(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 MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2004 PCT/EP2004/003951**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2004 WO04092097**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2004 E 04727249 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **08.03.2017 EP 1620377**

(54) Título: **Procedimiento para la hidrogenación de metilolalcanales**

(30) Prioridad:

16.04.2003 DE 10317543

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
31.07.2017

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

WARTINI, ALEXANDER;
DERNBACH, MATTHIAS y
MAAS, STEFFEN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 307 007 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidrogenación de metilolalcanales

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.

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 líneas 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.

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 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.

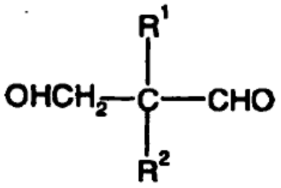
Cuando quieren obtenerse alcoholes polihídricos, tales como la pentaeritrita, el neopentilglicol o el trimetilolpropano, a partir de soluciones acuosas de metilolalcanal, es preciso hidrogenar estas soluciones. La publicación WO 92/22521 se refiere a la obtención del neopentilglicol.

Esta hidrogenación se lleva a cabo, en general, a temperaturas situadas por encima de los 80ºC. En el reactor para la hidrogenación se observan redisociaciones 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 polihídrico.

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 los 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.

Por lo tanto, la invención tenía como tarea proporcionar un procedimiento para la hidrogenación catalítica de metilolalcanales, en el cual se reprimiese ampliamente la redisociación 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 polihídricos con buenas selectividades de hidrogenación y con buenos rendimientos.

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



en la que R^1 y R^2 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, y el contenido de formaldehído se encuentra por debajo de 5% en peso.

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.

En este caso se procederá de tal manera que el aldehído reaccione con la cantidad múltiplo de 2 a 8 de formaldehído en presencia de una amina terciaria (aldolización), y la mezcla de la reacción, obtenida de este modo, se separa en dos soluciones, y una de las soluciones presenta el metilolalcanal citado y la otra solución presenta el producto de partida que no se ha transformado. Esta última solución se devuelve a 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.

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.

De conformidad con la invención, se emplea como alimentación para la hidrogenación una solución acuosa de metilolalcanal pobre en 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 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.

El metilolalcanal de la fórmula general I es de preferencia dimetilolalcanal, pentaeritrosa o aldehído hidroxipiválico.

La alimentación para la hidrogenación se mezcla con una amina terciaria, antes de la entrada al 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 suministrar la alimentación para la hidrogenación y la amina terciaria por separado al reactor y mezclar allí.

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-alquilaminas con 1 hasta 4 átomos de carbono y son especialmente preferentes la trimetilamina, la trietilamina, la tri-n-propilamina y la tri-n-butilamina.

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 devolverse al proceso.

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 pH-metro.

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, An, 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 zinc o el cadmio. Tales catalizadores y su obtención son conocidos por la publicación WO 99/44974.

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.

La hidrogenación puede llevarse a cabo de manera discontinua o de manera continua, por ejemplo en un reactor tubular cargado con un lecho del catalizador, en el cual la solución de reacción se hace pasar la solución de reacción por el lecho del catalizador, por ejemplo en modo de fase líquida o en modo de goteo, como se ha descrito en las publicaciones DE-A 19 41 633 o DE-A 20 40 501. Puede ser ventajoso devolver una corriente parcial de la descarga de la reacción, en caso dado bajo refrigeración y hacerla pasar de nuevo por el 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, y la reacción de hidrogenación se realiza en los reactores individuales, situados antes del último reactor, únicamente hasta una conversión parcial comprendida, por ejemplo, entre un 50 y un 98 % y se completa la hidrogenación solamente en el último reactor. En este caso, puede ser conveniente enfriar la descarga de la hidrogenación proveniente del reactor precedente antes de 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 de solución fría de reacción.

La temperatura de hidrogenación se encuentra comprendida, en general, entre 50 y 180ºC, de manera preferente entre 90 y 140ºC. Como presión de hidrogenación se emplearán, en general, 10 a 250 bares, de manera preferente 20 a 120 bares.

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.

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

Hidrogenación del aldehído hidroxipiválico para dar neopentilglicol

Alimentación para la hidrogenación

Se agitaron 1,1 moles de aldehído isobutírico con 1 mol de formaldehído en forma de una solución al 40 % y 4 % en moles de trimetilamina, referido al aldehído isobutírico, a 75ºC durante 1 hora. La solución de reacción se concentró por evaporación, eliminándose por destilación a presión normal los productos con bajo punto de ebullición tales como, por ejemplo, el aldehído isobutírico y una parte del agua. El fondo obtenido estaba constituido en un 75 % en peso por aldehído hidroxipiválico, 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.

Hidrogenación

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 por el 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 kg_{HPA}/l_{Cat} x h en modo de goteo a 40 bares y a 125ºC. En un reactor secundario se completó la conversión en paso directo a 40 bares y a 125ºC.

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.

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.

Tabla 1:

Ej.	pH-	HPA[2] [GC-% en peso]	NPG[3] [GC-% en peso]	i-BuOH[4] [GC-% en peso]	HPN[5] [GC-% en peso]	Acetal[6] [GC-% en peso]	Selectividad
V1	5,3[1]	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

[1] sin aporte de amina

Ej.	pH-	HPA[2] [GC-% en peso]	NPG[3] [GC-% en peso]	i-BuOH[4] [GC-% en peso]	HPN[5] [GC-% en peso]	Acetal[6] [GC-% en peso]	Selectividad

[2] HPA= aldehído hidroxipiválico

[3] NPG = neopentilglicol

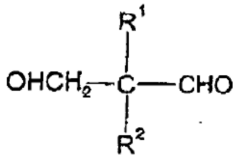
[4] i-BuOH = alcohol iso-butílico

[5] HPN = éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico

[6] Acetal = NPG-aldehído hidroxipiválico-acetal

REIVINDICACIONES

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



en la que R^1 y R^2 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 un valor de pH en la alimentación para la hidrogenación entre 6,3 y 7,8 mediante la adición de, al menos, una amina terciaria y

en la que una solución acuosa de metilolalalona que es baja en formaldehído se utiliza como alimentación de hidrogenación, en la que el contenido de formaldehído es inferior al 5% en peso

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

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se añade trimetilamina, trimetilamina, tri-n-propilamina y/o tri-n-butilamina.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, 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.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se trata de un catalizador soportado.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como material de soporte se emplean los óxidos del titanio, del circonio, del hafnio, del silicio y/o del aluminio.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación presenta cobre sobre un material de soporte que contiene óxido de aluminio u dióxido de titanio en presencia o en ausencia de uno o de varios de los elementos magnesio, bario, zinc o cromo.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trata del aldehído hidroxipiválico, de la pentaeritrosa o del dimetilolbutanal.