(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 364 095**

(51) Int. Cl.:
C07C 45/75 (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01)
C07C 47/19 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 31/22 (2006.01)
C07C 31/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07848013 .4**
(96) Fecha de presentación : **10.12.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2108009**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **14.10.2009**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de polialcoholes a partir de formaldehído con bajo contenido en ácido fórmico.**

(30) Prioridad: **05.01.2007 EP 07100160**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2011

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

(72) Inventor/es: **Sirch, Tilman;**
Steiniger, Michael;
Maas, Steffen;
Rittinger, Stefan;
Schlitter, Stephan;
Guixa Guardia, Maria;
Spengeman, Todd, C y
Andress, Jeffrey, T.

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

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de polialcoholes a partir de formaldehído con bajo contenido en ácido fórmico.

La invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de compuestos de polimetilol, que también se denominan, en general, polialcoholes, tales como, por ejemplo, el neopentilglicol o el trimetilolpropano.

Entre los polialcoholes citados son empleados, por ejemplo, el neopentilglicol ("NPG") y el trimetilolpropano ("TMP") en el sector de los materiales sintéticos para llevar a cabo la obtención de barnices, de uretanos y de poliésteres. A escala industrial se lleva a cabo la obtención, en la mayoría de las ocasiones, de conformidad con el procedimiento de Cannizzaro. Con objeto de llevar a cabo la obtención del trimetilolpropano de conformidad con este procedimiento se hace reaccionar el n-butiroaldehído con un exceso de formaldehído en presencia de una base inorgánica. En ese caso se forma, de igual modo, un equivalente de un formiato inorgánico como producto de copulación. La separación de la sal del trimetilolpropano es complicada y requiere un coste adicional. Por otra parte, la sal inorgánica – en el caso en que deba ser empleada con aprovechamiento – debe ser elaborada y purificada y la formación del producto de copulación representa una pérdida de las cantidades empleadas de forma estequiométrica de lejía de hidróxido de sodio y de formaldehído. Por añadidura, los rendimientos de esta reacción inorgánica de Cannizzaro no son satisfactorios con relación al n-butiroaldehído puesto que se forman, en el transcurso de la reacción, componentes de elevado punto de ebullición, que no pueden ser empleados ulteriormente.

Se presentan problemas similares a los que han sido descritos para el trimetilolpropano con ocasión de la obtención de otros polialcoholes tales como el trimetiloletano (a partir de n-propanal y de formaldehído) o del trimetilolbutano (a partir del n-pentanal y del formaldehído) o el neopentilglicol (a partir del isobutiroaldehído y del formaldehído). Con objeto de evitar estos inconvenientes se dio a conocer por medio de la publicación WO 98/28253 un procedimiento para llevar a cabo la obtención de los polialcoholes, según el cual se lleva a cabo la condensación de aldehídos con 2 hasta 24 átomos de carbono en una reacción de aldolización con formaldehído por medio del empleo de aminas terciarias a título de catalizador, en primer lugar para formar los alcanales correspondientes y, a continuación, son hidrogenados los alcanales para formar los polialcoholes correspondientes (procedimiento de hidrogenación). Este procedimiento es bajo en producto de copulación. Después de la primera etapa se separan del metilolalcanal, en general, por medio de una destilación los aldehídos no transformados y una parte de la base de tipo amina y son reciclados. En la cola de la destilación permanecen, además de los productos de la aldolización, de los metilolalcanales tal como, por ejemplo, el hidroxipivalinaldehído ("HPA"), agua, las sales del ácido fórmico de las bases empleadas y el propio ácido fórmico. El metilolalcanal se obtiene de conformidad con este procedimiento en forma de solución acuosa con una concentración situada en el intervalo comprendido entre un 20 y un 70 % en peso. El documento WO 01/47853 describe un procedimiento para llevar a cabo la obtención de compuestos de polimetilol, según el cual se lleva a cabo la reacción de aldolización con una solución acuosa de formaldehído con un contenido en metanol con un valor < 0,3 % en peso.

Cuando se desea llevar a cabo la obtención de alcoholes polivalentes, tales como la pentaeritrita, el neopentilglicol ("NPG") o el trimetilolpropano ("TMP") a partir de soluciones acuosas de metilolalcanal, estas soluciones tienen que ser hidrogenadas.

Esta hidrogenación se lleva a cabo, en general, a temperaturas situadas por encima de los 80ºC. En el reactor de hidrogenación se observan disociaciones inversas de los grupos metilol para formar el aldehído libre y, por otra parte, la formación de éteres, de ésteres y de acetales. Estas reacciones secundarias conducen a bajas selectividades de la hidrogenación y a bajos rendimientos en alcohol polivalente.

Por otra parte, muchos catalizadores de hidrogenación no son estables bajo estas condiciones. De manera especial los catalizadores a base de los óxidos de cobre, como los que son conocidos por las publicaciones EP-A 44 444 y DE-A 19 57 591, pierden permanente actividad de hidrogenación en presencia de estas soluciones acuosas de metilolalcanal bajo las condiciones de la hidrogenación, disminuye su tiempo de servicio y, en el peor de los casos, se vuelven inutilizables.

Se ha observado, que el ácido fórmico, que está contenido en el formaldehído en función de su obtención, o que se formaría durante la reacción de aldolización como producto secundario a través de la reacción de Cannizzaro a partir del formaldehído, se descompone en el transcurso de la hidrogenación para formar CO_2 y H_2 o bien para formar CO y H_2O. El CO y el CO_2 pueden ser demostrados en los gases de escape de la hidrogenación. Ahora se ha observado que la tasa de descomposición del ácido fórmico depende de la temperatura y de la edad del catalizador.

El CO y el CO_2 se han revelado como venenos para el catalizador, que influyen negativamente sobre la actividad de la hidrogenación especialmente en el caso de los catalizadores de cobre. El aporte específico de CO o de CO_2 al hidrógeno conduce a un descenso significativo de la actividad de la hidrogenación del catalizador de cobre incluso cuando se mantengan constantes la presión parcial del H_2, la cantidad absoluta del H_2 y el valor del pH del reactor de hidrogenación.

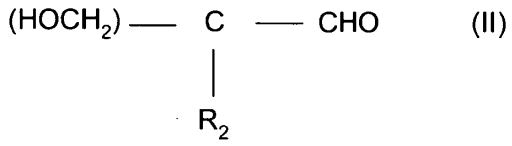
La menor actividad de hidrogenación del catalizador puede ser compensada, al menos temporalmente, por medio de un aumento de la temperatura de la reacción. Sin embargo, constituye un inconveniente el hecho de que a medida que aumentan las temperaturas de la reacción aumentan las reacciones secundarias que tienen como consecuencia productos más impurificados además un número mayor de actuaciones. De este modo tiene lugar una reacción de retroaldolización a medida que aumenta la temperatura, por ejemplo, con ocasión de la hidrogenación del hidroxipivalinaldehído o del dimetilolbutanal para formar los alcoholes correspondientes constituidos por el NPG y por el TMP. Los aldehídos, que se forman en este caso, son hidrogenados para formar productos secundarios no deseados (en el caso del NPG se forman, de este modo, el isobutanol y el metanol, en el caso del TMP se forman el 2-metilbutanol, el 2-etil-1,3-propanodiol y el metanol) y el rendimiento queda reducido de manera correspondiente. En el caso de la síntesis del NPG se observa en gran medida, a elevada temperatura, también la formación del acetal cíclico del NPG y del HPA. Esto producto secundario no puede ser separado por destilación del NPG y, por consiguiente, conduce a un producto valorizable impuro. Por otra parte, las elevadas temperaturas favorecen la reacción térmica de Tischtschenko del HPA para formar el éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico (HPN). Como consecuencia de estas reacciones secundarias está limitado el aumento de la temperatura como medio para mantener constante la actividad de la hidrogenación de un catalizador, debido a factores económicos tales como los rendimientos y la pureza del producto.

Por lo tanto, la invención tenía como tarea proporcionar un procedimiento para llevar a cabo la obtención de compuestos de polimetilol por medio de la condensación de aldehídos en una reacción de aldolización con formaldehído, con empleo de aminas terciarias a título de catalizador para formar los correspondientes alcanales y su hidrogenación subsiguiente, como se ha dado a conocer, por ejemplo, por medio de la publicación WO 98/28253, a la que se hace aquí referencia expresa, según el cual se reprime ampliamente la disociación inversa de los metilolalcanales, una vez que se hayan formado, se impide ampliamente la formación de éteres, de ésteres y de acetales y se ejerce un efecto positivo sobre le tiempo de servicio del catalizador. Por añadidura, el procedimiento debe hacer accesibles alcoholes polivalentes con buenas selectividades de la hidrogenación y con buenos rendimientos.

La tarea se resuelve por medio de un procedimiento, según el cual se lleva a cabo la preparación de los compuestos de polimetilol deseados de la fórmula (I)

$$(HOCH_2)_2\text{-}C\text{-}R_2 \qquad (I)$$

en la que R significan respectivamente, 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 22 átomos de carbono, por medio de la condensación de aldehídos con 2 hasta 24 átomos de carbono en una reacción de aldolización con formaldehído, con empleo de aminas terciarias a título de catalizador, para formar los alcanales de la fórmula (II)



(II)

en la que R tienen respectivamente, de manera independiente entre sí, el significado que ha sido indicado más arriba y, a continuación, se hidrogenan, siendo llevada a cabo la reacción de aldolización con una solución acuosa de formaldehído con un contenido en ácido fórmico menor que 150 ppm, de manera preferente < 100 ppm, de manera preferente < 50 ppm.

El formaldehído, industrialmente disponible, es comercializado por regla general en forma de solución acuosa con concentraciones de un 30, de un 37 y de un 49 % en peso. Este formaldehído industrial contiene ácido fórmico, en función de su obtención por medio de la deshidrogenación del metanol. Este contenido en ácido fórmico sigue aumentando durante el almacenamiento del formaldehído industrial. Por medio del empleo de una solución acuosa de formaldehído con un contenido en ácido fórmico fuertemente diminuido, de conformidad con la invención, se observó que podían alcanzarse elevados tiempos de servicio de los catalizadores de hidrogenación, con buenos rendimientos.

De manera preferente es empleado un formaldehído o bien es empleada una solución acuosa de formaldehído, que haya sido tratado con intercambiadores de iones básicos usuales en el comercio. Como intercambiadores de aniones entran en consideración los intercambiadores de iones, en sí conocidos, fuertemente básicos, débilmente básico, con una basicidad media, en forma de gel o macroporosos. Estos intercambiadores de iones son, por ejemplo, intercambiadores de aniones con la estructura de resina de poliestireno con divinilbenceno reticulada con grupos amino terciarios a título de grupos funcionales. De igual modo entran en consideración los intercambiadores de iones a base del ácido acrílico o del ácido metacrílico reticulado con divinilbenceno o las resinas preparadas por

medio de la condensación de formaldehído y fenol.

En particular, entran en consideración, por ejemplo, los productos comerciales Ambersep® 900, Amberlyst® y Amberlite® de la firma Rohm und Haas, Philadelphia, USA así como Lewatit® de la firma Lanxess, Leverkusen.

Con ocasión de la realización del procedimiento de conformidad con la invención, que se describe tomándose como ejemplo la obtención del neopentilglicol, sin que esto constituya una limitación, se hace reaccionar, en primer lugar, el isobutiroaldehído con una solución acuosa de formaldehído con un contenido en ácido fórmico menor que 150 ppm, de manera preferente < 100 ppm, de manera preferente < 50 ppm, así como con un catalizador en forma de una amina terciaria en un reacción de aldolización. En este caso se forma una mezcla que está constituida por hidroxipivalinaldehído, por isobutiroaldehído no convertido y por formaldehído así como por el citado catalizador de tipo amina y, en caso dado, por agua.

La citada mezcla de la reacción es enviada a continuación a un dispositivo de destilación, en el que se separa en componentes fácilmente volátiles y en componentes difícilmente volátiles. En este caso se eligen las condiciones de la destilación de tal manera, que se forme una fracción de productos de bajo punto de ebullición, en la que están contenidos, como componentes esenciales, el isobutiroaldehído no convertido, el formaldehído, en caso dado en agua, una parte del catalizador de tipo amina. Esta fracción denominada de productos de elevado punto de ebullición se emplea de nuevo para llevar a cabo la realización de la reacción de aldolización, tal como ya ha sido descrita.

Después de la separación de la fracción de los productos de bajo punto de ebullición permanecen en la elaboración por destilación, que ya ha sido citada, un producto de cola difícilmente volátil, que está constituido, de manera esencial, por hidroxipivalinaldehído y por agua así como por una parte del catalizador de tipo amina.

Como consecuencia del menor contenido en ácido fórmico, de conformidad con la invención, de la solución acuosa de formaldehído, no hay que temer una fuerte formación de productos secundarios constituidos por éteres y por acetales.

El hidroxipivalinaldehído, obtenido de este modo, se somete a continuación a una hidrogenación catalítica con hidrógeno, en forma en sí conocida, para formar el neopentilglicol.

Como alternativa a la forma de trabajar, que ha sido descrita más arriba, el procedimiento de conformidad con la invención puede ser llevado a cabo también de tal manera, que la mezcla de la reacción, que se produce con ocasión de la reacción de aldolización, sea conducida hasta una separador de fases en lugar de ser conducida hasta un dispositivo de destilación y se lleva a cabo en este separador de fases una separación de la mezcla de la reacción en una fase acuosa y en una fase orgánica. En este caso pueden ser empleados los dispositivos separadores de fases que son empleados usualmente para llevar a cabo las separaciones de tipo líquido – líquido, como los que están descritos en la publicación Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, páginas 560 - 565, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

La reacción de aldolización se lleva a cabo, por regla general, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 5 y 100ºC, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 15 y 80ºC y el tiempo de residencia se ajusta, en función de la temperatura, con un valor situado, en general, en el intervalo comprendido entre 0,25 y 12 horas.

Con ocasión de la reacción de aldolización, la relación molar entre el isobutiroaldehído fresco, aportado, y la cantidad de formaldehído, que debe ser aportada se encuentra situada respectivamente, de manera conveniente, en el intervalo comprendido entre 1 : 2 y 1 : 5, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 1 : 2 y 1 : 3,5. La cantidad del catalizador de tipo amina terciaria, que debe ser aportada a la reacción de aldolización, se encuentra situada por regla general, con relación al isobutiroaldehído aportado, en el intervalo comprendido entre 0,001 y 0,2, de manera preferente se encuentra en el intervalo comprendido entre 0,01 y 0,07 equivalentes, es decir que la amina es empleada en cantidades catalíticas.

La destilación, que se lleva a cabo a continuación, para efectuar la separación en una fracción de bajo punto de ebullición y el producto de cola, se lleva a cabo, en general, entre 50 y 200ºC, de manera preferente entre 90 y 160ºC y a una presión situada, en general, entre 0,1 mbar y 10 bares, de manera preferente entre 0,5 y 5 bares, de manera especial se lleva a cabo a la presión atmosférica.

Se obtiene un producto de aldolización, que esencialmente está constituido por metilolalcanal, por ejemplo el hidroxipivalinaldehído o bien, de conformidad con los compuestos de partida empleados, está constituido por el alcanal correspondiente. Este producto de la aldolización sirve como alimentación para la hidrogenación y se somete a una hidrogenación catalítica en un reactor de hidrogenación adecuado.

De conformidad con la invención los catalizadores que pueden ser empleados son los catalizadores adecuados para llevar a cabo las hidrogenaciones, que presentan de manera preferente al menos un metal de los grupos secundarios 8 hasta 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, preferentemente sobre un material de soporte usual, de manera especialmente preferente sobre uno de los óxidos del titanio, del zirconio, del hafnio, del silicio y/o del aluminio. La obtención de los catalizadores, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, puede ser llevada a cabo de conformidad con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica para llevar a cabo la obtención de dichos catalizadores soportados. De manera preferente pueden ser empleados también catalizadores soportados, que presenten cobre sobre un material de soporte que contenga óxido de aluminio o dióxido de titanio en presencia o en ausencia de uno o de varios de los elementos constituidos por el magnesio, el bario, el zinc o el cromo. Tales catalizadores y su obtención son conocidos por la publicación WO 99/44974.

Por otra parte son adecuados para llevar a cabo la hidrogenación de conformidad con la invención los catalizadores soportados que contienen cobre, como los que están 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 ser llevada a cabo de manera discontinua o de manera continua, por ejemplo en un reactor tubular cargado con una carga a granel del catalizador, según el cual la solución de la reacción se conduce a través de la carga a granel del catalizador por ejemplo según una conducción en forma de lluvia fina o por inundación, como se ha descrito en la publicación DE-A 19 41 633 o en la publicación DE-A 20 40 501. Puede ser ventajoso llevar a cabo el reciclo de una corriente parcial de la descarga de la reacción, en caso dado bajo refrigeración, y conducirla 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 situada, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre un 50 y un 98 % y en el último reactor se lleva a cabo la hidrogenación completa. En este caso puede ser conveniente llevar a cabo una refrigeración de 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 introducción a través de toberas de gases fríos, tales como el hidrógeno o el nitrógeno o por medio de la introducción de una corriente parcial de una solución fría de la reacción.

La temperatura de la hidrogenación se encuentra situada, en general, en el intervalo comprendido entre 50 y 180ºC, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 90 y 140ºC. Como presión de hidrogenación son empleados, en general, desde 10 hasta 250 bares, de manera preferente desde 20 hasta 120 bares.

La alimentación de la hidrogenación se mezcla con una amina terciaria por delante de la entrada en el reactor de hidrogenación, hasta que la descarga de la hidrogenación presente un valor del pH comprendido entre 7 y 9. De la misma manera, es posible también llevar a cabo la introducción en el reactor, por separado, de la alimentación de hidrogenación y de la amina terciaria y llevar acabo su mezcla en el mismo.

Por lo demás pueden ser empleados métodos arbitrarios de hidrogenación y pueden ser aplicados catalizadores de hidrogenación, como los que son usuales para llevar a cabo la hidrogenación de los aldehídos y que han sido ampliamente descritos en la literatura estándar.

El neopentilglicol en bruto, obtenido de este modo, puede ser purificado de forma en sí conocida por medio de una destilación.

El procedimiento, de conformidad con la invención, puede ser llevado a cabo con o sin aporte de disolventes o de solubilizantes orgánicos. El aporte de disolventes o de solubilizantes puede revelarse ventajoso de manera especial con ocasión del empleo de los aldehídos de cadena larga como materiales de partida. Por medio del empleo de los disolvente, que forman mezclas azeotrópicas adecuadas, de bajo punto de ebullición, con los compuestos de bajo punto de ebullición cuando se llevan a cabo las destilaciones individuales del procedimiento de conformidad con la invención, puede disminuirse, en caso dado, el coste energético para estas destilaciones y/o puede facilitarse la separación por destilación de los productos de bajo punto de ebullición con respecto a los compuestos de elevado punto de ebullición.

A título de disolventes son adecuados, por ejemplo, los éteres cíclicos y acíclicos tales como el THF, el dioxano, el metil-terc.-butiléter o los alcoholes, tales como el metanol, el etanol o el 2-etilhexanol.

Las conducciones de la reacción, que han sido descritas para la reacción de aldolización, pueden ser llevadas a cabo a una presión situada, en general, en el intervalo comprendido entre 1 y 30 bares, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 1 y 15 bares, de manera especialmente preferente situada en le intervalo

comprendido entre 1 y 5 bares, de manera más conveniente situada por debajo de la presión autógena del sistema de reacción correspondiente.

El nuevo procedimiento puede ser aplicado prácticamente a todos los alcanales con un grupo metileno en la posición α con respecto al grupo carbonilo. A título de materiales de partida pueden ser empleados los aldehídos alifáticos con 2 hasta 24 átomos de carbono, que sean de cadena lineal o de cadena ramificada o que incluso pueden contener grupos alicíclicos. De la misma manera, pueden ser empleados a título de materiales de partida los aldehídos aralifáticos, a condición de que contengan un grupo metileno en la posición α con respecto al grupo carbonilo. En general, son empleados a título de materiales de partida los aralquilaldehídos con 8 hasta 24 átomos de carbono, preferentemente con 8 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo el fenilacetaldehído. Son preferentes los aldehídos alifáticos con 2 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo el 3-etil-, el 3-n-propil-, el 3-isopropil-, el 3-n-butil-, el 3-isobutil-, el 3-sec.-butil-, el 3-terc.-butilo-butanal así como los correspondientes -n-pentanales, -n-hexanales, -n-heptanales; el 4-etil-, los 4-n-propil-, el 4-isopropil-, el 4-n-butil-, el 4-isobutil-, el 4-sec.-butil-, el 4-terc.-butil-pentanales -n-hexanales, -n-heptanales; los 5-etil-, 5-n-propil-, 5-isopropil-, 5-n-butil-, 5-isobutil-, el 5-sec.-butil-, el 5-terc.-butil-n-hexanales, -n-heptanales; 3-metil-hexanal, el 3-metilheptanal; 4-metilpentanal, el 4-metilheptanal, el 5-metilo-hexanal, el 5-metilheptanal; 3,3,5-trimetil-n-pentil-, el 3,3-dietilpentil-, el 4,4-dietilpentil-, el 3,3-dimetil-n-butil-, el 3,3-dimetil-n-pentil-, el 5,5-dimetilheptil-, el 3,3-dimetilheptil-, el 3,3,4-trimetilpentil-, el 3,4-dimetilheptil-, el 3,5-dimetilheptil-, el 4,4-dimetilheptil-, el 3,3-dietilhexil-, el 4,4-dimetilhexil-, el 4,5-dimetilhexil-, el 3,4-dimetilhexil-, el 3,5-dimetilhexil-, el 3,3-dimetilhexil-, el 3,4-dietilhexil-, el 3-metil-4-etilpentil-, el 3-metil-4-etilhexil-, el 3,3,4-trimetilpentil-, el 3,4,4-trimetilpentil-, el 3,3,4-trimetilhexil-, el 3,4,4-trimetilhexil-, el 3,3,4,4-tetrametilpentil-aldehído; de manera especial los n-alcanales con 2 hasta 12 átomos de carbono.

Además del neopentilglicol, que ya ha sido citado, que ha sido explicado en este caso esencialmente y de manera ejemplificativa, pueden ser empleados como compuestos de partida preferentemente, también, el n-butiroaldehído para llevar acabo la obtención del trimetilolpropano, el acetaldehído para llevar acabo la obtención de la pentaeritrita, el propionaldehído para llevar a cabo la obtención del trimetiloletano y el n-pentanal para llevar acabo la obtención del trimetilolbutano.

A título de aminas terciarias entran en consideración con respecto a su idoneidad para la condensación de los aldehídos con el formaldehído, las aminas en sí conocidas tales como las que han sido descritas, por ejemplo, en las publicaciones DE-A 28 13 201 y DE-A 27 02 582. Son especialmente preferentes las tri-n-alquilaminas, tales como la trietilamina, la tri-n-propilamina, la tri-n-butilamina y, de manera especial, la trimetilamina.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se caracteriza por elevados rendimientos, con relación al aldehído de partida así como también con relación al formaldehído y conduce a pérdidas muy pequeñas de catalizador de tipo amina.

A continuación se explica la invención con mayor detalle por medio de ejemplos de realización.

Ejemplos.

Determinación del contenido en ácido fórmico.

El contenido en ácido fórmico en el formaldehído en ppm (partes por millón) se determinó por medio de una acidimetría con una solución acuosa de NaOH (0,01 mol/L). Para llevar a cabo la determinación se utilizó un sistema de titulación TiNet Metrohm con Titrino 736GP con Dosimat E685, un electrodo gaseoso combinado Metrohm (6.0210.100) así como un sensor de la temperatura Metrohm PT100/PT1000. Se diluyeron 46 g de formaldehído en forma de una solución acuosa al 49 %, a al temperatura ambiente, con agua para HPLC hasta 100 ml. La muestra se tituló con solución de NaOH de forma dinámica en el punto final (EP1) a pH 6-6,5.

El cálculo del contenido del ácido fórmico se lleva a cabo según la fórmula:

$$\frac{\text{Consumo (EP1) en ml (NaOH) x 460}}{\text{Pesada en g}} = \text{ppm de HCOOH}$$

Hidrogenación del hidroxipivalinaldehído para formar el neopentilglicol.

Ejemplo comparativo: alimentación de hidrogenación A

a) Aldolización

Se agitaron a 75ºC, durante 1 hora, 1,1 moles de isobutiroaldehído con 1 mol de formaldehído, en forma de una

solución al 49 % en peso, con un contenido de un 1,5 % en peso de metanol y de 200 ppm de ácido fórmico y 4 % en moles de trimetilamina, referido al isobutiroaldehído. La solución de la reacción se concentró por evaporación, llevándose a cabo la eliminación por destilación a la presión normal de los productos de bajo punto de ebullición tal como, por ejemplo, el isobutiroaldehído, y una parte del agua. La cola obtenida está constituida por un 75 % en peso de hidroxipivalinaldehído, por un 20 % en peso de agua y aproximadamente por un 5 % en peso de otros productos secundarios orgánicos.

Ejemplo 1: alimentación de hidrogenación B

Se hizo pasar una solución acuosa de formaldehído, con un contenido de un 49 % en peso de formaldehído, con un 1,5 % en peso de metanol y con 200 ppm de ácido fórmico, a través del intercambiador de iones básico, usual en el comercio, constituido por el producto Ambersep® 900 OH de la firma Rohm und Haas Company, Philadelphia, USA. Después de este tratamiento se llevó a cabo la determinación del contenido en ácido fórmico por medio de una titulación obteniéndose como resultado 10 ppm.

Hidrogenación de las alimentaciones de hidrogenación A y B

a) Activación del catalizador.

Se llevó a cabo la activación de 150 ml de un catalizador de Cu/Al_2O_3, de conformidad con el ejemplo 1 de la publicación EP 44444, en un reactor tubular a 190ºC, llevándose a cabo un barrido del mismo una mezcla constituida por un 5 % en volumen de hidrógeno y por un 95 % en volumen de nitrógeno (volumen total del gas 50 Nl/h), en ausencia de presión, durante 24 h.

Hidrogenación.

Como solución de partida sirvió la mezcla descrita más arriba como alimentación de hidrogenación A. La alimentación de hidrogenación se conduce a través del reactor calentado a 105ºC en forma de una lluvia fina a una presión de H_2 de 37 bares. La carga fue de 0,2 Kg. de hidroxipivalinaldehído/ ($l_{cat.}$ *h). En la alimentación de la hidrogenación se ajustó con trimetilamina, en forma de una solución al 15 % en peso, un valor del pH de 7,9 en la descarga de la hidrogenación. Una parte de la descarga de la hidrogenación se mezcla de nuevo con la alimentación (forma de conducción en circuito cerrado). Se obtuvo durante un periodo de varios días una conversión media del 95,3 % con un valor medio del pH de 8,8.

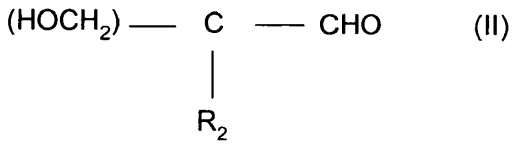
A continuación se cambió la alimentación por la alimentación de hidrogenación B, de conformidad con la invención. La conversión media en el caso de este ajuste fue de un 95,9 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de compuestos de polimetilol de la fórmula (I)

$$(HOCH_2)_2\text{-}C\text{-}R_2 \qquad (I)$$

en la que R significan respectivamente, 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 22 átomos de carbono, por medio de la condensación de aldehídos con 2 hasta 24 átomos de carbono, en una reacción de aldolización, con formaldehído, con empleo de aminas terciarias a título de catalizador, para formar los alcanales de la fórmula (II)



en la que R tienen, respectivamente, de manera independiente entre sí el significado que ha sido indicado más arriba, y su hidrogenación subsiguiente, caracterizado porque la reacción de aldolización se lleva a cabo con una solución acuosa de formaldehído con un contenido en ácido fórmico con un valor < 150 ppm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de aldolización se lleva a cabo con una solución acuosa de formaldehído con un contenido del ácido fórmico con un valor < 100 ppm.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el propionaldehído se transforma en trimetiloletano, el n-butiroaldehído se transforma en trimetilolpropano, el acetaldehído se transforma en pentaeritrita o el iso-butiroaldehído se transforma en neopentilglicol.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo de manera continua.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como catalizador son empleadas aminas terciarias en una cantidad tal, que se ajuste en la mezcla de la reacción un valor del pH comprendido entre 5 y 12.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza la trimetil amina a título de catalizador.