

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 341**

51 Int. Cl.:

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011 E 11718124 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2569271**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de neopentilglicol**

30 Prioridad:

12.05.2010 EP 10162619

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

14.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINIGER, MICHAEL;
GUIXA GUARDIA, MARIA y
STEHMEIER, KAI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 476 341 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

Un procedimiento para la preparación de neopentilglicol

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de neopentilglicol (NPG) por hidrogenación de hidroxipivalaldehído (HPA).

- 5 El neopentilglicol se utiliza como materia prima para la preparación de resinas de poliéster saturado para recubrimientos en polvo, así como plásticos reforzados con fibra de vidrio.

La preparación de neopentilglicol se lleva a cabo generalmente en un procedimiento de dos etapas en el que primero se hace reaccionar isobutiraldehído (IBA) con formaldehído (FA) para dar hidroxipivalaldehído en una adición aldólica, el cual puede ser hidrogenado en una segunda etapa de procedimiento, directamente, a NPG.

- 10 En la primera etapa (reacción aldólica) se hace reaccionar, en general, isobutiraldehído en una reacción aldólica con formaldehído, en presencia de aminas terciarias como catalizador.

El producto de la reacción aldólica comprende habitualmente HPA, así como compuestos de partida sin reaccionar, tales como formaldehído, IBA, así como el catalizador amina terciaria y agua.

- 15 Habitualmente, el producto resultante contiene impurezas y productos secundarios de la reacción aldólica, tales como ácido fórmico, que se pueden formar a partir de formaldehído por la reacción de Cannizzaro, o Tishchenko, y sales de formiato de los catalizadores amina utilizados, tales como formiato de trimetilamonio.

Después de la aldolización, en general, los aldehídos sin reaccionar y una parte de la base amina se pueden separar por destilación y ser devueltos a la reacción aldólica.

- 20 En la cola de destilación se quedan normalmente HPA, agua y formiato de trietilamonio y ácido fórmico. El ácido fórmico está generalmente en la aldolización como un producto secundario formado a partir de formaldehído en una reacción de Cannizzaro. Por lo tanto, el producto de cola de destilación tiene generalmente un valor de pH ácido (pH < 7).

En general, el efluente de la cola de la columna es conducido como una mezcla para ser hidrogenada a un reactor de hidrogenación e hidrogenado a NPG en un catalizador heterogéneo en presencia de hidrógeno.

- 25 Para reducir la formación de productos secundarios, y para extender la vida del catalizador y evitar una rápida disminución en la actividad del catalizador, se enseña en la técnica anterior que el valor del pH de la mezcla a hidrogenar se debe ajustar a partir de la reacción aldólica a un intervalo de pH específico.

- 30 Así en el documento WO-A-2004092097 se da a conocer un procedimiento de hidrogenación en el cual mediante la adición de una amina terciaria a la mezcla a hidrogenar terminada la aldolización, se ajusta un pH en esta mezcla de 6,3 hasta 7,8.

En el documento WO-A-2007099064 también se describe que durante la reacción de hidrogenación se producen un gran número de reacciones secundarias, las cuales pueden cambiar el pH en el reactor de hidrogenación.

- 35 Así por ejemplo, el ácido fórmico, que se forma como producto secundario en la aldolización por una reacción de Cannizzaro, durante la hidrogenación se descompone catalíticamente en CO₂ y H₂ o CO y H₂O. La tasa de descomposición del producto secundario no deseado ácido fórmico depende de manera crucial no sólo de la temperatura, sino también de la edad del catalizador. Con el aumento de la edad del catalizador disminuye la tasa de descomposición del ácido fórmico bajo condiciones de reacción constantes, de forma permanente.

- 40 Por lo tanto, el valor de pH en el reactor no está correlacionado con el pH de la alimentación de hidrogenación concluida la aldolización. La diferencia los valores de pH entre la alimentación y el efluente de la reacción se ve afectada por una serie de factores no predecibles, tales como la actividad del catalizador con respecto a la descomposición de ácido fórmico, así como por la temperatura, la cantidad de gas de escape y la carga de catalizador.

El documento WO- A- 2007099064 enseña además, que el grado y velocidad de diversas reacciones secundarias, que tienen lugar durante la hidrogenación son dependientes del pH en el reactor de hidrogenación.

- 45 Así, aumenta por ejemplo, a altos valores de pH, la reacción retro-aldólica y la reacción de Tishchenko de forma pronunciada.

En la reacción retro-aldólica generalmente los metilolalcanales se disocian en los correspondientes aldehídos de partida, los cuales se hidrogenan para formar productos secundarios indeseados (en la fabricación de NPG aparecen así isobutanol y metanol). De este modo, el rendimiento se reduce en consecuencia en la hidrogenación.

La reacción de Tishchenko de metilolalcanales conduce a la formación de los ésteres metílicos de los ácidos metilolalcanoicos correspondientes. Así se forma, por ejemplo, neopentilglicoléster de ácido hidroxipivalico (HPN) a partir de hidroxipivalaldehído (HPA), el cual es parcialmente hidrolizado a NPG y a ácido hidroxipivalico (HPS), que a su vez conduce a la reducción del valor de pH y de la selectividad.

5 Además durante la hidrogenación se pueden formar acetales. En el caso de la síntesis de NPG a temperatura elevada, también se observa un aumento fuerte de la formación del acetal cíclico de NPG e hidroxipivaldehído (HPA). Este producto secundario no se puede separar del NPG por destilación y conduce por lo tanto a un producto valioso impuro. También la formación de acetal depende del pH.

10 Para reducir las reacciones secundarias y para mejorar la selectividad en la hidrogenación el documento WO-A-2007099064 enseña el ajuste de un valor del pH de 7,0 a 9,0 en el efluente de la hidrogenación. El ajuste del valor del pH en la hidrogenación se lleva a cabo mediante la adición de al menos una amina terciaria, una base inorgánica, un ácido inorgánico o ácido orgánico a la mezcla procedente de la condensación aldólica, para ser hidrogenada.

15 El documento JP-A-2004182622 describe un procedimiento de hidrogenación en el que el valor del pH en la mezcla a hidrogenar procedente de la aldolización se ajusta a 5,5 - 7,5 para reducir una separación del metal activo del catalizador a valores del pH menores, ya que la separación del metal activo conduce a una pérdida continua de actividad del catalizador y las trazas de metal perturbarían el procesamiento subsiguiente. A valores de pH más altos se observaron condensaciones aldólicas que reducen la selectividad del procedimiento.

20 En la técnica anterior se describe que se debería producir la adición de reguladores de pH, por ejemplo aminas terciarias, bases inorgánicas, ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos, a la mezcla a hidrogenar procedente de la condensación aldólica, para regular el pH en el reactor de hidrogenación.

Más detalles técnicos para la dosificación, en particular en cuanto a la composición exacta de la mezcla para hidrogenar, procedente de la aldolización, antes y después de la dosificación del regulador de pH o el punto de alimentación exacto, no se describen explícitamente en las publicaciones mencionadas.

25 En relación con la presente invención, ahora se ha encontrado que la hidrogenación de HPA se puede mejorar aún más si la corriente que contiene HPA se junta con una corriente que tenga NPG, antes de introducirla en el reactor de hidrogenación, y si las condiciones de la alimentación del regulador de pH se combinan adecuadamente entre sí.

30 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la hidrogenación de HPA en el cual las reacciones secundarias sean ralentizadas, y por tanto el rendimiento y la selectividad comparados con la hidrogenación según la técnica anterior sean aún mejores. Además la vida útil de los catalizadores utilizados en la hidrogenación se puede aumentar aún más. Además, la cantidad de reguladores de pH añadida debe reducirse con el fin de reducir la cantidad de materias primas utilizadas.

El objetivo de la presente invención se consigue mediante un procedimiento para producir neopentil-glicol (NPG) por hidrogenación continua de hidroxipivalaldehído (HPA)

con hidrógeno,

35 en fase líquida,

en presencia de un catalizador de hidrogenación,

en un reactor de hidrogenación (5),

en el que se junta una corriente (1) que contiene HPA se con una corriente (2) que contiene NPG para dar una alimentación de hidrogenación (4) y se introduce en el reactor de hidrogenación (5)

40 y adicionalmente se suministra al menos un regulador de pH (3) que se selecciona del grupo constituido por amina terciaria, una base inorgánica, un ácido inorgánico y un ácido orgánico, a la corriente (1) que contiene HPA o a la corriente (2) que contiene NPG o a la alimentación de la hidrogenación (4),

para ajustar un valor del pH a la salida del reactor de hidrogenación de 7,00 a 9,00, caracterizado porque la proporción en peso de HPA a NPG, en la alimentación de hidrogenación se encuentra en el intervalo de 1:100 bis 50:100 y

45 la porción de HPA y NPG en la alimentación de hidrogenación (4) alcanza al menos el 50 % en peso, respecto a la alimentación de hidrogenación,

en el que, en el caso de que el regulador de pH (3) se suministre a la corriente (1) que contiene HPA, o bien

la corriente (1) que contiene HPA contiene menos del 50% en peso de HPA o bien el tiempo de residencia entre la

alimentación del regulador de pH (3) y la unión de la corriente (2) que contiene NPG con la corriente (1) que contiene HPA es menor de 5 minutos o bien

la temperatura de la corriente (1) que contiene HPA es menor de 75 ° C.

5 En el procedimiento de la invención se une una corriente que contiene HPA y una corriente que contiene NPG. Las dos corrientes. Las corrientes unidas se denominan en el contexto de la invención "alimentación de hidrogenación". El concepto "alimentación de hidrogenación" designa por lo tanto la corriente resultante de la unión de la corriente que contiene HPA con la corriente que contiene NPG, y que es conducida al reactor de hidrogenación.

En el procedimiento de la invención se utiliza una corriente que contiene HPA.

10 La corriente que contiene HPA utilizada es preferentemente el producto de reacción de la reacción aldólica de isobutiraldehído y formaldehído.

Tal producto de reacción puede, por ejemplo, prepararse como se describe en el documento WO-A-98/28253 o DE - A- 1957591, por reacción de IBA con formaldehído. Para ello se procede generalmente de modo que el IBA usado en la reacción aldólica IBA se hace reaccionar con una cantidad de 1 a 8 veces mayor de formaldehído en presencia de una amina terciaria (aldolización).

15 Como aminas terciarias se pueden usar aminas como se describen por ejemplo en los documentos DE-A 28 13 201 y DE-A 27 02 582. Especialmente preferidas son las tri-n-alquilaminas, en particular, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina y trimetilamina.

20 Muy especialmente preferidas son la trimetilamina (TMA), trietilamina (TEA) y la tri-n-propilamina (TPA), ya que estos compuestos generalmente tienen un punto de ebullición más bajo que el de los polimetiloles formados y por lo tanto se facilita la eliminación por destilación de la mezcla de reacción. De modo especialmente preferido se usa la trimetilamina (TMA) como amina terciaria en la reacción aldólica.

El producto de reacción se separa por lo general posteriormente por destilación. Para ello el producto de la reacción aldólica se introduce en un aparato de destilación, generalmente una columna, en la que se separan los constituyentes volátiles y los pesados.

25 Las condiciones de destilación se eligen generalmente de modo que se forma una fracción de bajo punto de ebullición, en la que están contenidos como componentes esenciales el alcanal que no ha reaccionado y, dado el caso, agua, formaldehído y metanol. Cuando se usa trimetilamina (TMA) como amina terciaria, las condiciones de destilación se eligen de manera que la TMA también esté contenida en parte en la fracción de punto de ebullición bajo y en menor medida en el producto de cola. Cuando se usa trietilamina (TEA), se seleccionan las condiciones de destilación de modo que la TEA se enriquezca en el producto de cola.

30 Esta fracción denominada de bajo punto de ebullición se puede reconducir a la primera etapa del procedimiento de hidrogenación, la reacción aldólica, o a una etapa de procesamiento adicional.

35 Después de la separación de la fracción de bajo punto de ebullición, queda después del tratamiento de destilación descrito un producto de cola de menor volatilidad, que consiste esencialmente en HPA, agua, ácido fórmico y formiato de amina, el cual se puede usar como corriente que contiene HPA en el procedimiento según la invención.

Sin embargo, también es posible utilizar una corriente que contenga HPA, que haya sido preparada por otros métodos conocidos en la técnica anterior, por ejemplo según los documentos WO 01/51438, WO 97/17313 y WO 98/29374.

40 El contenido en HPA en el producto de la reacción aldólica después de la separación de la fracción de bajo punto de ebullición, en una corriente que contiene HPA habitual está –según las publicaciones mencionadas anteriormente– en un intervalo amplio de 20 a 95 % en peso, preferentemente de 40 a 85 % en peso, y de modo especialmente preferente de 50 a 80 % en peso.

45 La corriente que contiene HPA procedente de la aldolización contiene generalmente además de HPA, adicionalmente agua así como otros compuestos orgánicos distintos, por ejemplo productos de partida no reaccionados, o productos secundarios de la aldolización. Ejemplos de otros compuestos orgánicos son acetales, hemiacetales, metanol, éster, formiato de amina etc. El agua se introduce en el sistema de reacción, en general, con una dosis superior a la del formaldehído, puesto que el formaldehído se usa en general, como solución acuosa.

50 Preferentemente, la corriente que contiene HPA procedente de la aldolización que se usa en el procedimiento de la invención contiene generalmente menos del 10 % en peso de NPG, de modo especialmente preferido, menos del 5 % en peso, y con particular preeferencia menos del 3 % en peso de NPG, con respecto a la corriente que contiene HPA.

5 En una forma de realización preferida el producto de la reacción aldólica después de la separación de la fracción de bajo punto de ebullición no contiene ningún disolvente orgánico adicional, para no diluir la concentración de HPA en la corriente que contiene HPA. Una alta concentración de HPA en la alimentación de hidrogenación permite, efectivamente, unas dimensiones más pequeñas del reactor de hidrogenación y el uso de menores cantidades de catalizador, con lo que el total de los costos operativos y de capital se puede reducir.

Preferiblemente, la composición de la corriente que contiene HPA procedente de la reacción aldólica, después de la separación de la fracción de punto de ebullición bajo, que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la invención es:

10 50 a 85 % en peso de HPA;
15 a 50 % en peso de agua;
Resto: otros compuestos orgánicos

y de modo especialmente preferido.

15 60 a 80 % en peso de HPA;
20 a 40 en peso de agua;
Resto: otros compuestos orgánicos.

Como se indica a continuación, se puede utilizar también una corriente que contiene HPA con menos de 50 % en peso de HPA. Como se explica a continuación, una corriente tal de HPA se utiliza preferentemente cuando el suministra el regulador de pH a la corriente que contiene HPA.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención se añade además una corriente que contiene NPG. Esta corriente se denomina en el contexto de la invención una corriente que contiene NPG.

La corriente de que contiene NPG contiene preferiblemente más de 30 % en peso de NPG, más preferiblemente 40 a 95 % en peso, aún más preferiblemente 50 a 90 % en peso, y de modo particularmente preferido de 60 a 80 % en peso.

25 De modo habitual, la corriente que contiene NPG, contiene además de NPG, adicionalmente agua, así como otros compuestos orgánicos, tales como materiales de partida que no han reaccionado o productos secundarios de la aldólización y sus productos de hidrogenación. Ejemplos de otros compuestos orgánicos son acetales, hemiacetales, metanol, ésteres, formiato de amina etc.

En una forma de realización muy especial la corriente que contiene NPG es una corriente parcial del producto resultante del reactor de hidrogenación.

30 Esta corriente parcial comprende preferentemente

10 a 50 % en peso de agua,
50 a 90 % en peso de NPG,
Resto: otros compuestos orgánicos

y de modo muy especialmente preferido

35 20 a 40 % en peso de agua,
60 a 80 % en peso de NPG,
Resto: otros compuestos orgánicos

Como corriente que contiene NPG se puede usar también una corriente que contiene NPG purificado y agua, por ejemplo, se puede usar NPG que haya sido purificado en una o varias etapas de destilación.

40 De acuerdo con la invención se añaden la corriente que contiene HPA y la corriente que contiene NPG juntas a la alimentación de hidrogenación.

Las respectivas cantidades añadidas se ajustan de modo que la proporción en peso de HPA a NPG en la alimentación de hidrogenación esté en el intervalo de 1:100 a 50:100, preferentemente en el intervalo de 3:100 a 25:100, y de modo especialmente preferido en el intervalo de 5:100 a 20:100, muy especialmente preferido en el

intervalo de 19:100 y aún más preferido 8:100 a 18:100.

La porción de HPA y de NPG en la alimentación de hidrogenación alcanza según la invención al menos el 50% en peso, preferentemente, al menos el 60 % en peso, de modo especialmente preferido al menos el 65% en peso y aún de modo más preferido al menos el 70% en peso, con respecto al total de la alimentación de hidrogenación.

- 5 En una forma de realización preferida se puede conseguir una alimentación de hidrogenación semejante si se usa como corriente que contiene NPG una corriente parcial del producto del reactor de hidrogenación y la proporción en peso de la corriente que contiene HPA a la corriente que contiene NPG está en el intervalo de 3:100 a 20:100, especialmente preferido de 5:100 a 15:100.

- 10 La determinación de las concentraciones de NPG y/o HPA en la corriente que contiene NPA o en la corriente que contiene NPG, o en la alimentación de hidrogenación se puede realizar por medio de métodos conocidos para el experto en la materia. Así se pueden determinar por ejemplo la concentración de las corrientes respectivas, y se puede realizar la unión de las corrientes de modo que se consiga la concentración, según la invención, de la alimentación de hidrogenación. El control de los caudales de las corrientes se puede conseguir mediante, por ejemplo, válvulas de control o bombas dosificadoras. La medida de los caudales se puede generalmente llevar a cabo por caudalímetros convencionales.
- 15

De acuerdo con la invención se añaden uno o varios reguladores de pH para conseguir un pH a la salida del reactor de hidrogenación de entre 7,0 y 9,0.

Como regulador de pH se utiliza una o más sustancias seleccionadas del grupo formado por aminas terciarias, una base inorgánica, un ácido inorgánico y un ácido orgánico

- 20 Como aminas terciarias se pueden usar aminas, como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 28 13 201 y DE-A 27 02 582. Especialmente preferidas son las tri-n-alquilaminas, en particular la trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina y trimetilamina.

- Muy especialmente preferidas son la trimetilamina (TMA), trietilamina (TEA) y tri-n-propilamina (TPA), ya que estos compuestos generalmente tienen un punto de ebullición más bajo que los polimetiloles preferentemente formados y por lo tanto se facilita la eliminación por destilación de la mezcla de reacción.
- 25

De modo particularmente preferido se usa en la reacción trimetilamina (TMA) como amina terciaria.

Es especialmente ventajoso usar como amina terciaria la misma amina terciaria que ya se usó en la etapa de aldolización como catalizador.

- 30 Como bases inorgánicas se prefieren carbonatos, carbonatos ácidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalino térreos, especialmente preferidas son Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , NaOH , KOH y Ca(OH)_2 . Las bases inorgánicas pueden ser usadas como disolución, preferentemente como disolución acuosa, preferentemente en una concentración de 5 a 50 % en peso.

- Como ácidos orgánicos o inorgánicos, se prefieren, según la invención ácidos minerales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o ácidos orgánicos como ácido cítrico, ácido acético o ácido etilhexanoico. Preferentemente se usa ácido acético.
- 35

La cantidad de regulador pH, que se añade a la corriente que contiene HPA se elige de tal modo que el producto resultante de la hidrogenación que se obtiene a la salida del reactor tenga un pH de 7,0 a 9,0.

- 40 Por regla general, según el procedimiento de la invención se usa hasta un 1% en peso (en relación a la alimentación de hidrogenación) %, preferentemente hasta un 0,5 % en peso, de amina terciaria para ajustar el pH al intervalo de acuerdo con la invención.

La amina se puede usar como sustancia pura o como disolución acuosa.

Las aminas son especialmente ventajosas para el ajuste del pH, pues estas forman con ácido fórmico sales que se descomponen térmicamente, las cuales pueden disociarse de nuevo después de la hidrogenación. De este modo se puede evitar la formación de una sal y la amina terciaria puede ser devuelta al proceso.

- 45 Si se usan bases inorgánicas, ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos para el ajuste del valor de pH, se pueden usar como sustancia pura o como disolución, preferentemente como disolución acuosa. De modo especialmente preferido la concentración de la disolución acuosa usada está entre 5 a 50 % en peso, de modo especialmente preferido se añade hasta el 3 % (referido a la alimentación de hidrogenación) de una disolución acuosa al 10% del ácido o base inorgánica para el ajuste del pH.

La medida del valor del pH del producto de hidrogenación a la salida del reactor de hidrogenación se realiza en general con las técnicas conocidas, preferentemente con un electrodo de vidrio y un pH-metro. Así, se puede realizar la medida del pH, por ejemplo, en línea o mediante una extracción de una muestra de modo convencional. La medida del pH se realiza a la salida del reactor de hidrogenación, debiéndose entender habitualmente por "salida" una zona que se encuentra detrás de la zona de empaquetamiento/carga del catalizador o bien, detrás de la zona de separación del catalizador. Preferentemente se mide el pH en, o poco después de, la descarga del reactor de hidrogenación. Para ello la medida puede realizarse en un circuito de bombeo separado o un circuito de muestreo, que está poco detrás de la descarga del reactor de hidrogenación. Cuando la hidrogenación se realiza en una pluralidad de reactores conectados en serie, por ejemplo, en 2 a 4 reactores, entonces la medición del valor de pH se realiza a la salida del último reactor de hidrogenación.

El control de la cantidad de regulador de pH añadido se realiza por lo general, sobre la medida del valor del pH en el producto de hidrogenación, la cual tiene lugar preferentemente en línea. Para ello se regula en general, la cantidad de regulador de pH en el producto de hidrogenación, de modo que esté en el intervalo según la invención. La dosificación del regulador de pH se puede llevar a cabo mediante válvulas de control convencionales y bombas de dosificación.

La adición de los reguladores de pH se realiza, según la invención, a la corriente que contiene HPA, o a la corriente que contiene NPG; o a la alimentación de hidrogenación.

En una realización preferida, la adición del regulador de pH se realiza a la corriente que contiene NPG. Tal modo de realización se muestra en la figura 1. En esta forma de realización se unen la corriente (1) que contiene HPA con la corriente (2) que contiene NPG para ser alimentadas conjuntamente a la alimentación de hidrogenación (4). La alimentación de hidrogenación (4) se conduce después al reactor de hidrogenación (5). Antes de la unión de la corriente (2) que contiene NPG y la corriente (1) que contiene HPA se añade un regulador de pH (3) a la alimentación de hidrogenación,. La cantidad añadida de regulador de pH (3) se elige cómo se ha descrito anteriormente de modo que el pH en el reactor sea de 7,0 a 9,0.

La temperatura de la corriente que contiene NPG antes de añadir regulador de pH está preferiblemente en el intervalo de 50 a 140 °C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 135 °C y especialmente preferiblemente en el intervalo de 85 a 130 °C.

La cantidad de NPG se suministra, como se ha descrito anteriormente, de manera que la relación en peso de HPA a NPG en la alimentación de hidrogenación esté en el intervalo de 1:100 a 50:100, más preferiblemente en el intervalo de 3:100 a 25:100, más preferiblemente en el intervalo de 5:100 a 20:100, de forma especialmente preferente en el intervalo de 5:100 a 20:100, más preferiblemente en el intervalo de 7:100 a 19:100 y más preferiblemente está en el intervalo de 8:100 a 18:100.

En una forma de realización muy especialmente preferida, la corriente que contiene NPG es un producto parcial del reactor de hidrogenación. Esta forma de realización se ilustra a modo de ejemplo en la Figura 2. En esta forma de realización, el producto de la hidrogenación se divide en dos corrientes, una de las cuales se une, como corriente (2) que contiene NPG, con la corriente (1) que contiene HPA dando la alimentación de hidrogenación (4). La corriente (2) que contiene NPG, que es una corriente parcial del producto del reactor, se denomina en el contexto de la invención como "corriente (2) de recirculación que contiene NPG". En esta realización preferida, el regulador de pH (3) se suministra a la corriente (2) de recirculación que contiene NPG. La relación en peso de la corriente (1) que contiene HPA y la corriente (2) de recirculación que contiene NPG, en esta realización preferida, está preferiblemente en el intervalo de 3:100 a 20:100, más preferiblemente en el intervalo de 5:100 a 15:100. La temperatura de la corriente de recirculación a la salida del reactor de hidrogenación está generalmente en el intervalo de 50 a 180 °C, preferiblemente de 90 a 140 °C. La corriente de recirculación se puede enfriar en el intervalo de temperaturas mencionado anteriormente, por ejemplo, por medio de un intercambiador de calor.

En una forma de realización preferida adicional, se suministra el regulador de pH a la alimentación de hidrogenación. Tal forma de realización se ilustra por ejemplo en la Figura 3.

En esta forma de realización, la corriente (1) que contiene HPA se añade primero con la corriente (2) que contiene NPG a la alimentación de hidrogenación (4). Antes de añadir la alimentación de hidrogenación (4) al reactor de hidrogenación (5), en esta forma de realización preferida, se añade un regulador de pH (3) a la alimentación de hidrogenación (4)

La cantidad de regulador pH (3), se elige, cómo se ha descrito anteriormente, de tal modo que a la salida del reactor se tenga un pH de 7,0 a 9,0.

La temperatura de la alimentación de hidrogenación antes de añadir el regulador de pH está preferiblemente en el intervalo de 50 a 140 °C, de modo particularmente preferido en el intervalo de 70 a 135 °C y más preferiblemente en el intervalo de 85 a 130 °C.

La cantidad de NPG se suministra, como se ha descrito anteriormente, de manera que la relación en peso de HPA a NPG en la alimentación de hidrogenación esté en el intervalo de 1:100 a 50:100, preferiblemente en el intervalo de 3:100 a 25:100, con especial preferencia en el intervalo de 5:100 a 20:100, con particular preferencia en el intervalo de 7:100 a 19:100 y aún más preferiblemente en el intervalo de 8:100 a 18:100.

5 En una forma de realización muy especialmente preferida, la corriente que contiene NPG es una corriente parcial procedente del reactor de hidrogenación. Esta forma de realización se ilustra a modo de ejemplo en la Figura 4. En esta forma de realización, el producto de la hidrogenación se divide en dos corrientes, una de las cuales se une como corriente (2) que contiene NPG con la corriente (1) que contiene HPA dando la alimentación de hidrogenación (4). La corriente (2) que contiene NPG, que es una corriente parcial del producto del reactor, también se denomina en el contexto de la invención como "corriente de recirculación". En esta realización preferida, el regulador de pH (3) se suministra a la alimentación de hidrogenación. La relación en peso de la corriente (1) que contiene HPA y la corriente (2) de recirculación que contiene NPG, en esta realización preferida, está preferiblemente en el intervalo de 3:100 a 20:100, más preferiblemente en el intervalo de 5:100 a 15:100. La temperatura de la corriente de recirculación a la salida del reactor de hidrogenación está generalmente en el intervalo de 80 a 180 °C, preferiblemente de 90 a 140 °C. La corriente de recirculación se puede enfriar en el intervalo de temperaturas mencionado anteriormente, por ejemplo, por medio de un intercambiador de calor.

En una forma de realización adicional de esta invención, el regulador de pH se añade también a la corriente que contiene HPA. Tal forma de realización se ilustra por ejemplo en la Figura 5. En esta forma de realización, se añade primero el regulador de pH (3) a la corriente (1) que contiene HPA, antes de que se unan la alimentación de hidrogenación la corriente (1) que contiene HPA y la corriente (2) que contiene NPG.

En esta forma de realización se debe tener en cuenta –cómo se describe a continuación– que la concentración de HPA en la corriente que contiene HPA sea pequeña o que la temperatura de la corriente que contiene HPA durante la adición del regulador de pH sea baja, o que el tiempo transcurrido entre la adición del regulador de pH y la adición subsiguiente de la corriente que contiene NPG sea corto.

25 Cuando la proporción en peso de HPA en la corriente que contiene HPA antes de añadir el regulador de pH es menor del 50 % en peso, preferentemente menor del 40 % en peso, de modo especialmente preferido menor del 30 % en peso, entonces la temperatura de la corriente que contiene HPA durante la adición del regulador de pH está preferentemente en el intervalo de 50 a 100°C, preferentemente en el intervalo de 60 a 80°C, no debiendo elegirse la temperatura tan baja que el HPA en la corriente que contiene HPA se convierta en sólido. El tiempo transcurrido entre la adición del regulador de pH y la unión de la corriente que contiene HPA con la corriente que contiene NPG, que da la alimentación de hidrogenación puede ser en este caso más de 5 minutos, preferentemente sin embargo alcanza entre 1 a 30 minutos, de modo especialmente preferido, 3 a 15 minutos. Cuando la proporción en peso de HPA en la corriente que contiene HPA antes de la adición del regulador de pH alcanza más del 50 % en peso, entonces la temperatura de la corriente que contiene HPA antes de añadir el regulador de pH, debe ser preferentemente menor de 75°C, de modo especialmente preferido menor de 70°C, para lo cual debe tenerse en cuenta que la temperatura no se elija tan baja que el HPA en la corriente que contiene HPA se vuelva sólido. El tiempo transcurrido entre la adición del regulador de pH y la unión de la corriente que contiene HPA con la corriente que contiene NPG, que da la alimentación de hidrogenación puede ser en este caso más de 5 minutos, preferentemente sin embargo estará entre 1 a 30 minutos, de modo especialmente preferido, 3 a 15 minutos. Cuando la proporción en peso de HPA en la corriente que contiene HPA antes de la adición del regulador de pH alcanza más del 50 % en peso, y la temperatura de la corriente que contiene HPA antes de añadir el regulador de pH, es más de 60°C, entonces el tiempo transcurrido entre la de la adición del regulador de pH y la unión de la corriente que contiene HPA con la corriente que contiene NPG, que da la alimentación de hidrogenación será en este caso de más de 5 minutos, con especial preferencia menor de 3 minutos y con muy especial preferencia menor de 1 minuto.

Cómo se ha descrito anteriormente, las cantidades añadidas de NPG se ajustan de modo que la proporción en peso de HPA a NPG en la alimentación de hidrogenación esté en el intervalo de 1:100 a 50:100, preferentemente en el intervalo de 3:100 a 25:100, de modo especialmente preferido en el intervalo de 5:100 a 20:100, con particular preferencia en el intervalo de 19:100 y aún más preferentemente de 8:100 a 18:100.

50 La cantidad añadida de regulador de pH (3) –cómo se ha descrito anteriormente– se elige de modo que a la salida del reactor el pH esté ajustado de 7,0 a 9,0.

En una realización preferida, la corriente que contiene NPG es un producto parcial procedente del reactor de hidrogenación. Esta realización se ilustra en la figura 6 a modo de ejemplo. En esta realización el producto de la reacción se divide en dos corrientes, de las cuales una es la corriente (2) que contiene NPG; que se une con la corriente (1) que contiene HPA, dando la alimentación de hidrogenación (4). La corriente que contiene NPG, que es una corriente parcial del producto del reactor, se denomina en el contexto de la presente invención, "corriente de recirculación". En esta realización, el regulador de pH (3) se añade a la corriente (1) que contiene HPA. La

proporción en peso de la corriente (1) que contiene HPA y la corriente (2) (corriente de recirculación) que contiene NPG, en esta forma de realización preferida, está en el intervalo de 3:100 a 20:100, de modo especialmente preferido en el intervalo de 5:100 a 15:100.

5 La temperatura de la corriente de recirculación a la salida del reactor de hidrogenación está por regla general en el intervalo de 50 a 180 °C, preferentemente en el intervalo de 90 a 140 °C. La corriente de recirculación se puede enfriar en el intervalo de temperaturas mencionado anteriormente, por ejemplo por medio de un intercambiador de calor.

10 Estas formas de realización, en las cuales la adición del regulador del pH se realiza en la corriente que contiene HPA, son de hecho menos preferidas que las formas de realización anteriormente mencionadas, en las cuales el regulador de pH se añade a la corriente que contiene NPG o a la alimentación de hidrogenación, pero ofrecen las mismas ventajas técnicas.

La hidrogenación del HPA se realiza en uno o varios reactores con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

15 Como catalizadores se pueden usar preferentemente catalizadores que tienen, preferentemente, al menos un metal de los grupos 8 a 12 del sistema periódico de los elementos, como Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, preferentemente Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt, especialmente preferidos son Ni y Cu, y aún más preferido es el Cu, sobre un material de soporte convencional, con especial preferencia un óxido de titanio, zirconio, hafnio, silicio y/o aluminio. La preparación de los catalizadores que pueden usarse según la invención puede realizarse por procedimientos conocidos en la técnica para catalizadores soportados. Preferentemente se pueden usar también catalizadores soportados que tienen cobre sobre un material de soporte que tiene óxido de aluminio o de titanio, en presencia o ausencia de uno o más de los elementos magnesio, bario, zinc o cromo. Tales catalizadores y su preparación son conocidos por el documento WO 99/44974. Además catalizadores soportados que contienen cobre se describen en el documento WO 95/32171, y EP-A 44 444 y DE 19 57 591 describen catalizadores adecuados para la hidrogenación de acuerdo con la invención.

25 La hidrogenación se puede realizar en forma continua en uno o varios reactores de hidrogenación.

Como reactor se prefiere un reactor tubular relleno de una carga de catalizador, en el cual la solución de la reacción se hace pasar a través de la carga de catalizador, por ejemplo, con flujo descendente o flujo ascendente, como se describe en el documento DE A 19 41 633 o DE-A 20 40 501

Se puede utilizar sin embargo, un reactor de tanque agitado de funcionamiento continuo.

30 En una realización preferida, la hidrogenación se lleva a cabo en un reactor de hidrogenación que está constituido por dos o más reactores conectados en serie, por ejemplo, por una cascada de tanques agitados o por una pluralidad de reactores tubulares conectados en serie

35 De modo especialmente preferido, la hidrogenación se lleva a cabo en 2 a 4, con especial preferencia 2, reactores tubulares conectados en serie, de modo la reacción de hidrogenación en los reactores individuales sólo tiene lugar parcialmente de, por ejemplo, 50 al 98 %, y que sólo se complete en el último reactor. En una realización preferida adicional se recircula una corriente parcial del producto de reacción del primer reactor de hidrogenación como corriente de recirculación, dado el caso con refrigeración, y se reconduce de nuevo al reactor. De forma especialmente preferida se reconduce la corriente parcial del primer reacción como corriente de recirculación. Este modo de trabajo cíclico se pone en funcionamiento de modo preferido con una proporción de alimentación (corriente que contiene HPA) a circuito (corriente de recirculación que contiene NPG) de 3:100 a 20:100 y con especial preferencia en el intervalo de 5:100 a 15:100.

La temperatura de hidrogenación está en general entre 50 y 150°C, preferentemente entre 90 y 140°C. Como presión de hidrogenación se usan en general de 1 a 25 MPa, preferentemente de 2 a 12 MPa.

45 La hidrogenación puede llevarse a cabo con adición de un disolvente inerte. Como diluyente se puede usar agua, éteres cíclicos, como THF o dioxano, así como éteres acíclicos, igualmente alcoholes inferiores, por ejemplo, metanol, etanol, o 2-etilhexanol.

De manera preferida, la hidrogenación se realiza sin embargo sin adición de disolventes inertes, puesto que la adición de disolvente, cómo se ha descrito anteriormente, disminuiría la concentración de HPA en la alimentación de hidrogenación.

50 Mediante el procedimiento de la invención es posible reducir las reacciones secundarias durante la hidrogenación, aumentar la selectividad de la reacción de HPA a NPG y elevar el rendimiento en NPG. En la reacción de hidroxipivaldehído (HPS) que da NPG, por ejemplo, se puede reducir la formación de ácido hidroxipivalico (HPS).

Mediante el procedimiento de la invención es posible además conseguir NPG con alto rendimiento a lo largo de un periodo de tiempo largo, es decir, que la vida útil de los catalizadores utilizados se incrementa, y es necesario cambiar menos a menudo los catalizadores. Además, la cantidad de reguladores del pH añadida se puede reducir, para reducir la cantidad de materias primas utilizadas

5 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Preparación de una corriente que contiene HPA

10 Se agitaron 1,1 moles de isobutiraldehído con 1 mol de formaldehído en forma de una solución al 49 %, y 4 % molar de trimetilamina, con relación a isobutiraldehído, a 70-75 °C, durante 1,5 horas. La solución de reacción se concentró, de modo que a presión atmosférica productos de bajo punto de ebullición tales como isobutiraldehído y amina, se separaron por destilación. El residuo obtenido estaba compuesto por 70 % en peso de hidroxipivalaldehído, 25 % en peso de agua y un 5 % en peso de otros componentes secundarios orgánicos.

Ejemplo 2 (Comparativo)

Hidrogenación de la corriente que contiene HPA del Ejemplo 1

15 Como corriente que contiene HPA se utilizó la mezcla preparada según el Ejemplo 1.

20 Esta corriente que contenía HPA fue conducida primero a un reactor de hidrogenación, que se hizo funcionar en modo de flujo descendente a 3,7-4 MPa de presión de H₂ y a 100-120 °C. La carga fue de 0,28 kg de solución / (lcat. * h). Como el catalizador era un catalizador de Cu/Al₂O₃ utilizado como se describe en el documento EP- A-44444 o en el WO-A-2007/042456, se activó durante 24 horas en un reactor tubular a 190 °C haciendo pasar una mezcla de 5 % en volumen de hidrógeno y 95 % en volumen de nitrógeno (volumen total 50 NI/h) sin presión. La hidrogenación se dividió en dos corrientes.

En modo de funcionamiento estacionario, se unió una corriente parcial, como corriente de recirculación que contiene NPG, con la corriente que contiene HPA .

25 La proporción entre la corriente de recirculación que contiene NPG y la la corriente que contiene HPA del Ejemplo 1 fue de aproximadamente 10:1.

La composición de la corriente de recirculación fue 25 % en peso de agua, 68 % en peso de NPG, 1,6 % en peso de HPA, el resto (aproximadamente 6 % en peso) de otros compuestos orgánicos.

A continuación, la alimentación de hidrogenación así obtenida se introdujo en el reactor de hidrogenación.

30 La composición de la alimentación de hidrogenación fue de 25 % en peso de agua, 64 % en peso de NPG, 7 % en peso de HPA y 4 % en peso de otros compuestos orgánicos.

La parte del producto de hidrogenación que no se recondujo a la corriente de recirculación que contenía NPG, se trasladó a un segundo reactor de hidrogenación.

El segundo reactor de hidrogenación se hizo funcionar a 3,7-4 MPa y a una temperatura de 110-130 °C. Como catalizador se usó el mismo catalizador que en el primer reactor de hidrogenación.

35 En el producto obtenido del segundo reactor se ajustó el pH a aproximadamente 8, al cual se alimentó la corriente que contenía HPA del Ejemplo 1, trimetilamina (TMA) (regulador del pH).

La adición del regulador de pH tuvo lugar antes de la unión de la corriente que contenía HPA con la corriente de recirculación que contenía NPG.

40 La temperatura de la corriente que contenía HPA del Ejemplo 1 en la alimentación del regulador de pH (TMA) fue de 80 °C.

El tiempo de residencia entre la adición del regulador de pH y el suministro de la corriente de recirculación fue de 10 minutos (> 5 minutos).

Ejemplo 3 (ejemplo según la invención):

Hidrogenación de la corriente que contiene HPA del Ejemplo 1

45 La hidrogenación se realizó bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2. Para ajustar el valor del pH a 8 a la

salida del segundo reactor, se añadió sin embargo el regulador de pH (TMA) directamente a la corriente de recirculación que contenía NPG, antes de que la corriente que contenía NPG se juntase con la corriente que contenía HPA del Ejemplo 1. La proporción en peso entre HPA y NPG en la alimentación de hidrogenación obtenida mediante la unión de estas corrientes, fue de ca. 1:9.

- 5 La composición de la alimentación de hidrogenación fue de 25 % en peso de agua, 64 b% en peso de NPG; 7 % en peso de HPA, y 4 % en peso del resto de compuestos orgánicos.

- 10 La Tabla 4 muestra las conversiones, selectividades y contenido en HPA después de la hidrogenación para los Ejemplos 2 y 3. Las conversiones se determinaron por medio de cromatografía de gases (método CG: columna: 50 m Chrompack CP-Sil 8 CB, 0,53 mm de diámetro FD 5,0 Programa de temperatura: 5 min. 50°C isoterma, después calentar a 20°C por minuto hasta 200°C, mantener 17,5 min. en condiciones isotermas. Inyector: 250°C, detector FID: 300°C, Flujo 3,8 ml/min Fraccionamiento: 20).

Tabla 1

Adición de TMA	pH a la entrada	pH del producto de hidrogenación	HPS después de hidrogenación CG-FI%]	TMA consumido g/kg IBa	Temperatura de dosificación [°C]	Conversión [%]	Selectividad [%]
Ejemplo 2	8,2	7,9	0,625	15,1	80	99,2	97,6
Ejemplo 3	8,0	8,2	0,042	5,55	107	99,9	98,9

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de neopentilglicol (NPG) por hidrogenación continua de hidroxipivalaldehido (HPA)
- 5 con hidrógeno,
 en fase líquida,
 en presencia de un catalizador de hidrogenación,
 en un reactor de hidrogenación (5),
 en el que se junta una corriente que contiene HPA (1) con una corriente (2) que contiene NPG para dar una alimentación de hidrogenación (4) y se introduce la alimentación de hidrogenación (4) en el reactor de hidrogenación (5) –
- 10 y adicionalmente se suministra al menos un regulador de pH (3) seleccionado del grupo constituido por amina terciaria, una base inorgánica, un ácido inorgánico y un ácido orgánico a la corriente (1) que contiene HPA, o la corriente (2) que contiene NPG o a la alimentación de hidrogenación (4),
 para ajustar un valor del pH de 7,0 a 9,0 a la salida del reactor de hidrogenación, **caracterizado porque** la proporción en peso de HPA a NPG en la alimentación de hidrogenación (4) se encuentra en el intervalo de 1:100 a 50:100 y
 la porción de HPA y de NPG en la alimentación de hidrogenación (4) es al menos 50 % en peso, respecto a la alimentación de hidrogenación y
 en el que, en el caso de que el regulador de pH (3) se suministre a la corriente (1) que contiene HPA o bien
- 20 la corriente (1) que contiene HPA contiene menos de 50 % en peso de HPA o bien
 el tiempo de residencia entre el suministro del regulador de pH (3) y la unión de la corriente (2) que contiene NPG con la corriente (1) que contiene HPA es menor de 5 minutos o bien
 la temperatura de la corriente (1) que contiene HPA es menor de 75 ° C.
- 25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el regulador de pH (3) se alimenta a la corriente(2) que contiene NPG.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el regulador de pH (3) se alimenta a la alimentación de hidrogenación (4).
4. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la corriente (1) que contiene HPA contiene de 50 a 85 % en peso de HPA, 15 a 50 % en peso de agua, y el resto de otros compuestos orgánicos.
- 30 5. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la corriente (2) que contiene NPG contiene de 50 a 90 % en peso de NPG.
6. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción en peso de HPA a NPG en la alimentación de hidrogenación (4) se encuentra en el intervalo de 3:100 a 25:100.
- 35 7. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el regulador de pH es trimetilamina.
8. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la corriente que contiene NPG es una corriente parcial de la descarga del reactor de hidrogenación.
- 40 9. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en dos o varios reactores de hidrogenación conectados unos detrás de otros.

Fig. 1

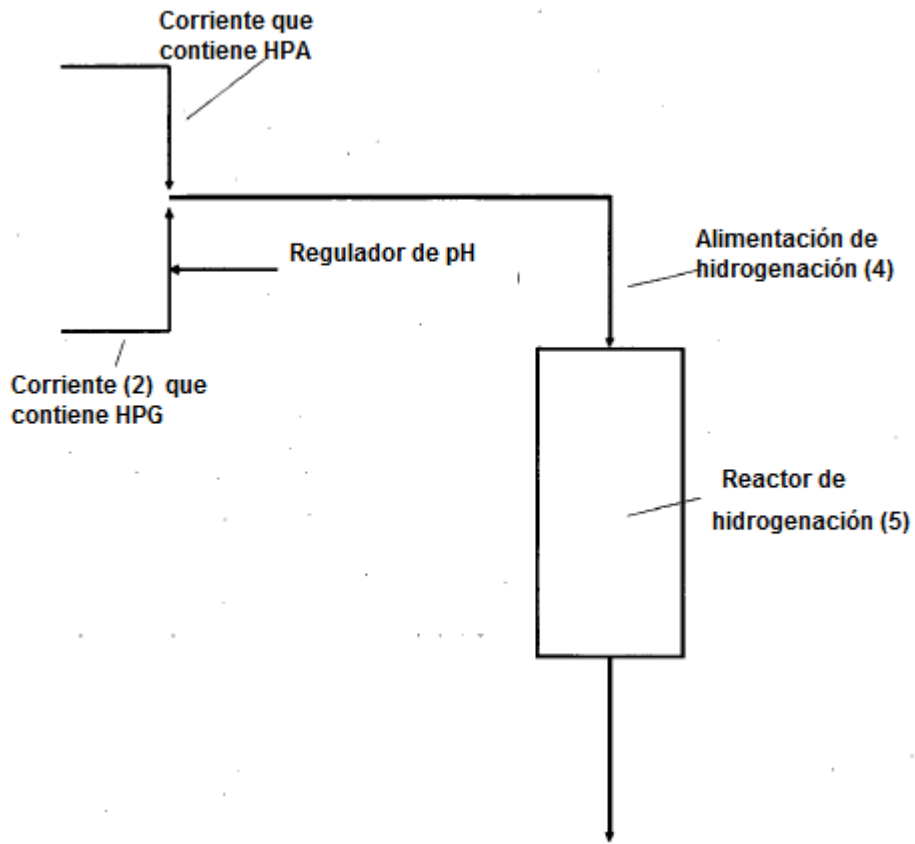


Fig. 2

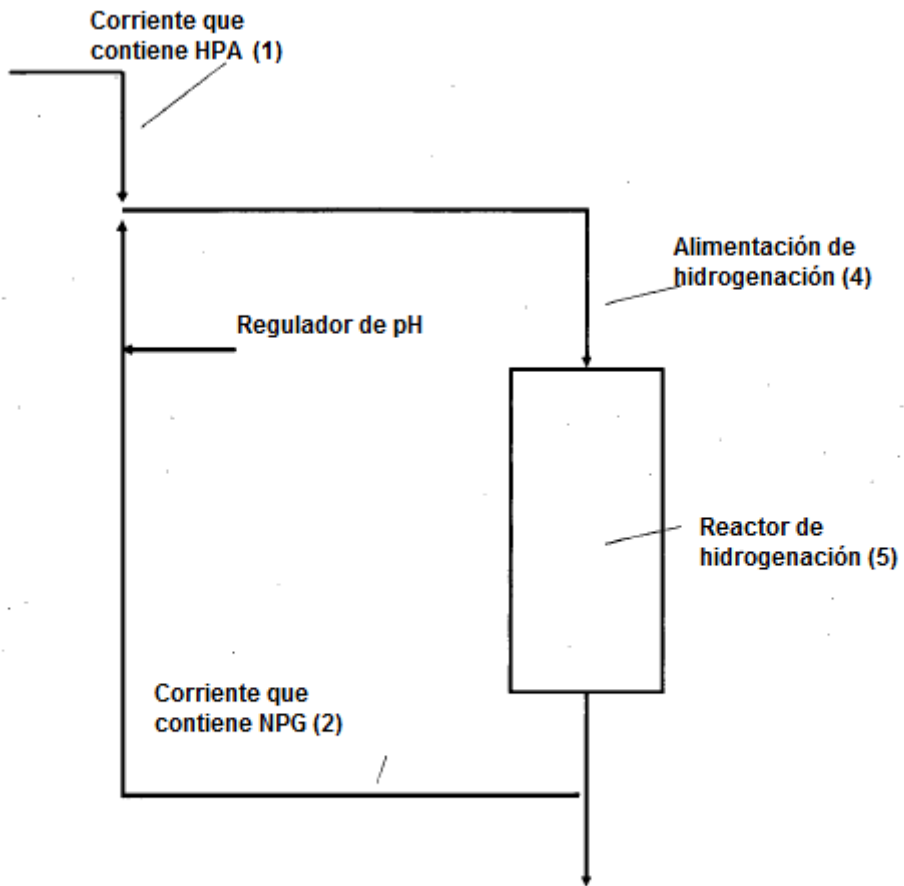


Fig. 3.

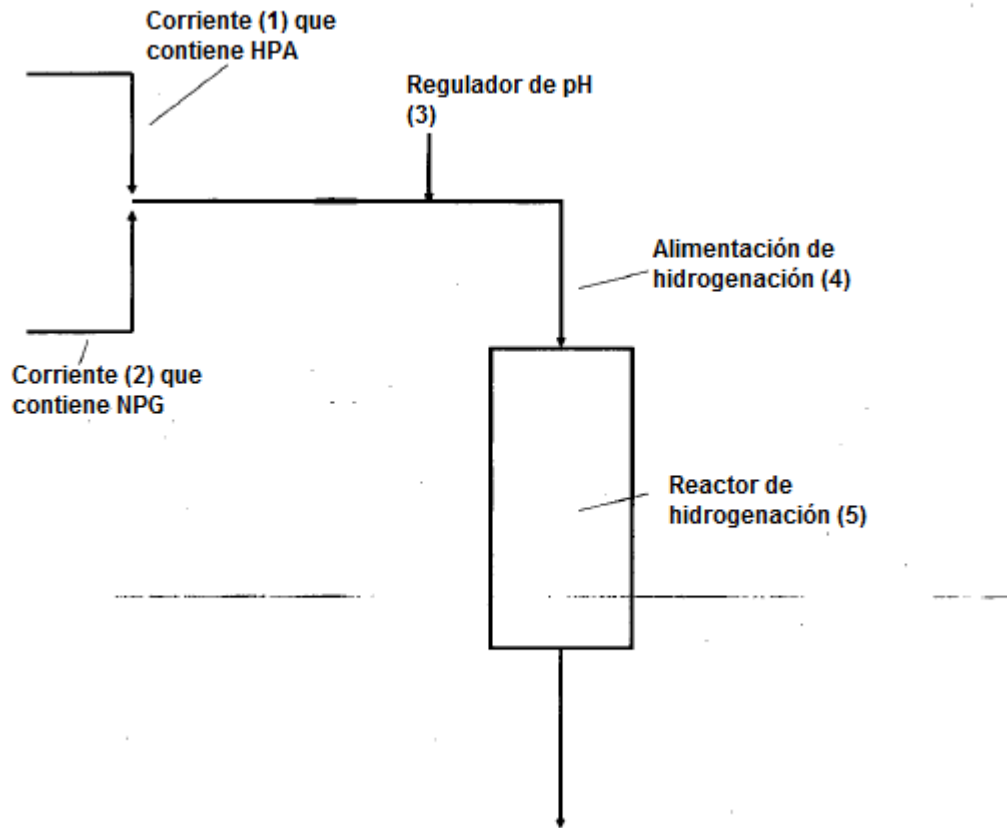


Fig. 4

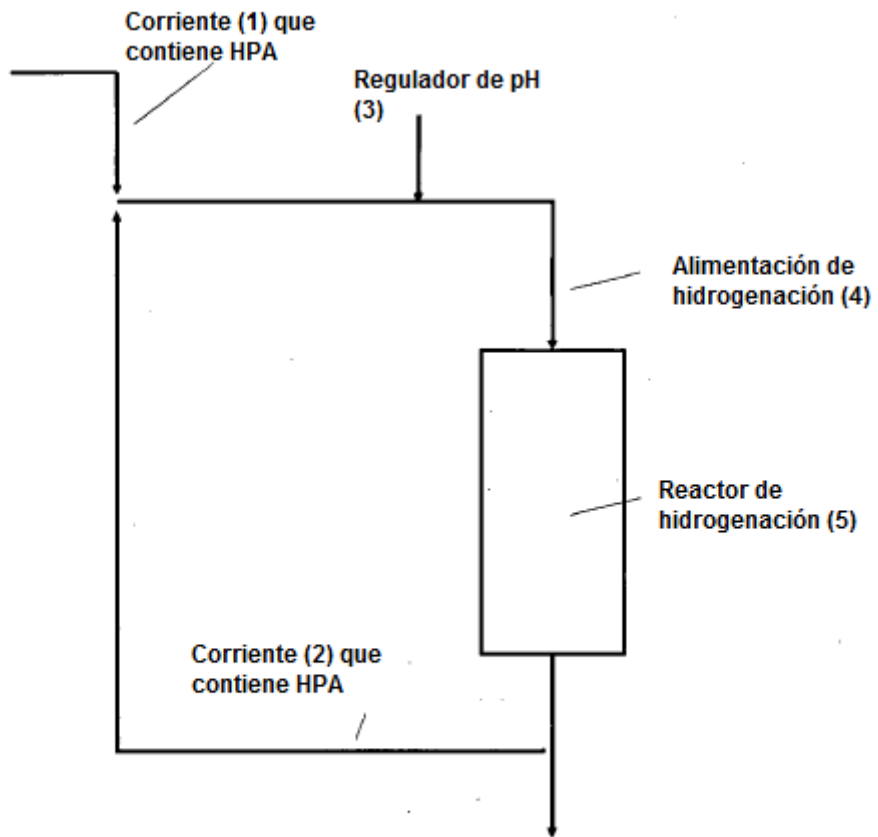


Fig. 5

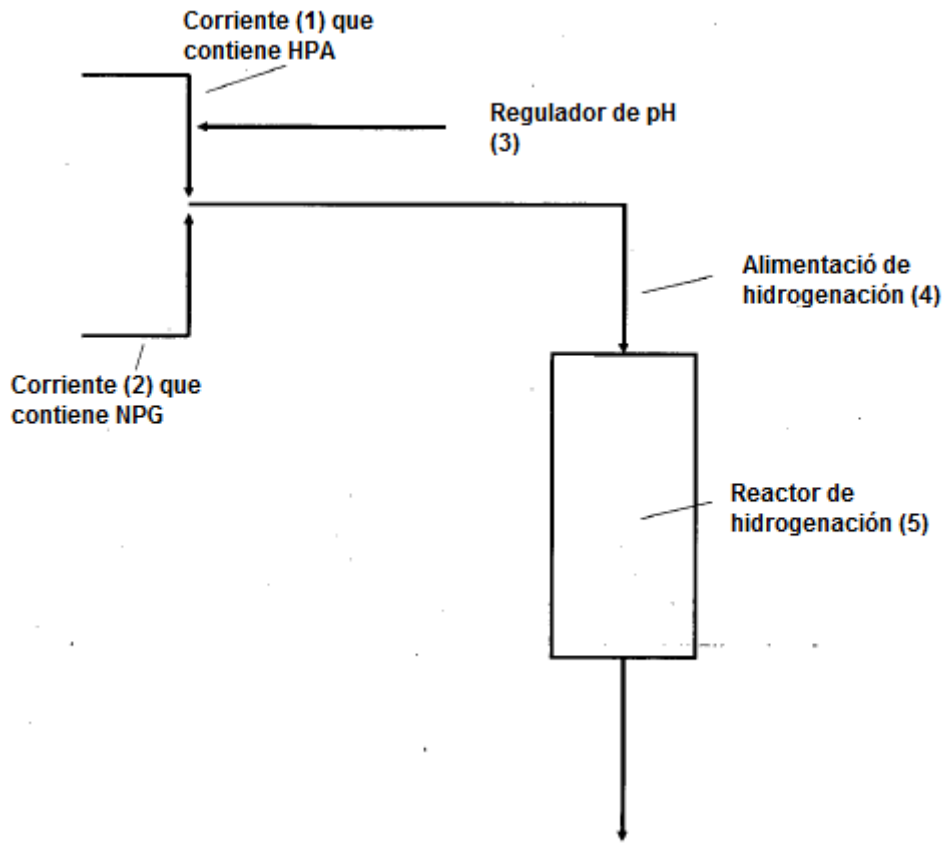


Fig. 6

