

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 853**

51 Int. Cl.:

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 45/75 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

C07C 47/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2008 E 08709204 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2134669**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de aldehído hidroxipivalínico y neopentilglicol**

30 Prioridad:

02.03.2007 EP 07103432

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.03.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SIRCH, TILMAN;
STEININGER, MICHAEL;
MAAS, STEFFEN;
RITTINGER, STEFAN y
SCHLITTER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 398 853 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de aldehído hidroxipivalínico y neopentilglicol

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aldehído hidroxipivalínico mediante aldolización de aldehído isobutírico con formaldehído, así como a un procedimiento para la obtención de neopentilglicol mediante hidrogenado del aldehído isobutírico obtenido de este modo.

10 La aldolización de aldehído isobutírico con formaldehído y la reacción subsiguiente de neopentilglicol son conocidas en sí. La WO 98/17614 se refiere, a modo de ejemplo, a un procedimiento para la obtención ininterrumpida de neopentilglicol bajo empleo de formaldehído, que presenta una concentración de metanol de un 0,1 a un 15 %. La descarga de aldolización de aldehído isobutírico con disolución acuosa de formaldehído se separa en una fase orgánica que contiene el producto de valor y una fase acuosa con ayuda de octanol como agente de extracción. La fase orgánica se destila ligeramente a continuación para separar productos de bajo peso de ebullición restantes. La cola de esta primera columna se hidrogena, y tras una extracción adicional y destilación subsiguiente se obtiene neopentilglicol como producto de valor.

15 Neopentilglicol se hace reaccionar, a modo de ejemplo, con ácido hidroxipivalínico para dar hidroxipivalato de neopentilglicol (HPN). Tal procedimiento se describe, a modo de ejemplo, en la EP-A-0 895 982.

Es tarea de la presente invención la puesta a disposición de un procedimiento para la obtención de aldehído hidroxipivalínico mediante aldolización de aldehído isobutírico con formaldehído, que conduce a una carga térmica lo más reducida posible, y permite una separación casi completa de aldehído a partir de la disolución acuosa con un gasto reducido.

20 Según la invención, el problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de aldehído hidroxipivalínico mediante aldolización de aldehído isobutírico con formaldehído, y subsiguiente elaboración por destilación de la descarga de reacción obtenida, en el que la descarga de reacción se alimenta a una columna de destilación que se acciona a una presión de cabeza en el intervalo de 0,5 a 1,5 bar, y en la que está prevista, en la zona de cabeza, una condensación de dos etapas en la que los vapores se conducen en primer lugar a un condensador parcial accionado a una temperatura en el intervalo de 50 a 80°C, cuyo condensado se devuelve al menos parcialmente a la columna de destilación, y en la que los vapores no condensados en el condensador parcial se alimentan a un condensador post-conectado, accionado a una temperatura en el intervalo de -40 a +30°C, cuyo condensado se esclusa al menos parcialmente.

30 Según la invención se descubrió que la separación de vapores restantes en la destilación se consigue ventajosamente mediante una combinación de un condensador parcial con condensador frío post-conectado. Según la invención se descubrió que un condensador total, que se acciona directamente tras la columna, se puede alimentar con aldehído hidroxipivalínico. No obstante, si el condensador debe condensar completamente los vapores, éste se debe accionar a la temperatura más baja posible. En este caso, el aldehído hidroxipivalínico se precipita en la columna debido a una cantidad de recirculación fría elevada, lo que conduce a una carga térmica elevada en la cola de la columna, ya que el evaporador debe hacer circular esta energía. Además, el condensador se puede alimentar con aldehído hidroxipivalínico.

35 El régimen según la invención impide la precipitación de aldehído hidroxipivalínico en el condensador.

Además se trabaja en una zona de presión y temperatura de la columna que permite mantener aldehído hidroxipivalínico en fase líquida y mantener reducida simultáneamente la carga térmica.

40 Tras la aldolización se separan por destilación y preferentemente se devuelven aldehídos no transformados y un aparte de la base amínica empleada concomitantemente de modo preferente en el procedimiento. En la cola de destilación permanecen los productos de aldolización (aldehído hidroxipivalínico), agua, formiato amónico de la base amínica y ácido fórmico. La separación por destilación se efectuará preferentemente a presión moderada para no descomponer aldehído hidroxipivalínico en hidroxipivalato de neopentilglicol (HPN) debido a una temperatura elevada. Por otra parte, la presión no será demasiado reducida para condensar aún en la cabeza los productos de bajo punto de ebullición aldehído isobutírico y base amínica, a modo de ejemplo trietilamina, como trimetilamina.

5 La destilación no debe tener lugar a presión demasiado reducida, ya que por debajo de aproximadamente 60°C la solubilidad de aldehído hidroxipivalínico (HPA) en la disolución acuosa desciende de manera repentina a aproximadamente un 1 hasta un 3 % en peso, en dependencia del contenido en aldehído isobutírico y metanol. En este caso se arrastra metanol a través de la disolución acuosa de formaldehído, que contiene, según condiciones de obtención, aproximadamente un 1 a un 3 % en peso de metanol.

Si el aldehído no transformado se separa de la disolución acuosa, en una destilación de una etapa se separaría concomitantemente metanol, que se devolvería al proceso a través de una recirculación en la aldolización, y se podría excluir sólo a través de un paso adicional, a modo de ejemplo el esclusado de aldehído con metanol.

10 Según la invención, ahora se descubrió que los inconvenientes descritos anteriormente se pueden evitar con la condensación de varias etapas con reflujo, manteniéndose las condiciones específicas en la destilación. En el resultado se retiene, entre otros, suficiente metanol en la cola.

15 Se ha mostrado que en la ejecución de la separación por destilación se pueden condensar casi a presión ambiental, es decir, a una presión de cabeza en el intervalo de 0,5 a 1,5 bar absolutos, se pueden condensar en la cabeza los productos de bajo punto de ebullición con agua como medio refrigerante. En el modo de proceder según la invención, las temperaturas de cola que se ajustan no conducen aún a una descomposición significativa de aldehído hidroxipivalínico.

20 El condensado del condensador parcial se devuelve preferentemente en más de un 70 % en peso, de modo especialmente preferente se devuelve por completo a la columna de destilación. En este caso, el condensado se devuelve preferentemente a la cabeza de la columna. El condensado del condensador post-conectado se excluye preferentemente en al menos un 70 % en peso, en especial por completo.

El condensador parcial se acciona a una temperatura en el intervalo de 50 a 80°C, preferentemente 55 a 60°C. El condensador post-conectado se acciona a una temperatura en el intervalo de -40 a +30°C, preferentemente -10 a +10°C. La presión de cabeza asciende de modo especialmente preferente a 1 hasta 1,2 bar.

25 La cola de la columna de destilación está unida preferentemente a un evaporador con tiempo de residencia corto, que se acciona a una temperatura en el intervalo de 90 a 130°C, de modo especialmente preferente de 100 a 105°C. En el caso del evaporador se trata de modo especialmente preferente de un evaporador molecular por gravedad, además se pueden emplear preferentemente un evaporador de película de barrido o un evaporador de vía corta. En este caso es esencial que se alcance un tiempo de residencia corto, y con ello una carga térmica reducida. El evaporador se puede abastecer de calor de modo apropiado, a modo de ejemplo con 4 bar de vapor.

30 Preferentemente se excluye de la cola del evaporador una mezcla enriquecida con aldehído hidroxipivalínico. También es posible según la invención un esclusado a partir de la circulación. Para la reducción de la carga térmica, esta mezcla se puede enfriar en un refrigerador con una temperatura de refrigeración en el intervalo de 50 a 80°C, de modo especialmente preferente 55 a 60°C, antes de la elaboración subsiguiente. La mezcla refrigerada se puede alimentar a un separador, y a continuación a un hidrogenado. Para la obtención de neopentilglicol, en primer lugar se
35 aldoliza y se elabora como anteriormente, y a continuación se lleva a cabo un hidrogenado del aldehído hidroxipivalínico obtenido de este modo.

La columna de destilación presenta preferentemente elementos de inserción para el aumento del rendimiento de separación. En este caso se alimenta la descarga de reacción de aldolización preferentemente a una zona espacial entre 1/4 y 3/4 de los platos teóricos de la columna de destilación, de modo especialmente preferente a una zona
40 espacial entre 1/3 y 2/3 de los platos teóricos de la columna de destilación. A modo de ejemplo, la alimentación se puede efectuar algo por encima de la mitad de platos teóricos (proporción 3 : 4).

Los elementos de inserción de destilación se pueden presentar, a modo de ejemplo, como empaquetadura ordenada, a modo de ejemplo como empaquetadura de chapa, como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B 1-250. También se puede presentar una empaquetadura con superficie específica más reducida o más elevada, o se puede
45 emplear una empaquetadura con otra geometría, como Mellapak 252 Y. En el caso de empleo de estos elementos de inserción de destilación es ventajosa la baja pérdida de presión y la detención de líquido específica reducida en comparación, a modo de ejemplo, con platos de válvulas.

- En el condensador parcial se produce como condensado predominantemente agua, que se alimenta de manera íntegra como reflujo preferentemente a la columna. A modo de ejemplo se puede obtener una mezcla como condensado, que contiene aproximadamente un 10 % en peso de aldehído isobutírico, aproximadamente un 5 % en peso de base amínica, como trimetilamina, aproximadamente un 1 % en peso de aldehído hidroxipivalínico, y aproximadamente un 5 % en peso de metanol, además de agua. Los vapores residuales contienen la cantidad predominante de aldehído isobutírico y base amínica, como trimetilamina. Estos se precipitan lo más completamente posible en el condensador post-conectado. En este caso se emplea como medio refrigerante preferentemente agua lo más fría posible (por ejemplo aproximadamente 5°C), o una mezcla refrigerante (por ejemplo glicol-agua, a modo de ejemplo con -20°C).
- En el dibujo adjunto se representa esquemáticamente la elaboración por destilación del producto de reacción de aldolización. La descarga de aldolización (A) se alimenta en el punto indicado en la mitad de la columna de destilación. En la cabeza de la columna sigue una condensación de dos etapas, descargándose finalmente un gas de escape (Ab). En la cola de la columna se recircula y se evapora aldehído isobutírico. El aldehído hidroxipivalínico escluido se conduce adicionalmente al hidrogenado de neopentilglicol (NEO). A partir de la condensación se recircula aldehído isobutírico (ISO).

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Aldolización de aldehído isobutírico (IBA) con formaldehído

- Se hicieron reaccionar aproximadamente 750 g/h de aldehído isobutírico (aproximadamente > 99,5 % de superficie por GC de IBA) con aproximadamente 700 g/h de formaldehído (aproximadamente un 49 % de formaldehído, un 1,5 % de metanol, resto agua) y 80 g/h de disolución de trimetilamina (50 % de TMA en agua) en una cascada de calderas de agitación de dos etapas.

Recirculación de IBA. Ejemplo 1

- A continuación se liberó la disolución de productos de bajo punto de ebullición mediante destilación en una columna. La columna (diámetro 30 mm) está equipada con 2 empaquetaduras de tejido (500 m²/m³ de superficie específica) en la pieza de concentración y 4 m de empaquetadura de chapa (250 m²/m³). La descarga de aldolización se alimentó por encima de la empaquetadura de chapa, en la cabeza de la columna se extrajo el destilado en forma de gas a aproximadamente 85°C, y se alimentó a un condensador parcial. En éste se enfrió a 55°C por medio de agua. El condensado producido en este caso (aproximadamente 50 g/h) se alimentó completamente a la columna, los vapores residuales se alimentaron al condensador subsiguiente. En éste se condensaron casi completamente por medio de una mezcla refrigerante de glicol-agua a -20°C. El condensado obtenido (de aproximadamente 80 g/h) se alimentó a la primera caldera de agitación. En la trampa de refrigeración post-conectada al condensador se produjo aproximadamente 1 g/h de líquido (aproximadamente un 80 % de IBA, aproximadamente un 20 % de TMA).

- La separación de IBA se accionó a una presión de cabeza de aproximadamente 1 bar absoluto. Como evaporador se empleó un evaporador molecular por gravedad. Se ajustó una temperatura de cola de 102°C en la cola de la columna. La cantidad de reflujo (o bien cantidad de agua refrigerante del condensador parcial) a la columna se reguló por medio de la temperatura en la mitad de la empaquetadura de tejido, se ajustó una temperatura de 85°C.

- A partir de la cola de la columna se extrajeron aproximadamente 100 kg/h de líquido por medio de una bomba. Este se alimentó al evaporador molecular por gravedad (constituido por un tubo de acero refinado calentado con aceite, longitud 2,5 m, diámetro interno aproximadamente 21 mm, grosor de pared aproximadamente 2 mm). A partir de la cola del evaporador molecular por gravedad se extrajeron aproximadamente 1,5 kg/h de producto con una concentración de aproximadamente un 0,3 % de aldehído isobutírico. Los vapores y el líquido excedente se alimentaron a la cola de la columna. El producto de cola escluido contenía aproximadamente un 70 % de HPA, aproximadamente un 1,5 % de HPN, un 0,3 % de IBA, resto agua.

45

Hidrogenado de aldehído hidroxipivalfínico para dar neopentilglicol

Activado de catalizador

5 Se activaron 150 ml de catalizador de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, como se describe en la EP 44444, en un reactor tubular a 190°C mediante paso de una mezcla constituida por un 5 % en volumen de hidrógeno y un 95 % en volumen de nitrógeno (volumen total 50 NI/h) sin presión durante 24 h.

Hidrogenado

10 Como disolución de partida sirvió la mezcla descrita anteriormente como alimentación de hidrogenado. A la mezcla se añadió aproximadamente un 10 % en peso, referido a la alimentación de hidrogenado, de una disolución acuosa al 15 % de trimetilamina. La alimentación obtenida de este modo se condujo en régimen de goteo a 40 bar de presión de H_2 a través del reactor calentado a 120°C . La carga ascendía a 0,4 kg de HPA ($I_{\text{cat}} \cdot h$). Una parte de la descarga de hidrogenado se añadió de nuevo a la alimentación (régimen de circulación). La proporción de circulación respecto a alimentación ascendía a 10 : 1. El valor de pH de muestras de la descarga del reactor se midió en 8,9 a temperatura ambiente.

15 Se obtuvo una disolución acuosa con aproximadamente un 69 % de NPG, aproximadamente un 1,8 % de HPN, aproximadamente un 2 % de isobutanol, aproximadamente un 3,5 % de metanol, aproximadamente un 2 % de TMA, resto agua, tras el hidrogenado.

Recirculación de IBA. Ejemplo 2

20 En las mismas condiciones de aldolización se empleó en la cabeza de la recirculación de IBA un condensador con agua refrigerante (aproximadamente 10°C) y un separador de fases post-conectado. La temperatura de cola de la columna se ajustó a 102°C . En la cabeza se alimentó el destilado en forma de gas al condensador. Se produjeron aproximadamente 255 g/h de condensado líquido. En el separador de fases post-conectado se separó una fase acuosa de 95 g/h y se alimentó la misma completamente a la columna. Además se alimentó del separador de fases 135 g/h a la primera caldera de agitación. Para mantener a 85°C la temperatura de regulación en la columna se alimentaron adicionalmente a la columna 25 g/h de fase orgánica. En la trampa de refrigeración post-conectada al
25 condensador se produjeron aproximadamente 5 g/h de líquido (aproximadamente un 80 % de IBA, aproximadamente un 20 % de TMA).

En la cola del evaporador molecular por gravedad se excluyó una disolución acuosa de HPA, de aproximadamente 1,5 kg/h con aproximadamente un 0,4 % de aldehído isobutírico y un 2,6 % de HPN, aproximadamente un 69 % de HPA.

30 Tras hidrogenado análogo al del ejemplo 1 se obtuvo una disolución acuosa con aproximadamente un 68 % de NPG, aproximadamente un 2,8 % de HPN, aproximadamente un 2,1 % de isobutanol, un 3,4 % de metanol, aproximadamente un 2 % de TMA, resto agua.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de aldehído hidroxipivalínico mediante aldolización de aldehído isobutírico con formaldehído y subsiguiente elaboración por destilación de la descarga de reacción obtenida, caracterizado porque la descarga de reacción se alimenta a una columna de destilación, que se acciona a una presión de cabeza en el intervalo de 0,5 a 1,5 bar, y en la que está prevista, en la zona de cabeza, una condensación de dos etapas en la que los vapores se conducen en primer lugar a un condensador parcial accionado a una temperatura en el intervalo de 50 a 80°C, cuyo condensado se devuelve al menos parcialmente a la columna de destilación, y en la que los vapores no condensados en el condensador parcial se alimentan a un condensador post-conectado, accionado a una temperatura en el intervalo de -40 a +30°C, cuyo condensado se esclusa al menos parcialmente.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cola de la columna de destilación está unida a un evaporador con tiempo de residencia corto, que se acciona a una temperatura en el intervalo de 90 a 130°C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el evaporador es un evaporador molecular por gravedad, evaporador de película de barrido o evaporador de vía corta.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado porque de la cola del evaporador se esclusa una mezcla enriquecida con aldehído hidroxipivalínico.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla esclusada se enfría en un refrigerador con una temperatura de refrigeración en el intervalo de 50 a 80°C antes de la elaboración subsiguiente.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la columna de destilación presenta elementos de inserción para el aumento del rendimiento de separación, y la descarga de reacción de aldolización se alimenta a una zona espacial entre 1/4 y 3/4 de platos teóricos de la columna de destilación.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el condensado del condensador parcial se devuelve completamente a la columna.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el condensado del condensador parcial se devuelve a la cabeza de la columna.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la aldolización se lleva a cabo en presencia de aminas como bases.
- 10.- Procedimiento para la obtención de neopentilglicol mediante aldolización de aldehído isobutírico con formaldehído y elaboración de la descarga de reacción según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, y subsiguiente hidrogenado del aldehído hidroxipivalínico obtenido de este modo.

30

FIG.1

