43                                     | 96,71        |
| 1  | 7,4              | 0,02                                  | 93,04                                 | 2,10                                     | 0,90                                  | 0,11                                     | 97,83        |
| V2   | 8,3              | 0,07                                  | 91,89                                 | 3,08                                     | 1,04                                  | 0,09                                     | 96,62        |
| <sup>1</sup> sin aporte de amina<br><sup>2</sup> HPA = hidroxipivalinaldehído<br><sup>3</sup> NPG = neopentilglicol<br><sup>4</sup> i-BuOH = iso-butanol<br><sup>5</sup> HPN = éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico<br><sup>6</sup> Acetal = NPG-hidroxipivalinaldehído-acetal |                  |                                       |                                       |  |                                       |  |              |

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la hidrogenación catalítica de metilolalcanales de la fórmula general



15 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan, de manera independiente entre sí, otro grupo metilol o un grupo alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono o un grupo arilo o un grupo aralquilo con 6 hasta 33 átomos de carbono, en fase líquida sobre un catalizador de hidrogenación, **caracterizado** porque se ajusta el valor del pH en la alimentación para la hidrogenación entre 6,3 y 7,8 mediante la adición de, al menos, una amina terciaria.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alimentación para la hidrogenación presenta una proporción menor que un 5% en peso de formaldehído.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se emplea una tri-n-alquilamina.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se añade la trimetilamina, la trietilamina, la tri-n-propilamina y/o la tri-n-butilamina.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el catalizador para la hidrogenación presenta, al menos, un metal de los grupos secundarios 8 hasta 12 del Sistema Periódico de los Elementos.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el catalizador de hidrogenación está constituido por un catalizador soportado.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque material de soporte se emplean los óxidos del titanio, del circonio, del hafnio, del silicio y/o del aluminio.

35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque el catalizador de hidrogenación presenta cobre sobre un material de soporte que contiene óxido de aluminio o que contiene dióxido de titanio en presencia o en ausencia de uno o varios de los elementos constituidos por el magnesio, el bario, el cinc o el cromo.

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque se trata del hidroxipivalinaldehído, de la pentaeritrosa o del dimetilolbutanal.

45

50

55

60

65