

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 418**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/141** (2006.01)

**C07C 45/75** (2006.01)

**C07C 45/82** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2010 E 10700515 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2385933**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polimetiloles**

30 Prioridad:

**12.01.2009 EP 09150373**

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

**15.09.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 494 418 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polimetiloles

5 La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de componentes de una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición que se produce en la destilación de descargas de hidrogenación procedentes de la fabricación de polimetiloles.

Los polimetiloles, tales como por ejemplo neopentilglicol ("NPG") y trimetilolpropano ("TMP"), se usan en el sector de los plásticos para la fabricación de barnices, recubrimientos, poliuretanos y poliésteres.

10 A escala técnica se fabrican polimetiloles principalmente según el procedimiento de Cannizzaro. Para fabricar trimetilolpropano según este procedimiento, se hace reaccionar n-butiraldehído con un exceso de formaldehído en presencia de una base inorgánica. A este respecto, se genera simultáneamente un equivalente de un formiato inorgánico como producto acoplado. La separación de la sal de trimetilolpropano es complicada y precisa gastos adicionales. Además, la sal inorgánica, en caso de que deba aprovecharse, debe procesarse y purificarse. La producción del producto acoplado representa, por lo demás, una pérdida de las cantidades usadas estequiométricamente de lejía de sodio y formaldehído. Adicionalmente, los rendimientos en esta reacción inorgánica de Cannizzaro con respecto al n-butiraldehído son poco satisfactorios, ya que con el transcurso de la  
15 reacción se forman componentes de alto punto de ebullición, que no pueden usarse de nuevo.

Problemas similares a los que se exponen para el trimetilolpropano existen en la fabricación de otros polimetiloles tales como trimetiloletano (a partir de n-propanal y formaldehído) o trimetilolbutano (a partir de n-pentanal y formaldehído) o neopentilglicol (a partir de isobutiraldehído y formaldehído).

20 Para evitar estas desventajas, se ha conocido por el documento WO 98/28253 un procedimiento en varias etapas para la fabricación de polimetiloles, en el que se condensan aldehídos con 2 a 24 átomos de carbono en una primera etapa (reacción aldólica) con formaldehído usando aminas terciarias como catalizador, en primer lugar, dando los metilolalcanales correspondientes y, a continuación, en otra etapa (hidrogenación), se hidrogenan dando los polimetiloles correspondientes. Este procedimiento de varias etapas se denomina habitualmente procedimiento de  
25 hidrogenación. Este procedimiento proporciona una cantidad reducida de productos acoplados.

Después de la primera etapa del procedimiento de hidrogenación se separan aldehídos sin reaccionar y una parte de la base de amina, en general, por destilación, de los metilolalcanales formados y se reciclan.

En el residuo de fondo de destilación permanecen, además de los metilolalcanales formados, agua, los aductos de ácido fórmico y las aminas terciarias usadas (formiato de amino) y el mismo ácido fórmico.

30 Generalmente, el polimetilolalcanal se obtiene según este procedimiento como solución acuosa a del 20 al 70 % en peso.

La solución que contiene polimetilolalcanal se hidrogena en una segunda etapa para transformar los polimetilolalcanales en los polimetiloles correspondientes, tales como TMP o NPG.

35 La descarga de reacción procedente de la hidrogenación es habitualmente una mezcla acuosa de polimetilol, que contiene polimetilol, amina terciaria, agua y componentes secundarios orgánicos, tales como, por ejemplo, un aducto de amina terciaria y ácido fórmico (formiato de amina).

La mezcla acuosa de polimetilol se purifica habitualmente, por lo tanto, separando los compuestos de bajo punto de ebullición del compuesto de polimetilol por destilación.

40 En la separación por destilación de los compuestos de bajo punto de ebullición se produce en el condensador como producto de cabeza una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición. Por ejemplo, la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición puede contener amina terciaria, aldehído sin reaccionar y agua. En particular, la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición contiene alcoholes, que se han producido mediante la hidrogenación de alcanales usados en el procedimiento, tales como iso-butanol a partir de isobutiraldehído o n-butanol a partir de n-butiraldehído, así como metanol a partir de formaldehído.

45 La recirculación de una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de este tipo a la primera etapa del procedimiento de hidrogenación (reacción aldólica) no es ventajoso, ya que la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición contiene metanol y el alcohol correspondiente del aldehído sin reaccionar (en el procedimiento NPG, iso-butanol), que proporciona un efecto negativo en la reacción aldólica. Un contenido más elevado de metanol da como resultado, por ejemplo, productos secundarios, tales como neopentilglicolmetiléter y/o metilacetales mediante  
50 la reacción de aldehídos sin reaccionar, tales como isobutiraldehído y formaldehído o metilolalcanos con metanol. Otros productos secundarios son, por ejemplo, 3,3-dimetoxi-2,2-dimetilpropanol, que se produce en la fabricación de trimetilolpropano o neopentilglicol.

La formación de los productos secundarios mencionados tiene como consecuencia una reducción del rendimiento con respecto al aldehído usado como educto.

El metanol provoca en la reacción aldólica no solo una reducción del rendimiento mediante reacciones secundarias, sino que también se separa solo de un modo complicado de los otros componentes, ya que el metanol y los aldehídos usados presentan un punto de ebullición similar. Si, no obstante, se quieren recircular los aldehídos de partida sin reaccionar a la reacción aldólica, esto significa que también debe separarse una cantidad significativa de los aldehídos junto con metanol, para poder recircular aldehído con una cantidad lo más reducida posible de metanol al procedimiento. Si no, se provocaría un aumento de la concentración de metanol en la reacción aldólica, lo que tendría como consecuencia el aumento de la formación de productos secundarios descrita anteriormente.

De forma similar, la presencia de iso-butanol en la reacción aldólica tiene como consecuencia una disminución del rendimiento, ya que es volátil en vapor de agua y solo puede separarse por destilación difícilmente del aldehído usado como educto.

El uso de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición mediante separación por destilación no es trivial, ya que los puntos de ebullición de las sustancias contenidas en la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición se encuentran muy próximos entre sí y estas sustancias forman parcialmente azeótropos.

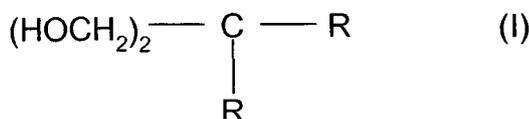
La desventaja es, en particular, la presencia de iso-butanol en la fabricación de NPG, ya que el iso-butanol forma con agua un heteroazeótropo de bajo punto de ebullición con lagunas de miscibilidad.

Además, el dióxido de carbono disuelto en la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que se genera en la etapa de hidrogenación mediante la hidrogenación del formaldehído, y el ácido fórmico presente, que no está presente libre sino como sales con la amina, también están presentes en la solución acuosa. Con la presencia de sales se dificulta adicionalmente la destilación.

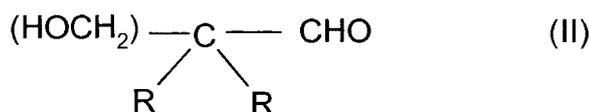
En el marco de la presente invención se ha hallado ahora que mismamente mediante una destilación en varias etapas de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d) se dificulta una separación en componentes aprovechables porque los aldehídos sin reaccionar presentes en la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición reducen la volatilidad de la amina terciaria, en particular de TMA, de modo que una separación de la amina terciaria de los otros componentes orgánicos solo se logra de forma insuficiente o está asociada a unas pérdidas de rendimiento altas.

Un objetivo de la presente invención era desarrollar un procedimiento de purificación de una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición producida en la fabricación de polimetanol que posibilite aprovechar las sustancias presentes en esta mezcla. En particular debería recuperarse la amina terciaria usada como catalizador básico para poder recircularla a la reacción aldólica. A este respecto, la amina terciaria reciclada debería estar ampliamente exenta de metanol, de modo que no dé como resultado un aumento o un enriquecimiento de la concentración de metanol en la reacción aldólica, lo que tendría como consecuencia un aumento en la formación de productos secundarios. En particular, también debería lograrse una separación casi total de las aminas terciarias usadas, con lo que se deberían minimizar las pérdidas de rendimiento. Además, un objetivo era mantener el coste técnico en aparatos para la destilación lo más reducido posible, para poder poner a disposición un procedimiento de procesamiento económico.

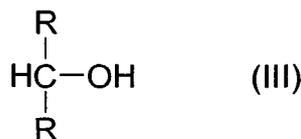
El objetivo de la presente invención se logra mediante un procedimiento para la recuperación de componentes de una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que se obtiene mediante la destilación de descargas de hidrogenación procedentes de la fabricación de polimetiloles, mediante destilación en varias etapas de la descarga de bajo punto de ebullición, que contiene amina, agua, metanol, polimetilol de la fórmula (I)



metilolalcanal de la fórmula (II)



alcohol de la fórmula (III),



y un alcanal con un grupo metileno en la posición  $\alpha$  respecto al grupo carbonilo,

y en la que R, en cada caso independientemente uno de otro, significa otro grupo metilol o un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C o un grupo arilo o aralquilo con 6 a 22 átomos de C,

- 5 en el que en una primera etapa de destilación se realiza la separación en una fracción, de alto punto de ebullición, predominantemente rica en agua,

y en una fracción orgánica acuosa de bajo peso de ebullición que contiene amina terciaria,

y en la segunda etapa de destilación, la fracción orgánica acuosa de la primera etapa de destilación se separa en una fracción que contiene predominantemente amina y otra fracción empobrecida en amina,

- 10 caracterizado porque la amina terciaria es trimetilamina o trietilamina y la temperatura del fondo en la segunda etapa de destilación es 110 °C y superior.

La mezcla de reacción usada en el procedimiento según la invención se obtiene preferentemente en una reacción en varias etapas, en la que en la etapa a) se condensan alcanales en una reacción aldólica con formaldehído en presencia de aminas terciarias como catalizador para dar metilolalcanales de la fórmula (II) y, a continuación, en la etapa b) la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se separa por destilación en un residuo de fondo, que contiene predominantemente compuestos de la fórmula (II), y una corriente de cabeza, que contiene compuestos de bajo punto de ebullición y en la etapa c) la descarga de residuo de destilación de la etapa b) se hidrogena y, a continuación, en una etapa d) la descarga de la etapa c) se destila, separándose la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d).

- 20 En la primera etapa del procedimiento a) (reacción aldólica) se hacen reaccionar alcanales en una reacción aldólica con formaldehído en presencia de aminas terciarias como catalizador.

El formaldehído se usa generalmente como solución de formaldehído en el procedimiento. El formaldehído disponible técnicamente se comercializa habitualmente en solución acuosa en concentraciones del 30, el 37 y el 49 % en peso. También es posible, no obstante, usar soluciones de formaldehído de hasta el 60 % en el procedimiento.

- 25 El formaldehído técnico contiene generalmente ácido fórmico en función de su fabricación. Los productos de degradación del ácido fórmico pueden reducir el tiempo de exposición del catalizador de hidrogenación en la etapa de hidrogenación posterior, lo que puede tener como consecuencia una disminución en el rendimiento de polimetiloles. En una forma de realización particular se usa formaldehído que presenta un contenido en ácido fórmico de 150 ppm o inferior. Un formaldehído de este tipo, como se describe en la solicitud PCT/EP2008/052240, se puede obtener mediante tratamiento de formaldehído o una solución acuosa de formaldehído con intercambiador de iones básico.

- 30 En la reacción aldólica (etapa a)) pueden usarse alcanales con un grupo metileno en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo.

- 35 Así, pueden usarse preferentemente alcanales alifáticos con 2 a 24 átomos de C como materiales de partida, que pueden ser de cadena lineal o ramificados o pueden contener también grupos alicíclicos.

- También pueden usarse alcanales aralifáticos como materiales de partida que contienen un grupo metilo en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo. En general se usan aralquilalcanales con 8 a 24 átomos de C, preferentemente con 8 a 12 átomos de C, como materiales de partida, por ejemplo fenilacetaldehído. De modo particularmente preferente se usan alcanales alifáticos con 2 a 12 átomos de C, por ejemplo 3-etil-, 3-n-propil-, 3-isopropil-, 3-n-butil-, 3-isobutil-, 3-sec-butil-, 3-terc-butil-butanal, así como -n-pentanales, -n-hexanales, -n-heptanales correspondientes; 4-etil-, 4-n-propil-, 4-isopropil-, 4-n-butil-, 4-isobutil-, 4-sec-butil-, 4-terc-butil-pentanales, -n-hexanales, -n-heptanales; 5-etil-, 5-n-propil-, 5-isopropil-, 5-n-butil-, 5-isobutil-, 5-sec-butil-, 5-terc-butil-n-hexanales, -n-heptanales; 3-metilhexanal, 3-metilheptanal; 4-metilpentanal, 4-metilheptanal, 5-metilhexanal, 5-metilheptanal; 3,3,5-trimetil-n-pentil-, 3,3-dietilpentil-, 4,4-dietilpentil-, 3,3-dimetil-n-butil-, 3,3-dimetil-n-pentil-, 5,5-dimetilheptil-, 3,3-dimetilheptil-, 3,3,4-trimetilpentil-, 3,4-dimetilheptil-, 3,5-dimetilheptil-, 4,4-dimetilheptil-, 3,3-dietilhexil-, 4,4-dimetilhexil-, 4,5-dimetilhexil-, 3,4-dimetilhexil-, 3,5-dimetilhexil-, 3,3-dimetilhexil-, 3,4-dietilhexil-, 3-metil-4-etilpentil-, 3-metil-4-etilhexil-, 3,3,4-trimetilpentil-, 3,4,4-trimetilpentil-, 3,3,4-trimetilhexil-, 3,4,4-trimetilhexil-, 3,3,4,4-tetrametilpentilaldehído; en particular n-alcanales C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>.

Además del uso particularmente preferente de isobutiraldehído, que se usa para la fabricación de neopentilglicol, pueden usarse preferentemente, además, n-butiraldehído para la fabricación de trimetilolpropano, acetaldehído para la fabricación de pentaeritritol, propionaldehído para la fabricación de trimetiloletano y n-pentanal para la fabricación de trimetilolbutano como compuestos de partida.

- 5 El isobutiraldehído se usa, generalmente, en forma pura (CG FI % > 99 %) en el procedimiento. El isobutiraldehído disponible comercialmente se ofrece habitualmente con purezas del 99,5 % (sin agua) con un contenido de n-butiraldehído inferior al 0,1 %, siendo la proporción de agua, generalmente, de hasta el 2,5 %. Un contenido alto de isobutiraldehído es, generalmente, ventajoso, ya que el n-butiraldehído da como resultado un incremento en la formación de TMP, que debe separarse del NPG. Además, pueden formarse otros productos secundarios, tales como isobutanol o ácido isobutírico, que la mayor parte de las veces deben separarse después de la hidrogenación como alcoholes de bajo punto de ebullición. Pero también se puede usar isobutiraldehído con un contenido inferior al 99,5 %, por ejemplo con un contenido del 95 al 98 %.

Como aminas terciarias se usan trimetilamina ("TMA") o trietilamina ("TEA"). De modo particularmente preferente se usa trimetilamina ("TMA") como amina terciaria en la reacción.

- 15 La reacción aldólica puede llevarse a cabo con o sin adición de disolventes o solubilizantes orgánicos. La adición de disolventes o solubilizantes puede considerarse ventajosa en particular si se usan alcanales de cadena larga como materiales de partida. Usando disolventes que forman mezclas azeotrópicas de bajo punto de ebullición adecuadas con los compuestos de bajo punto de ebullición en las destilación individuales del procedimiento según la invención, puede reducirse, dado el caso, el consumo de energía en estas destilaciones y/o facilitarse la separación por destilación de los compuestos de bajo punto de ebullición de los compuestos con alto punto de ebullición. Como disolventes son adecuados, por ejemplo, éteres cíclicos y acíclicos, tales como THF, dioxano, metil-terc-butiléter, o alcoholes, tales como metanol, etanol o 2-etilhexanol.

- 25 En la reacción aldólica, la relación en moles de cada uno de los alcanales añadidos nuevos con respecto a la cantidad añadida de formaldehído se encuentra, de forma adecuada, entre 1:1 y 1:5, siendo preferentemente de 1:1 a 1:3.

La cantidad de catalizadores de amina terciaria añadidos a la reacción aldólica es, con respecto al alcanal añadido, generalmente, de 0,001 a 0,2, preferentemente de 0,01 a 0,07 equivalentes, es decir, la amina se usa habitualmente en cantidades catalíticas.

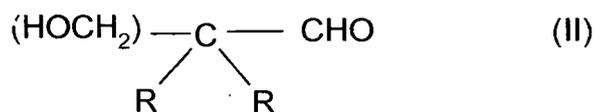
- 30 La reacción aldólica se lleva a cabo, en general, a una temperatura de 5 a 100 °C, preferentemente de 15 a 80 °C y el tiempo de residencia en función de la temperatura se ajusta, en general, de 0,25 a 12 horas.

Las realizaciones de la reacción descritas para la reacción aldólica pueden llevarse a cabo a una presión de, en general, 100 a 3000 kPa, preferentemente de 100 a 1500 kPa, de modo particularmente preferente de 100 a 5000 kPa, de forma adecuada por debajo de la presión parcial del sistema de reacción en cuestión.

- 35 La reacción aldólica puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua. La reacción aldólica puede llevarse a cabo en un reactor de tanque con agitación o en un tubo de reacción. Preferentemente la reacción aldólica se lleva a cabo en un reactor de tanque con agitación operado en continuo o una cascada de tanques con agitación operada en continuo. Para ajustar el tiempo de permanencia puede reciclarse una parte de la descarga de reacción a un tanque con agitación del reactor de tanque con agitación correspondiente.

- 40 La descarga de la reacción aldólica contiene habitualmente compuestos de partida sin reaccionar, tales como formaldehído, alcanales, así como el catalizador de amina terciaria usado y, dado el caso, agua.

Además, la descarga de la reacción aldólica contiene un metilolalcanal de la fórmula (II),



- 45 en la que R en cada caso independientemente una de otra significa otro grupo metilol o un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C o un grupo arilo o aralquilo con 6 a 22 átomos de C. Ejemplos de metilolalcanales son hidroxipivalinaldehído, que se forma si se usa isobutiraldehído como educto, o dimetilolbutanol, que se forma si se usa n-butiraldehído como educto.

Habitualmente, la descarga contiene también impurezas y productos secundarios de la reacción aldólica, tales como ácido fórmico, que pueden producirse mediante la reacción de Cannizzaro o de Tischtschenko a partir de formaldehído, y sales de formiato de los catalizadores de amina usados, tales como formiato de trimetilamonio.

La descarga de la reacción aldólica, a continuación, habitualmente, se separa por destilación (etapa b). A este respecto, la descarga de la reacción aldólica se alimenta a un dispositivo de destilación, habitualmente una columna, en el que se separa en componentes volátiles y poco volátiles.

5 A este respecto, las condiciones de destilación se eligen generalmente de modo que se forme una fracción de compuestos de bajo punto de ebullición, en la que como componentes esenciales están contenidos alcanal sin reaccionar y, dado el caso, agua, formaldehído y metanol.

Esta denominada fracción de compuestos de bajo punto de ebullición puede reciclarse a la primera etapa del procedimiento de hidrogenación, la reacción aldólica, o puede alimentarse a otra etapa de procesamiento.

10 Después de la separación de la fracción de compuestos de bajo punto de ebullición, permanece en el procesamiento por destilación que se aborda un producto de fondo que, esencialmente, está constituido por metilolalcanal (II), por ejemplo hidroxipivalinaldehído, agua, ácido fórmico, así como formiato de amina.

15 Si se usa TMA como amina terciaria, las condiciones de destilación se eligen de modo que la TMA esté contenida también parcialmente en la fracción de compuestos de bajo punto de ebullición y esté presente una parte reducida en el producto de fondo. Si se usa TEA, las condiciones de destilación se eligen de modo que la TEA se enriquezca en el producto de fondo.

20 La separación por destilación debería realizarse preferentemente a presión moderada, para no degradar mediante la temperatura aumentada los metilolalcanales (II). Por ejemplo, puede transformarse hidroxipivalinaldehído en éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico. Por otro parte, la presión no debería ser demasiado baja, para condensar aún en la cabeza los compuestos de bajo punto de ebullición alcanal, tal como isobutiraldehído, y dado el caso base de amina, por ejemplo trimetilamina.

La destilación no debería tener lugar, por lo tanto, tampoco a una presión demasiado reducida, ya que generalmente por debajo de aproximadamente 60 °C la solubilidad del alcanal (II), tal como el hidroxipivalinaldehído (HPA), en la solución acuosa decrece a aproximadamente el 3 % en peso, en función del contenido de alcanal y metanol.

25 Además, la separación de la descarga de la reacción aldólica debería realizarse de modo que la cantidad de metanol en la corriente de compuestos de bajo punto de ebullición se mantenga lo más reducida posible, para que la concentración de metanol en la reacción aldólica no aumente. El metanol es arrastrado, generalmente, por la solución de formaldehído acuosa, que contiene según las condiciones de fabricación aproximadamente del 0,5 al 3 % en peso de metanol.

30 El punto de ebullición del metanol es, generalmente, inferior al del alcanal sin reaccionar, de modo que el metanol se enriquece en la cabeza de la columna y se produce un aumento de la concentración de metanol en el procedimiento.

Para mantener la concentración de metanol reducida pueden tomarse distintas medidas.

Por una parte es ventajoso usar formaldehído con una concentración baja de metanol como educto en la reacción aldólica.

35 Además, es posible evacuar metanol junto con alcanal sin reaccionar del procedimiento, lo que tiene como consecuencia una pérdida de alcanal.

En una forma de realización preferente, la destilación se lleva a cabo, no obstante, en condiciones específicas, de modo que se retenga suficientemente el metanol en el fondo de la columna. Esta forma de realización preferente de la separación por destilación de la descarga de la reacción aldólica se describe en la solicitud PCT/EP2008/052240.

40 En esta forma de realización, la separación por destilación en una fracción de compuestos de bajo punto de ebullición y el producto de fondo se lleva a cabo, en general, a una temperatura de 50 a 200 °C, preferentemente de 90 a 160 °C y a una presión de, en general, 0,01 kPa a 1000 kPa, preferentemente de 50 a 500 kPa, en particular a presión atmosférica, en una columna de destilación.

La columna de destilación se opera habitualmente a una presión de cabeza en el intervalo de 50 a 150 kPa.

45 En la zona de la cabeza se prevé preferentemente una condensación en dos etapas, en la que los vapores se llevan en primer lugar a un condensador parcial que opera a una temperatura en el intervalo de 50 a 80 °C, cuyo condensado se recicla 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 conectado posteriormente que opera a una temperatura en el intervalo de -40 a +30 °C, cuyo condensado se evacua al menos parcialmente.

50 Preferentemente, el condensado del condensador parcial se recicla en más del 70 % en peso, de modo particularmente preferente totalmente, a la columna de destilación. A este respecto, el condensado se recicla preferentemente a la cabeza de la columna.

## ES 2 494 418 T3

El condensado del condensador conectado posteriormente se evacua preferentemente en al menos el 70 % en peso.

5 El condensador parcial se opera a una temperatura en el intervalo de 50 a 80 °C, preferentemente de 55 a 60 °C. El condensador conectado posteriormente se opera a una temperatura en el intervalo de -40 a +30 °C, preferentemente de -10 a +10 °C. La presión de la cabeza es de modo particularmente preferente de 100 a 120 kPa.

10 El fondo de la columna de destilación está asociado preferentemente con un evaporador con un tiempo de permanencia corto, que se opera a una temperatura en el intervalo de 90 a 130 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 105 °C. A este respecto el evaporador, de modo particularmente preferente, es un evaporador molecular por gravedad, también pueden usarse un evaporador de película barrida o un evaporador de vía corta. Es esencial a este respecto que se logre un tiempo de permanencia corto y, con ello, una carga térmica reducida. Puede suministrarse calor al evaporador de un modo adecuado, por ejemplo con vapor a 400 kPa.

15 Preferentemente la columna de destilación presenta componentes para aumentar el rendimiento de la separación. A este respecto, la descarga de la reacción de aldolización se alimenta preferentemente a una región espacial entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  de los platos teóricos de la columna de destilación, de modo particularmente a una región espacial entre  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}$  de los platos teóricos de la columna de destilación. Preferentemente, la alimentación puede realizarse algo por encima de la mitad de los platos teóricos (relación 3:4).

20 Los componentes para la destilación pueden estar presentes, por ejemplo, como una empaquetadura ordenada, por ejemplo como una empaquetadura de chapa tal como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede estar presente también una empaquetadura con superficies específicas reducidas o aumentadas o puede usarse una empaquetadura de material tejido o una empaquetadura con otra geometría tal como Mellapak 252 Y. Si se usan estos componentes para la destilación, son una ventaja la pérdida de presión reducida y la retención líquida específica reducida en comparación con platos de válvulas.

25 En el condensador parcial se obtiene como condensado predominantemente agua, que preferentemente se alimenta a la columna totalmente como retorno. En la fabricación de NPG puede obtenerse, por ejemplo, una mezcla como condensado que contiene aproximadamente el 10 % en peso de isobutiraldehído, aproximadamente el 5 % en peso de base de amina tal como trimetilamina, aproximadamente el 1 % en peso de hidroxipivalinaldehído y aproximadamente el 5 % en peso de metanol, cuando se usa isobutiraldehído como educto. En este caso, los vapores residuales contienen la cantidad predominante de isobutiraldehído y base de amina tal como trietilamina. Estos se condensan en el condensador conectado posteriormente, en lo posible, totalmente. Como medio de refrigeración puede usarse a este respecto agua lo más fría posible (por ejemplo, a aproximadamente 5 °C) o una mezcla de refrigeración (por ejemplo, glicol-agua a, por ejemplo, -20 °C). Preferentemente se evacua del fondo del evaporador una mezcla enriquecida con metilalcanal (II), por ejemplo hidroxipivalinaldehído o dimetilolbutanal. También es posible una evacuación desde la circulación.

35 El producto de fondo, poco volátil, de la separación por destilación de la descarga de la reacción aldólica puede enfriarse para evitar la carga térmica antes del procesamiento posterior en un refrigerador con una temperatura de refrigeración en el intervalo de 50 a 80 °C, de modo particularmente de 55 a 60 °C.

La descarga de fondo obtenida en la etapa b) puede hidrogenarse a continuación en la etapa c).

40 La descarga de fondo de la etapa b) del procedimiento de hidrogenación contiene metilalcanal de la fórmula general (II) y se hidrogena en la etapa c) del procedimiento de hidrogenación para dar los polimetiloles correspondientes ("hidrogenación").

En la hidrogenación se usan preferentemente catalizadores que contienen al menos un metal de los grupos 8 a 12 del sistema periódico de los elementos tales como Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, preferentemente Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt, de modo particularmente preferente Cu, preferentemente sobre un material de soporte.

45 Como material de soporte se usa preferentemente un material de soporte de óxidos de titanio, de circonio, de hafnio, de silicio y/o de aluminio.

50 La fabricación de los catalizadores que pueden usarse puede realizarse según procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la fabricación de catalizadores en soporte de este tipo. Preferentemente, pueden usarse también catalizadores en soporte que presenten cobre sobre un material de soporte que contenga óxido de aluminio o dióxido de titanio en ausencia o en presencia de uno o varios de los elementos magnesio, bario, cinc o cromo. Los catalizadores de este tipo y su fabricación se conocen por el documento WO 99/44974.

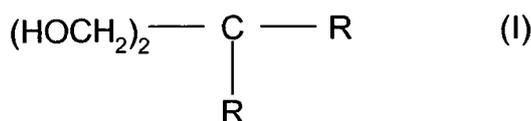
Además son adecuados catalizadores en soporte que contengan cobre, tal como se describen, por ejemplo, en el documento WO 95/32171 y los catalizadores divulgados en los documentos EPA 44 444 y DE 19 57 591 para la hidrogenación.

La hidrogenación puede llevarse a cabo en modo discontinuo o en modo continuo, por ejemplo en un tubo de reactor relleno con una carga de catalizador, en el que la solución de reacción se conduce sobre la carga de catalizador, por ejemplo en un modo suelto o en forma de sedimentación, tal como se describe en los documentos DE-A 19 41 633 o DE-A 20 40 501. Puede ser ventajoso reciclar una corriente parcial de la descarga de la reacción, dado el caso con enfriamiento, y conducirla de nuevo sobre el lecho del catalizador. También puede ser ventajoso llevar a cabo la hidrogenación en varios reactores conectados en serie, por ejemplo en 2 a 4 reactores, llevándose a cabo en los reactores individuales antes del último reactor la reacción de hidrogenación solo hasta una reacción parcial, por ejemplo, del 50 al 98 % y completándose la hidrogenación solo en el último reactor. A este respecto puede ser adecuado enfriar la descarga de hidrogenación procedente del reactor anterior antes de su entrada en el reactor siguiente, por ejemplo mediante un dispositivo de refrigeración o mediante la introducción de gases fríos, tales como hidrógeno o nitrógeno o la introducción de una corriente parcial de solución de reacción fría.

La temperatura de hidrogenación se encuentra, en general, entre 50 y 180 °C, preferentemente entre 90 y 140 °C. Como presión de hidrogenación se aplican, en general, de 1000 a 25000 kPa, preferentemente de 2000 a 12000 kPa.

La alimentación de hidrogenación se mezcla generalmente antes de su introducción en el reactor de hidrogenación con amina terciaria hasta que la descarga de la hidrogenación presente un valor del pH de 7 a 9. También es posible alimentar la alimentación de hidrogenación y la amina terciaria al reactor por separado y mezclarlas allí. Como aminas terciarias pueden usarse las aminas terciarias mencionadas anteriormente, en particular TMA

La descarga de reacción de la hidrogenación (etapa c)) es habitualmente una mezcla acuosa de polimetilol que contiene un polimetilol de la fórmula (I),



en la que R, en cada caso independientemente uno de otro, significa otro grupo metilol o un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C o un grupo arilo o aralquilo con 6 a 22 átomos de C, una amina terciaria, agua, así como el aducto de amina terciaria y ácido fórmico (formiato de amina).

La mezcla acuosa de polimetilol presenta preferentemente la composición siguiente:

del 20 al 97 % en peso de polimetilol (I),

del 0 al 10 % en peso de metanol,

del 0 al 5 % en peso de amina terciaria,

del 0 al 5 % en peso de compuestos secundarios orgánicos,

del 0,01 al 5 % del aducto de amina terciaria y ácido fórmico (formiato de amina),

siendo el resto agua.

De modo particularmente preferente, la mezcla acuosa de polimetilol tiene la composición siguiente:

del 50 al 80 % en peso de polimetilol (I),

del 0,1 al 5 % en peso de metanol,

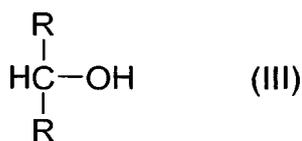
del 0,01 al 5 % en peso de amina terciaria,

del 0 al 5 % en peso de compuestos secundarios orgánicos,

del 0,01 al 5 % del aducto de amina terciaria y ácido fórmico (formiato de amina),

siendo el resto agua.

Como compuesto secundario orgánico puede estar contenida, por ejemplo, la forma hidrogenada del alcanal usado, es decir un alcohol de la fórmula (III)



en la que R, en cada caso independientemente una de otro, tiene el significado mencionado anteriormente.

5 La mezcla acuosa de polimetilol se purifica preferentemente, separando los compuestos de bajo punto de ebullición del compuesto de polimetilol. La separación de los compuestos de bajo punto de ebullición de la mezcla acuosa de polimetilol se realiza de modo particularmente preferente mediante destilación (etapa d)).

La destilación se lleva a cabo, preferentemente, de modo que los compuestos de bajo punto de ebullición, tales como agua, alcohol de la fórmula (II), metanol y amina terciaria se separen al vacío en la cabeza.

10 Habitualmente reacciona una parte del formiato de amina durante la destilación en el fondo de la columna o en la parte de salida de la columna con compuestos de polimetilol con formación de aminas libres y de los formiatos de los compuestos de polimetilol. A este respecto se forma preferentemente el monoéster de ácido fórmico y del compuesto de polimetilol, que en el marco de la presente solicitud se denomina formiato de polimetilol.

Las aminas liberadas mediante la reacción de transesterificación se separan generalmente en la destilación junto con los otros compuestos de bajo punto de ebullición en la cabeza de la columna.

15 La destilación debería regularse, por lo tanto, de modo que la concentración del formiato de polimetilol formado en la descarga del fondo se mantenga lo más reducida posible y que el producto objetivo, el polimetilol, sea lo más puro posible. Esto se realiza preferentemente de modo que en la destilación se elija una temperatura del fondo superior a la temperatura de evaporación del formiato de polimetilol, de modo que los formiatos de polimetilol se transformen totalmente o prácticamente totalmente, mediante evaporación, en su fase gaseosa.

20 La mejora del rendimiento y de la calidad del producto producida por estas medidas se deben realmente a que el formiato de polimetilol habitualmente tiene un punto de ebullición superior al de otros compuestos con punto de ebullición bajo y el formiato de polimetilol, generalmente, por lo tanto, se condensa en la parte de refuerzo de la columna en la relación de retorno correspondiente. Los formiatos de polimetilol condensados en la parte de refuerzo pueden hidrolizarse con agua con regeneración de ácido fórmico y del compuesto de polimetilol. El ácido fórmico se separa habitualmente en la cabeza de la columna, mientras que se puede descargar del fondo de la columna, generalmente, el compuesto de polimetilol.

25

En una forma de realización preferente, por lo tanto, la destilación se lleva a cabo del modo siguiente:

El condensador se opera generalmente a una temperatura en la que la mayor parte de los compuestos de bajo punto de ebullición se condensa a la presión de cabeza correspondiente. En general, la temperatura de operación del condensador se encuentra en el intervalo de 0 a 80 °C, preferentemente de 20 a 50 °C.

30 Como medio de refrigeración puede usarse, a este respecto, preferentemente agua lo más fría posible (por ejemplo aproximadamente a 5 °C) o una mezcla de refrigeración (por ejemplo, glicol-agua, por ejemplo a -20 °C). La presión de la cabeza es de modo particularmente preferente de 0,1 a 90 kPa, de modo particularmente preferente de 1 a 50 kPa.

35 El vacío se produce habitualmente a escala técnica por medio de un generador de chorros de vapor. En el fondo de la columna se ajusta preferentemente una temperatura superior a la temperatura de evaporación del formiato de polimetilol, de modo que el formiato de polimetilol se transforma totalmente o prácticamente totalmente en su fase gaseosa. De modo particularmente preferente se ajusta una temperatura que se encuentra del 5 % al 50 % por encima de la temperatura de ebullición del formiato de polimetilol y de modo muy particularmente que se encuentra del 10 % al 20 % por encima de la temperatura de ebullición del formiato de polimetilol.

40 Por ejemplo, en la fabricación de NPG usando TMA como amina terciaria y una presión de cabeza de columna de 175 hPa, se ajusta preferentemente una temperatura de fondo de columna de 150 a 170 °C, de modo particularmente preferente de 160 a 165 °C.

El retorno a la cabeza de columna se ajusta generalmente de modo que la mayor parte de la cantidad del formiato de polimetilol se retenga en la columna.

45 Preferentemente se retiene en la columna de destilación el condensado producido en el condensador en más del 20 % en peso, preferentemente más del 30 % en peso. A este respecto, el condensado se recicla preferentemente a la cabeza de la columna.

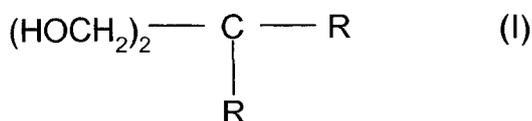
La energía necesaria para la evaporación se suministra habitualmente mediante un evaporador en el fondo de la columna.

A este respecto, el evaporador es habitualmente un evaporador de circulación natural o uno de circulación forzada. Pueden usarse también, no obstante, evaporadores de tiempo de residencia corto, evaporadores moleculares por gravedad, evaporadores de tubo helicoidal, evaporadores de película barrida o un evaporador de vía corta. Puede suministrarse calor al evaporador de un modo adecuado, por ejemplo con vapor a 1600 kPa o aceite portador de calor. Preferentemente la columna de destilación presenta componentes para aumentar el rendimiento de la separación. Los componentes para la destilación pueden estar presentes, por ejemplo, como una empaquetadura ordenada, por ejemplo como una empaquetadura de chapa tal como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede estar presente también una empaquetadura con superficies específicas reducidas o aumentadas o puede usarse una empaquetadura de material tejido o una empaquetadura con otra geometría tal como Mellapak 252 Y. Si se usan estos componentes para la destilación son una ventaja la pérdida de presión reducida y la retención líquida específica reducida en comparación con platos de válvulas. Los componentes pueden estar presentes en uno o varios subconjuntos.

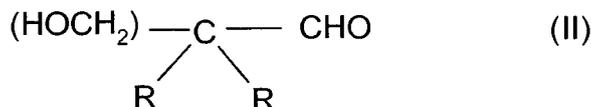
- 15 La descarga de la hidrogenación se alimenta preferentemente a una región espacial entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  de los platos teóricos de la columna de destilación, de modo particularmente a una región espacial entre  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}$  de los platos teóricos de la columna de destilación. Preferentemente, la alimentación puede realizarse algo por encima de la mitad de los platos teóricos (relación 3:4).

El número de platos teóricos se encuentra en general en el intervalo de 5 a 30, preferentemente de 10 a 20.

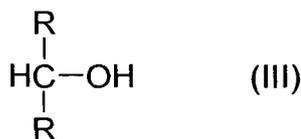
- 20 En el condensador se produce como condensado una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que se alimentan a la columna tal como se ha descrito anteriormente, predominantemente como retorno. Por ejemplo, la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición puede contener amina terciaria, metilolalcanal de la fórmula (II), aldehído sin reaccionar, agua, así como alcoholes de la fórmula (III), tales como iso-butanol a partir de isobutiraldehído o n-butanol a partir de n-butiraldehído, así como metanol a partir de formaldehído.
- 25 Según la invención, la recuperación de componentes de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que se obtiene mediante la destilación de descargas de hidrogenación procedentes de la fabricación de polimetiloles, mediante destilación en varias etapas de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que contiene amina, agua, metanol, polimetilol de la fórmula (I),



- 30 metilolalcanal de la fórmula (II)



alcohol de la fórmula (III),



y un alcanal con un grupo metileno en la posición  $\alpha$  respecto al grupo carbonilo,

- 35 y en la que R, en cada caso independientemente uno de otro, significa otro grupo metilol o un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C o un grupo arilo o aralquilo con 6 a 22 átomos de C,

en el que en una primera etapa de destilación se realiza la separación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición en una fracción predominantemente rica en agua de alto punto de ebullición,

y en una fracción orgánica acuosa de bajo peso de ebullición que contiene amina terciaria,

y en la segunda etapa de destilación, la fracción orgánica acuosa de la primera etapa de destilación se separa en una fracción que contiene predominantemente amina y otra fracción empobrecida en amina,

caracterizado porque la amina terciaria es trimetilamina o trietilamina y la temperatura del fondo en la segunda etapa de destilación es 110 °C y superior.

5 La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición que se usa en el procedimiento según la invención contiene preferentemente:

del 1 al 30 % en peso de metanol,

del 0,01 al 1 % en peso de aldehído sin reaccionar (alcanal con un grupo metileno en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo),

10 del 0,1 al 5 % en peso de alcohol (III),

del 0,1 al 5 % en peso de amina terciaria,

del 0,01 al 5 % en peso de metilolalcanal (II),

del 0 al 5 % en peso de compuestos secundarios orgánicos,

siendo el resto agua.

15 De modo particularmente preferente la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición contiene

del 1 al 20 % en peso de metanol,

del 0,01 al 1 % en peso de aldehído sin reaccionar (alcanal con un grupo metileno en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo),

del 0,5 al 5 % en peso de alcohol (III),

20 del 0,5 al 5 % en peso de amina terciaria,

del 0,01 al 1 % en peso de metilolalcanal (II),

del 0 al 5 % en peso de compuestos secundarios orgánicos,

siendo el resto agua.

25 Una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de este tipo se obtiene preferentemente mediante reacción en varias etapas de alcanales con formaldehído.

Preferentemente, la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición se obtiene según el procedimiento de hidrogenación.

30 No obstante, también es posible llevar a cabo el procedimiento según la invención mediante destilación de una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición con una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición que se obtuvo mediante la reacción de Canizzaro orgánica.

35 Tal como se ha descrito anteriormente, se obtiene una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de este tipo en una reacción de hidrogenación de varias etapas, en la que en la etapa a) se condensan alcanales con formaldehído en presencia de aminas terciarias como catalizador para dar metilolalcanales de la fórmula (II) y, a continuación, en la etapa b) la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se separa por destilación en un residuo de fondo, que contiene predominantemente compuestos de la fórmula (II), y una corriente de cabeza, que contiene compuestos de bajo punto de ebullición y en la etapa c) la descarga del fondo de la etapa b) se hidrogena y, a continuación, en una etapa d), la descarga de la etapa c) se destila, separándose la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d).

40 En una forma de realización preferente, a la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, antes de su alimentación a la primera etapa de destilación, se añade una base.

Los ejemplos de bases usadas son hidróxidos alcalinos, tales como LiOH, NaOH o KOH. Preferentemente se usa NaOH, de modo particularmente preferente una solución acuosa al 25 % de NaOH.

45 La concentración de la base dosificada se encuentra, en general, en el intervalo del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 1 % en peso, de modo particularmente preferente en el intervalo del 0,2 al 0,4 % en peso.

Mediante la adición de base se disocia el aducto de formiato (aducto de amina terciaria y ácido fórmico) presente en la corriente de condensado generalmente dando amina libre y formiato de sodio. Con estas medidas puede aumentarse adicionalmente el rendimiento de amina terciaria recuperada.

5 La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición se alimenta a una destilación de varias etapas según la invención.

La configuración de la destilación en varias etapas depende, en general, del punto de ebullición de la amina terciaria usada.

La trimetilamina presenta con aproximadamente 3 °C a presión atmosférica un punto de ebullición que es inferior al punto de ebullición del metanol (65 °C).

10 Si se usa TMA como amina terciaria, se realiza la destilación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, en general, en tres etapas.

15 En la primera etapa de destilación ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición") se realiza, en general, una separación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición en una fracción acuosa-orgánica que se recoge en la cabeza de la columna y una fracción predominantemente rica en agua que se descarga del fondo de la columna.

La descarga acuosa del fondo de la columna, que contiene, en general, formiato alcalino, que se ha formado mediante adición de hidróxidos alcalinos, se alimenta generalmente a un tratamiento biológico de aguas residuales.

20 La fracción orgánica acuosa que contiene metilolalcanal de la fórmula (II), alcohol de la fórmula (III), amina terciaria, metanol, aldehído sin reaccionar y el resto agua, se separa generalmente en una segunda etapa de destilación ("destilación de TMA"), por destilación, en una fracción que contiene predominantemente amina ("fracción de TMA"), que puede recogerse en la cabeza de la columna, y una fracción orgánica acuosa (empobrecida en amina), que contiene metanol, agua y alcohol de la fórmula (III). Según la invención, la "destilación de TMA" se lleva a cabo de modo que la temperatura del fondo durante la destilación sea de 110 °C y superior.

25 La amina producida en la cabeza de la columna en la segunda etapa de destilación contiene preferentemente menos del 2 % en peso, de modo particularmente preferente menos del 1 % en peso, de productos secundarios, tales como metanol. La TMA obtenida de este modo puede reciclarse al procedimiento, por ejemplo a la primera etapa del procedimiento de hidrogenación (etapa a), reacción aldólica) y, por lo tanto, se usa como catalizador básico en la reacción aldólica.

30 La fracción orgánica acuosa del fondo de la segunda etapa de destilación ("destilación de TMA") se separa generalmente en una tercera etapa de destilación ("destilación de MeOH") en una fase metalónica que puede recogerse en la cabeza de la columna, y una fracción orgánica acuosa que se descarga del fondo de la columna.

La fase metalónica contiene predominantemente metanol y preferentemente menos del 2 % en peso, de modo particularmente preferente menos del 1 % en peso de otros componentes secundarios.

35 La fase orgánica acuosa descargada del fondo de la columna, generalmente, se enfría en un intercambiador de calor a aproximadamente 20 a 50 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, y se reúne en un separador de fases. En el separador de fases se realiza habitualmente una separación en una fase orgánica, que contiene predominantemente alcohol de la fórmula (III), y puede contener proporciones reducidas de metanol, agua y otros componentes orgánicos. La solución acuosa separada en el separador de fases se alimenta generalmente al tratamiento biológico de aguas residuales o se recicla a la primera etapa de destilación. La fase orgánica separada en el separador de  
40 fases se evacua también, en general, y generalmente se alimenta a una combustión.

La "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" se realiza preferentemente en las condiciones siguientes:

Preferentemente se recicla a la columna de destilación el condensado producido en el condensador en más del 10 % en peso, de modo particularmente preferente en más del 50 % en peso. A este respecto, el condensado se recicla preferentemente a la cabeza de la columna.

45 El condensador se opera a una temperatura en el intervalo de 5 a 40 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, en particular a 30 °C.

La presión de cabeza se encuentra preferentemente en el intervalo de 80 a 120 kPa, de modo particularmente preferente de 90 a 110 kPa y de modo particularmente preferente de 102 a 108 kPa.

50 Como medio de refrigeración puede usarse, a este respecto, agua lo más fría posible (por ejemplo, a aproximadamente 5 °C) o una mezcla de refrigeración (por ejemplo, glicol-agua a, por ejemplo, -20 °C).

El vacío se produce habitualmente a escala técnica por medio de un generador de chorros de vapor o una bomba de chorro de agua disponible comercialmente.

## ES 2 494 418 T3

- La temperatura del fondo de la columna se encuentra en el intervalo de la temperatura de ebullición del agua a la presión correspondiente. Puede encontrarse un poco por debajo pero también un poco por encima de la temperatura de ebullición del agua. Preferentemente, la temperatura del fondo de la columna es del 80 al 110 % de la temperatura de ebullición del agua, de modo particularmente preferente del 90 al 108 % y de modo muy particularmente preferente del 95 al 105 %.
- 5 Por ejemplo, puede ajustarse a una presión de cabeza de 105 kPa, ventajosamente, una temperatura del fondo de columna de 105 °C.
- La energía necesaria para la evaporación se suministra habitualmente mediante un evaporador en el fondo de la columna.
- 10 A este respecto, el evaporador es preferentemente un evaporador de circulación natural o uno de circulación forzada. Pueden usarse también, no obstante, evaporadores con tiempo de residencia corto, evaporadores moleculares por gravedad, evaporadores de tubo helicoidal, evaporadores de película barrida o un evaporador de vía corta.
- Preferentemente la columna de destilación presenta componentes para aumentar el rendimiento de la separación.
- 15 Los componentes para la destilación pueden estar presentes, por ejemplo, como una empaquetadura ordenada, por ejemplo como una empaquetadura de chapa tal como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede estar presente también una empaquetadura con superficies específicas reducidas o aumentadas o puede usarse una empaquetadura de material tejido o una empaquetadura con otra geometría tal como Mellapak 252 Y. También puede incorporarse un plato de válvulas. Los componentes pueden estar subdivididos en uno o varios subconjuntos.
- 20 La corriente de condensado de la destilación de la alimentación de hidrogenación se alimenta preferentemente a una región espacial entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  de los platos teóricos de la columna de destilación, de modo particularmente a una región espacial entre  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}$  de los platos teóricos de la columna de destilación, preferentemente a  $\frac{2}{3}$  de los platos teóricos. Se subdivide por ejemplo la empaquetadura de la columna en tres subconjuntos, de modo que puede realizarse la alimentación preferentemente por encima del 2º subconjunto.
- 25 El número de platos teóricos se encuentra en general en el intervalo de 5 a 30, preferentemente de 10 a 20.
- Preferentemente, se evacua una descarga del fondo del evaporador que contiene predominantemente agua, así como, dado el caso, formiato alcalino, que se forma mediante adición de hidróxidos alcalinos. La descarga del fondo de la "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" se alimenta, en general, a un tratamiento biológico de aguas residuales.
- 30 En el condensador se produce habitualmente un condensado, que contiene agua, metanol, aldehído sin reaccionar, TMA y alcohol de la fórmula (III), que se alimenta como producto de cabeza de la "destilación de TMA".
- La "destilación de TMA" se realiza preferentemente en las condiciones siguientes:
- Preferentemente se recicla a la columna de destilación el condensado producido en el condensador en más del 30 % en peso, de modo particularmente preferente en más del 50 % en peso. A este respecto, el condensado se recicla preferentemente a la cabeza de la columna.
- 35 El condensador se opera a una temperatura en el intervalo de 20 a 40 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, en particular a 30 °C.
- Como medio de refrigeración puede usarse a este respecto agua lo más fría posible (por ejemplo, a aproximadamente 5 °C) o una mezcla de refrigeración (por ejemplo, glicol-agua a, por ejemplo, -20 °C).
- 40 La presión de cabeza se encuentra preferentemente en el intervalo de 300 a 1000 kPa, de modo particularmente preferente de 400 a 800 kPa y de modo particularmente preferente a 600 kPa absolutos, o a 500 kPa de sobrepresión.
- La temperatura del fondo de la columna es según la invención de 110 °C y superior.
- Preferentemente, la temperatura del fondo de columna es de 110 a 160 °C, de modo particularmente preferente de 110 a 145 °C y de modo muy particularmente preferente de 130 a 145 °C. Por ejemplo puede ajustarse a una presión de cabeza de 600 kPa ventajosamente una temperatura del fondo de columna de 140 °C.
- 45 La energía necesaria para la evaporación se suministra habitualmente mediante un evaporador en el fondo de la columna.
- A este respecto, el evaporador es preferentemente un evaporador de circulación natural o uno de circulación forzada. Pueden usarse también, no obstante, evaporadores con tiempo de residencia corto, evaporadores
- 50

moleculares por gravedad, evaporadores de tubo helicoidal, evaporadores de película barrida o un evaporador de vía corta.

La "destilación de TMA" se lleva a cabo preferentemente en una columna de platos.

5 Las columnas de platos se usan para una pluralizada de procesos de intercambio de sustancias entre líquidos y gases. A este respecto, se conduce un líquido de arriba a abajo con una fase gaseosa en contracorriente. El gas que fluye a través de aberturas al plato de la columna se almacena en el líquido, de modo que tiene lugar un intercambio de material intenso. El líquido se conduce de nuevo al plato de la columna dispuesto en cada caso por debajo bien mediante dispositivos de derivación especiales, en particular cubas de platos (en el caso de platos de corriente transversal) o mediante aberturas en los platos de la columna (platos Dualflow). Ejemplos de distintos tipos de platos son platos de tamiz, platos de flujo dual, platos de campana o platos de válvulas. Preferentemente, se ha demostrado que son eficaces los platos en la reacción del aldehído, ya que estos disponen de una retención de líquido alta.

El número de platos teóricos se encuentra en general en el intervalo de 10 a 100, preferentemente de 20 a 90, de modo particularmente preferente de 30 a 40.

15 En una forma de realización muy particularmente preferente, el número de platos se elige de modo que el tiempo de permanencia en la columna sea de 5 minutos y superior, preferentemente de 7 minutos y superior y de modo particularmente preferente de 10 y superior.

Preferentemente, el tiempo de permanencia se encuentra en el intervalo de 5 a 45 minutos, preferentemente en el intervalo de 7 a 30 minutos y de modo particularmente preferente en el intervalo de 8 a 20 minutos.

20 El tiempo de permanencia en la columna se calcula según la divulgación dividiendo el volumen de retención del líquido del componente con acción separadora entre el fondo y la introducción de la alimentación ( $V_{\text{retención}}$ ) por la suma de corriente volumétrica de retorno y de alimentación de la columna (tiempo de permanencia =  $V_{\text{retención}}/(\text{corriente de alimentación} + \text{corriente de retorno})$ ). Cuando, por ejemplo, los componentes con acción separadora son platos, tal como es el caso en la forma de realización preferente descrita anteriormente, el volumen de retención del líquido de los compuestos con acción separadora entre el fondo y la entrada de la alimentación es habitualmente el volumen de líquido en los platos correspondientes.

En el marco de la presente invención, el volumen  $V_{\text{retención}}$  también puede comprender el volumen del fondo de la columna ( $V_{\text{fondo}}$ ) y/o el volumen de un reactor de templado conectado previamente  $V_{\text{reactor de templado}}$ , cuando la temperatura del líquido en este volumen es de 110 °C y superior. En el marco de la presente invención se ha hallado que es posible otra mejora de la separación de la amina terciaria cuando el tiempo de permanencia a altas temperaturas es lo suficientemente largo. Esto se debe realmente a que los aldehídos sin reaccionar en la reacción aldólica reducen la volatilidad de la amina terciaria y, por lo tanto, complican la separación. Una explicación posible para la separación mejorada es que a la temperatura según la invención de 110 °C y superior los aldehídos reaccionan dando productos secundarios de alto punto de ebullición, que no impiden ya más la separación de la amina terciaria. Por lo tanto, en vez de aumentar el tiempo de permanencia en las partes calientes de la columna, por ejemplo mediante el aumento del volumen de líquido de los componentes con acción separadora (volumen más elevado por plato o aumento del número de platos), el tiempo de permanencia se prolonga también conectando previamente a la columna de destilación un reactor de templado o aumentando el fondo de la columna.

En otra forma de realización particularmente preferente, el tiempo de permanencia es, por lo tanto, a temperaturas de 110 °C y superiores en la segunda etapa de destilación, de preferentemente 5 minutos y más prolongado y de modo particularmente preferente de 10 minutos y más prolongado. Preferentemente, el tiempo de permanencia se encuentra a temperaturas de 110 °C y superiores en la segunda etapa de destilación en el intervalo de 5 a 45 minutos, preferentemente en el intervalo de 7 a 30 minutos y de modo particularmente preferente en el intervalo de 10 a 20 minutos. En esta forma de realización preferente, el tiempo de permanencia está definido como el volumen de líquido de la segunda columna, que presenta una temperatura de 110 °C y superior ( $V_{\text{líquido}}$ ), dividido por la suma de la corriente volumétrica de retorno y de alimentación de la columna (tiempo de permanencia =  $V_{\text{líquido}}/(\text{corriente de alimentación} + \text{corriente de retorno})$ ), siendo el volumen de líquido de la segunda columna ( $V_{\text{líquido}}$ ) la suma de  $V_{\text{retención}}$ ,  $V_{\text{reactor de templado}}$  y  $V_{\text{fondo}}$  ( $V_{\text{líquido}} = V_{\text{retención}} + V_{\text{reactor de templado}} + V_{\text{fondo}}$ ). En esta forma de realización particularmente preferente se comprenden según la definición solo los volúmenes de líquido que presentan una temperatura de 110 °C o superior. Los volúmenes de líquido que presentan una temperatura inferior a 110 °C, no se consideran para el cálculo del tiempo de permanencia en esta forma de realización particularmente preferente.

La descarga de la "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" se alimenta preferentemente a una región espacial entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  de los platos prácticos de la columna de destilación, de modo particularmente a una región espacial entre  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}$ , preferentemente entre  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{2}{3}$ , de los platos prácticos de la columna de destilación, preferentemente a  $\frac{2}{3}$  de los platos prácticos. Preferentemente, en una columna con 60 platos prácticos se realiza la alimentación preferentemente por encima del plato 35 contando desde abajo.

En una forma de realización alternativa, la columna de destilación presenta componentes para aumentar el rendimiento de la separación.

- Los componentes para la destilación pueden estar presentes, por ejemplo, como una empaquetadura ordenada, por ejemplo como una empaquetadura de chapa tal como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede estar presente también una empaquetadura con superficies específicas reducidas o aumentadas o puede usarse una empaquetadura de material tejido o una empaquetadura con otra geometría tal como Mellapak 252 Y. Los componentes pueden estar subdividirse en uno o varios subconjuntos.
- 5
- En el condensador se produce habitualmente un condensado que contiene predominantemente TMA, preferentemente con menos del 2 % en peso, de modo particularmente con menos del 1 % en peso, de productos secundarios, tales como metanol. La TMA obtenida de este modo puede reciclarse a la fabricación de polimetilol, por ejemplo a la primera etapa del procedimiento de hidrogenación (etapa a), reacción aldólica).
- 10
- Preferentemente, se evacua una descarga orgánica acuosa del fondo del evaporador que contiene metilolalcanal de la fórmula (II), alcohol de la fórmula (III), metanol, trazas de aldehído y agua. La descarga del fondo se conduce generalmente a la "destilación de MeOH".
- La "destilación de MeOH" se realiza preferentemente en las condiciones siguientes:
- 15
- Preferentemente se recicla a la columna de destilación el condensado producido en el condensador en más del 30 % en peso, de modo particularmente preferente en más del 50 % en peso. A este respecto, el condensado se recicla preferentemente a la cabeza de la columna.
- El condensador se opera a una temperatura en el intervalo de 20 a 40 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, en particular a 30 °C.
- 20
- Como medio de refrigeración puede usarse a este respecto agua lo más fría posible (por ejemplo, a aproximadamente 5 °C) o una mezcla de refrigeración (por ejemplo, glicol-agua a, por ejemplo, -20 °C).
- La presión de cabeza se encuentra preferentemente en el intervalo de 80 a 120 kPa, de modo particularmente preferente de 90 a 110 kPa y de modo particularmente preferente de 102 a 108 kPa.
- El vacío se produce habitualmente a escala técnica por medio de un generador de chorros de vapor o una bomba de chorro de agua disponible comercialmente.
- 25
- La temperatura del fondo de columna se ajusta generalmente de modo que el metanol se transforme al estado gaseoso. Preferentemente, la temperatura del fondo de la columna es del 100 al 300 % de la temperatura de ebullición del metanol, de modo particularmente preferente del 100 al 175 % y de modo muy particularmente preferente del 110 al 150 %.
- 30
- Por ejemplo, puede ajustarse a una presión de cabeza de 105 kPa una temperatura del fondo de la columna de 92 °C, correspondiendo la temperatura a un valor de aproximadamente el 150 % de la temperatura de ebullición del metanol a esta presión.
- La energía necesaria para la evaporación se suministra habitualmente mediante un evaporador en el fondo de la columna.
- 35
- A este respecto, el evaporador es preferentemente un evaporador de circulación natural o uno de circulación forzada. Pueden usarse también, no obstante, evaporadores con tiempo de residencia corto, evaporadores moleculares por gravedad, evaporadores de tubo helicoidal, evaporadores de película barrida o un evaporador de vía corta.
- Preferentemente la columna de destilación presenta componentes para aumentar el rendimiento de la separación.
- 40
- Los componentes para la destilación pueden estar presentes, por ejemplo, como una empaquetadura ordenada, por ejemplo como una empaquetadura de chapa tal como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede estar presente también una empaquetadura con superficies específicas reducidas o aumentadas o puede usarse una empaquetadura de material tejido o una empaquetadura con otra geometría tal como Mellapak 252 Y. Si se usan estos componentes para la destilación son una ventaja la pérdida de presión reducida y la retención líquida específica reducida en comparación con platos de válvulas.
- 45
- Los componentes pueden estar subdivididos en uno o varios subconjuntos.
- La corriente del fondo de la "destilación de TMA" se alimenta preferentemente a una región espacial entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  de los platos prácticos de la columna de destilación, de modo particularmente a una región espacial entre  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}$  de los platos prácticos de la columna de destilación, preferentemente a  $\frac{2}{3}$  de los platos prácticos. Se subdivide por ejemplo la empaquetadura de la columna en tres subconjuntos, de modo que puede realizarse la alimentación preferentemente por encima del 2º subconjunto.
- 50
- El número de platos prácticos se encuentra en general en el intervalo de 5 a 50, preferentemente de 20 a 30.

En el condensador se produce habitualmente un condensado (fase metanólica). La fase metanólica contiene predominantemente metanol y preferentemente menos del 2 % en peso, de modo particularmente preferente menos del 0,15 % en peso de otros componentes secundarios. La fase metanólica obtenida de este modo puede usarse como material de partida o disolvente en síntesis orgánica.

- 5 Preferentemente, se evacua una fase orgánica acuosa del fondo del evaporador, que contiene predominantemente alcohol de la fórmula (III), y puede contener proporciones reducidas de metanol, agua y otros componentes orgánicos.

10 La fase orgánica acuosa descargada del fondo de la columna, generalmente, se enfría en un intercambiador de calor a aproximadamente 20 a 50 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, y se reúne en un separador de fases. En el separador de fases se realiza habitualmente una separación en una fase orgánica y una fase acuosa.

La solución acuosa separada en el separador de fases se alimenta generalmente al tratamiento de aguas de desecho biológico o se recicla a la "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición".

La fase orgánica separada en el separador de fases se evacua también, en general, y generalmente se alimenta a una combustión.

- 15 En una forma de realización particular, se llevan a cabo la "destilación de TMA" y la "destilación de MeOH) en una única etapa conjuntamente en una columna con tabique de separación.

20 En una columna con tabique de separación se dispone habitualmente un tabique de separación en la dirección longitudinal de la columna con formación de una zona de columna conjunta superior, una zona de columna conjunta inferior, una parte de alimentación con una parte de refuerzo y una parte de salida y una parte de recogida con parte de refuerzo y parte de salida. El diseño de una columna con tabique de separación típica se describe, por ejemplo, en el documento EP 0122 367.

La columna con tabique de separación se diseña preferentemente como columna de platos. El número de platos prácticos es generalmente de entre 20 y 100, preferentemente de entre 30 y 80 y preferentemente de entre 50 y 70.

- 25 La lámina de separación discurre habitualmente por encima del primer cuarto de platos prácticos hasta por encima del tercer cuarto de platos prácticos. Para un número de platos prácticos de 60 la lámina de separación discurre, por ejemplo, preferentemente desde el plato 15 al 45.

El producto de cabeza de la "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" se introduce en el lado de alimentación de la columna con tabique de separación, preferentemente en una zona entre 1/3 y 2/3 del número total de platos prácticos, preferentemente a la altura de la mitad de los platos prácticos.

- 30 La destilación se lleva a cabo, preferentemente, a presión aumentada, preferentemente a una presión de 100 a 1000 kPa, preferentemente de 200 a 800 kPa, de modo particularmente preferente de 300 a 700 kPa, especialmente de 500 kPa.

35 La temperatura del fondo de la columna es según la invención de 110 °C y superior. Preferentemente la temperatura del fondo de columna es de 110 a 160 °C, de modo particularmente preferente de 110 a 145 °C y de modo muy particularmente preferente de 120 a 140 °C. Por ejemplo puede ajustarse a una presión de cabeza de 500 kPa ventajosamente una temperatura del fondo de la columna de 130 °C.

La energía necesaria para la evaporación se suministra habitualmente mediante un evaporador en el residuo de fondo de la columna.

- 40 A este respecto, el evaporador es preferentemente un evaporador de circulación natural o uno de circulación forzada. Pueden usarse también, no obstante, evaporadores con tiempo de residencia corto, evaporadores moleculares por gravedad, evaporadores de tubo helicoidal, evaporadores de película barrida o un evaporador de vía corta.

El condensador se opera a una temperatura en el intervalo de 20 a 40 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, en particular a 30 °C.

- 45 Como medio de refrigeración puede usarse a este respecto agua lo más fría posible (por ejemplo, a aproximadamente 5 °C) o una mezcla de refrigeración (por ejemplo, glicol-agua a, por ejemplo, -20 °C).

50 Preferentemente se recicla a la columna de destilación el condensado producido en el condensador en más del 30 % en peso, de modo particularmente preferente en más del 50 % en peso, de modo especialmente preferente en más del 75 % en peso. A este respecto, el condensado reciclado se divide preferentemente en del 10 al 50 % al lado de la alimentación y del 50 al 90 % al lado de recogida.

En una forma de realización muy particularmente preferente, el tiempo de permanencia en la columna es de 5 minutos y más, preferentemente de 7 minutos y más y de modo particularmente preferente de 10 minutos y más.

Preferentemente, el tiempo de permanencia se encuentra en el intervalo de 5 a 45 minutos, preferentemente en el intervalo de 7 a 30 minutos y de modo particularmente preferente en el intervalo de 8 a 20 minutos.

5 El tiempo de permanencia en la columna con tabique de separación se calcula según la divulgación dividiendo el volumen de retención del líquido del componente con acción separadora por debajo del extremo inferior de la lámina de separación y por encima del fondo ( $V_{\text{retención}}$ ) por la suma de la corriente volumétrica de retorno y de alimentación de la columna (tiempo de permanencia =  $V_{\text{retención}} / (\text{corriente de alimentación} + \text{corriente de retorno})$ ).

10 Cuando, por ejemplo, los componentes con acción separadora son platos, tal como es el caso en la forma de realización preferente descrita anteriormente, el volumen de retención del líquido de los compuestos con acción separadora entre el fondo y la entrada de la alimentación es habitualmente el volumen de líquido en los platos correspondientes.

15 En el marco de la presente invención, el volumen  $V_{\text{retención}}$  también puede comprender el volumen del fondo de la columna ( $V_{\text{fondo}}$ ) y/o el volumen de un reactor de templado conectado previamente  $V_{\text{reactor de templado}}$ , cuando la temperatura del líquido en este volumen es de 110 °C y superior. En el marco de la presente invención se ha hallado que es posible otra mejora de la separación de la amina terciaria cuando el tiempo de permanencia a altas temperaturas es lo suficientemente largo. Esto se debe realmente a que los aldehídos sin reaccionar en la reacción aldólica reducen la volatilidad de la amina terciaria y, por lo tanto, complican la separación. Una explicación posible para la separación mejorada es que a la temperatura según la invención de 110 °C y superior los aldehídos reaccionan dando productos secundarios de alto punto de ebullición, que no impiden ya más la separación de la amina terciaria. Por lo tanto, en vez de un aumento del tiempo de permanencia en las partes calientes de la columna, por ejemplo mediante el aumento del volumen de líquido de los componentes con acción separadora (mayor volumen de plato o aumento del número de platos), el tiempo de permanencia se prolonga también conectando previamente a la columna de destilación un reactor de templado o aumentando el fondo de la columna.

25 En otra forma de realización particularmente preferente, el tiempo de permanencia es, por lo tanto, a temperaturas de 110 °C y superiores en la segunda etapa de destilación de preferentemente 5 minutos y superior y de modo particularmente preferente de 10 minutos y superior. Preferentemente, el tiempo de permanencia se encuentra a temperaturas de 110 °C y superiores en la segunda etapa de destilación en el intervalo de 5 a 45 minutos, preferentemente en el intervalo de 7 a 30 minutos y de modo particularmente preferente en el intervalo de 10 a 20 minutos. En esta forma de realización preferente, el tiempo de permanencia está definido como el volumen de líquido de la segunda columna, que presenta una temperatura de 110 °C y superior ( $V_{\text{líquido}}$ ), dividido por la suma de la corriente volumétrica de retorno y de alimentación de la columna (tiempo de permanencia =  $V_{\text{líquido}} / (\text{corriente de alimentación} + \text{corriente de retorno})$ ), siendo el volumen de líquido de la segunda columna ( $V_{\text{líquido}}$ ) la suma de  $V_{\text{retención}}$ ,  $V_{\text{reactor de templado}}$  y  $V_{\text{fondo}}$  ( $V_{\text{líquido}} = V_{\text{retención}} + V_{\text{reactor de templado}} + V_{\text{fondo}}$ ). En esta forma de realización particularmente preferente se comprenden según la definición solo los volúmenes de líquido que presentan una temperatura de 110 °C o superior. Los volúmenes de líquido que presentan una temperatura inferior a 110 °C, no se consideran para el cálculo del tiempo de permanencia en esta forma de realización particularmente preferente.

35 El condensado recogido en la cabeza de la columna contiene predominantemente TMA, preferentemente en más del 95 % en peso, de modo particularmente más del 98 % en peso de TMA. Como componente secundario puede estar presente metanol. La TMA obtenida de este modo puede reciclarse a la primera etapa del procedimiento de hidrogenación (etapa a), reacción aldólica).

40 En el lado de recogida se recoge una fracción metanólica. La fracción metanólica se recoge preferentemente en una región espacial entre 1/6 y 1/2, preferentemente entre 1/5 y 1/3, en particular entre 1/4 y 1/3 de los platos prácticos de la columna de destilación. La fracción metanólica contiene preferentemente más del 99 % en peso de metanol, de modo particularmente preferente más del 99,5 % en peso de metanol y de modo muy particularmente preferente más del 99,8 % en peso de metanol.

45 Del fondo de la columna se evacua generalmente una fase orgánica acuosa, que contiene predominantemente alcohol de la fórmula (III), y puede contener proporciones reducidas de metanol, agua y otros componentes orgánicos.

50 La fase orgánica acuosa evacuada del fondo de la columna, generalmente, se enfría en un intercambiador de calor a aproximadamente 20 a 50 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, y se reúne en un separador de fases. En el separador de fases se realiza habitualmente una separación en una fase orgánica y una fase acuosa. La solución acuosa separada en el separador de fases se alimenta generalmente al tratamiento biológico de aguas residuales o se recicla a la primera etapa de destilación ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición").

La fase orgánica separada en el separador de fases se evacua también, en general, y generalmente se alimenta a una combustión.

55 Si se usa TEA como amina terciaria, se realiza la destilación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, en general, también, en tres etapas. A presión atmosférica presenta la TEA un punto de ebullición de aproximadamente 89 °C, que se encuentra por debajo del punto de ebullición del agua (100 °C) pero por encima del punto de ebullición del metanol (aproximadamente 65 °C).

El procesamiento por destilación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición se realiza generalmente en tres etapas.

En la primera etapa de destilación ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición") se realiza en general una separación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición en una fracción acuosa-orgánica que se recoge en la cabeza de la columna y una fracción predominantemente rica en agua que se descarga del fondo de la columna.

La descarga acuosa del fondo de la columna, que contiene, en general, formiato alcalino, que se ha formado mediante adición de hidróxidos alcalinos, se alimenta generalmente a un tratamiento biológico de aguas residuales.

La fracción orgánica acuosa que contiene metilolalcanal de la fórmula (II), alcohol de la fórmula (III), TEA, metanol, aldehído sin reaccionar y agua, se separa generalmente en una segunda etapa de destilación ("destilación de TEA") por destilación en una fracción que contiene predominantemente amina ("fracción de TEA"), que contiene la mayor parte del MeOH y que puede recogerse en la cabeza de la columna, y una fracción orgánica acuosa (empobrecida en amina), que contiene predominantemente agua y alcohol de la fórmula (III), así como restos de MeOH. Según la invención, la "destilación de TEA" se lleva a cabo que la temperatura del fondo durante la destilación sea de 100 °C y superior.

La amina producida en la cabeza de la columna contiene cantidades superiores de MeOH, preferentemente la proporción de MeOH en el condensado se encuentra en el intervalo del 30 al 90 % en peso, de modo particularmente preferente en el intervalo del 40 al 85 % en peso y de modo especialmente preferente del 50 al 75 % en peso.

El producto de cabeza de la segunda etapa de destilación ("destilación de TEA") se separa generalmente en una tercera etapa de destilación ("destilación de MeOH") en una fase metalónica que puede recogerse en la cabeza de la columna, y una fracción que contiene TEA que se descarga del fondo de la columna. La fase metalónica contiene predominantemente metanol y preferentemente menos del 3 % en peso, de modo particularmente menos del 2 % en peso, de modo especialmente preferente menos del 1 % en peso de otros componentes secundarios.

La primera etapa ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición") se lleva a cabo preferentemente en las mismas condiciones que se han descrito en la "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" para el uso de TMA.

La segunda etapa ("destilación de TEA") se lleva a cabo preferentemente en las condiciones que se han descrito anteriormente en la "destilación de TMA".

En estas condiciones se produce en el condensador habitualmente un condensado que contiene predominantemente MeOH y TEA, así como restos de agua.

Habitualmente, la proporción de MeOH en el condensado se encuentra en el intervalo del 30 al 90 % en peso, de modo particularmente preferente en el intervalo del 40 al 85 % en peso y de modo especialmente preferente del 50 al 80 % en peso.

La proporción de TEA es preferentemente del 10 al 70 % en peso, de modo particularmente preferente del 15 al 60 % en peso, de modo especialmente preferente del 20 al 50 % en peso.

La proporción de agua es habitualmente inferior al 10 % en peso, particularmente inferior al 6 % en peso y de modo particularmente preferente inferior al 4 % en peso. Del fondo del evaporador se evacua una corriente que además de agua contiene generalmente alcohol de la fórmula (III). Esta corriente, preferentemente, se enfría y se separa en un separador de fases en una fase orgánica, que contienen predominantemente el alcohol de la fórmula (III) y una fase acuosa.

La corriente de destilación de la segunda etapa ("destilación de TEA") se alimenta preferentemente a una tercera etapa ("destilación de MeOH").

La "destilación de MeOH" se realiza preferentemente en las condiciones siguientes:

Preferentemente se recicla a la columna de destilación el condensado producido en el condensador en más del 30 % en peso, de modo particularmente preferente en más del 50 % en peso. A este respecto, el condensado se recicla preferentemente a la cabeza de la columna.

El condensador se opera a una temperatura en el intervalo de 20 a 40 °C, preferentemente de 25 a 35 °C, en particular a 30 °C.

Como medio de refrigeración puede usarse a este respecto agua lo más fría posible (por ejemplo, a aproximadamente 5 °C) o una mezcla de refrigeración (por ejemplo, glicol-agua a, por ejemplo, -20 °C).

La presión de cabeza se encuentra preferentemente en el intervalo de 80 a 120 kPa, de modo particularmente preferente de 90 a 110 kPa y de modo particularmente preferente de 102 a 108 kPa.

El vacío se produce habitualmente a escala técnica por medio de un generador de chorros de vapor o una bomba de chorro de agua disponible comercialmente.

- 5 La temperatura del fondo de columna se ajusta generalmente de modo que el metanol se transforme al estado gaseoso.

Preferentemente, la temperatura del fondo de la columna es del 100 al 300 % de la temperatura de ebullición del metanol, de modo particularmente preferente del 100 al 175 % y de modo muy particularmente preferente del 105 al 150 %.

- 10 Por ejemplo, puede ajustarse a una presión de cabeza de 105 kPa una temperatura del fondo de la columna de 75 °C, correspondiendo la temperatura a un valor de aproximadamente el 115 % de la temperatura de ebullición del metanol a esta presión.

La energía necesaria para la evaporación se suministra habitualmente mediante un evaporador en el fondo de la columna.

- 15 A este respecto, el evaporador es preferentemente un evaporador de circulación natural o uno de circulación forzada. Pueden usarse también, no obstante, evaporadores con tiempo de residencia corto, evaporadores moleculares por gravedad, evaporadores de tubo helicoidal, evaporadores de película barrida o un evaporador de vía corta.

Preferentemente la columna de destilación presenta componentes para aumentar el rendimiento de la separación.

- 20 Los componentes para la destilación pueden estar presentes, por ejemplo, como una empaquetadura ordenada, por ejemplo como una empaquetadura de chapa tal como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede estar presente también una empaquetadura con superficies específicas reducidas o aumentadas o puede usarse una empaquetadura de material tejido o una empaquetadura con otra geometría tal como Mellapak 252 Y. Si se usan estos componentes para la destilación son una ventaja la pérdida de presión reducida y la retención líquida específica reducida en comparación con platos de válvulas.

- 25

Los componentes pueden subdividirse en uno o varios subconjuntos.

La corriente del fondo procedente de la "destilación de TMA" se alimenta preferentemente a una región espacial entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  de los platos prácticos de la columna de destilación, de modo particularmente a una región espacial entre  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}$  de los platos prácticos de la columna de destilación, preferentemente a  $\frac{2}{3}$  de los platos prácticos. Se subdivide por ejemplo la empaquetadura de la columna en tres subconjuntos, de modo que puede realizarse la alimentación preferentemente por encima del 2º subconjunto.

- 30

El número de platos prácticos se encuentra en general en el intervalo de 5 a 50, preferentemente de 20 a 30.

- 35 En el condensador se produce habitualmente un condensado que contiene predominantemente metanol. La fase metanólica contiene predominantemente metanol y preferentemente menos del 2 % en peso, de modo particularmente preferente menos del 0,15 % en peso de otros componentes secundarios. La fase metanólica obtenida de este modo puede usarse como material de partida o disolvente en síntesis orgánica.

- 40 Preferentemente se evacua un residuo del fondo del evaporador que contiene predominantemente TEA, así como proporciones reducidas de metanol, agua y otros componentes orgánicos. El contenido en TEA en la descarga del fondo es preferentemente superior al 60 % en peso, preferentemente superior al 70 % en peso y de modo particularmente preferente superior al 80 % en peso.

- 45 La TEA evacuada del fondo de la columna, generalmente, se enfría en un intercambiador de calor a aproximadamente 10 a 50 °C, preferentemente de 15 a 25 °C, y se reúne en un separador de fases. En el separador de fases se realiza habitualmente una separación en una fase orgánica, que contiene predominantemente TEA, y una fase acuosa metanólica. La fase acuosa metanólica puede eliminarse o alimentarse a un tratamiento biológico de aguas residuales.

La fase de TEA separada en el separador de fases se recicla, en general, a la reacción aldólica.

- 50 Mediante la separación según la invención de los productos secundarios y productos generados, en particular mediante el reciclaje de la amina terciaria a la reacción aldólica, puede mejorarse adicionalmente la economía del procedimiento, ya que la mayor parte de los componentes pueden usarse en material, por ejemplo mediante la recirculación al procedimiento. La proporción de compuestos que se deben suministrar a una eliminación de residuos se reduce, de modo que los costes de la eliminación de residuos se pueden reducir con el procedimiento según la invención.

La amina terciaria recuperada en el procesamiento por destilación según la invención de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición puede reciclarse como catalizador a la fabricación de polimetilol, por ejemplo a la reacción aldólica (reacción de formaldehído con aldehídos), ya que hay presencia únicamente de una proporción reducida de alcoholes, tales como metanol o n-butanol. Precisamente, estos alcoholes son desventajosos para la recuperación, debido a que estos alcoholes pueden generar reacciones secundarias en la reacción aldólica, que reducen el rendimiento. Además, dichos alcoholes interfieren en la separación posterior de aldehídos sin reaccionar procedentes de la descarga de la reacción aldólica, ya que presentan un punto de ebullición similar y pueden formar con los aldehídos sin reaccionar azeotropos y/o hemiacetales que impiden la separación. Mediante el procedimiento según la invención se eviten ampliamente estas desventajas.

Con ello, no se produce un aumento de la concentración de metanol en la reacción aldólica.

Los otros componentes de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, tales como MeOH, también pueden obtenerse con una pureza alta, de modo que sea posible un aprovechamiento de esta sustancia, por ejemplo como material de partida o disolvente para síntesis orgánica, tal como para la fabricación de formaldehído. Además, pudo mantenerse el coste técnico en aparatos para la destilación lo más reducido posible, para poder poner a disposición un procedimiento de procesamiento económico.

La invención se explicará por medio de los ejemplos siguientes:

Fabricación de polimetilol bruto con el procedimiento de hidrogenación

Etapas a) reacción aldólica:

Se hicieron reaccionar 750 g/h de isobutiraldehído (aproximadamente > 99,5 % de recipiente de CG de IBA) con aproximadamente 700 g/h de formaldehído (aproximadamente el 49 % en peso de formaldehído, el 1,5 % en peso de metanol, siendo el resto agua) y 40 g/h de solución de trimetilamina (50 % en peso de TMA en agua) en una cascada de recipientes con agitación de dos etapas.

Etapas b) separación por destilación de la mezcla de reacción de la etapa a):

A continuación se liberó por destilación la descarga de reacción de la reacción aldólica en una columna de los compuestos de bajo punto de ebullición. La columna se equipó con una empaquetadura de material tejido de 1,5 m (500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica) en la parte de refuerzo y 4 m de empaquetadura de chapa (250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>). La descarga de la aldolización se alimentó por encima de la empaquetadura de chapa. En la cabeza de la columna se usó un condensador con agua fría (aproximadamente 10 °C) y un separador de fases conectado posteriormente. En la cabeza se alimentó el destilado en forma gaseosa al condensador. Se produjeron aproximadamente 255 g/h de condensado líquido. En el separador de fase conectado posteriormente se separó una fase acuosa de 95 g/h y se alimentó a la columna en su totalidad. Además, se alimentaron del separador de fases 135 g/h al primer recipiente con agitación de la cascada de recipientes con agitación de la reacción aldólica. Para mantener la temperatura de regulación en la columna a 85 °C se alimentaron adicionalmente a la columna 25 g/h de fase orgánica. En la trampa de refrigeración conectada posteriormente al condensador se produce 1 g/h de líquido (aproximadamente el 80 % en peso (isobutiraldehído (IBA), aproximadamente el 20 % en peso de TMA), que también se recicla.

La separación de IBA se realizó a una presión de cabeza de 100 kPa absolutos. Como evaporador se usó un evaporador molecular por gravedad. Se ajustó una temperatura de fondo en el fondo de la columna de 104 °C. La cantidad de retorno (o la cantidad de agua fría del condensador parcial) a la columna se reguló mediante la temperatura en la mitad de la empaquetadura de material tejido; se ajustó una temperatura de 85 °C.

Del fondo de la columna se retiraron por medio de una bomba aproximadamente 100 kg/h de líquido. Este se alimentó al evaporador molecular por gravedad (constituido por un tubo de acero inoxidable calentado con aceite, longitud: 2,5 m, diámetro interno: aproximadamente 21 mm, espesor de la pared: aproximadamente 2 mm). Se retiraron del fondo del evaporador molecular por gravedad aproximadamente 1,5 kg/h de producto con una concentración de aproximadamente el 0,3 % en peso de isobutiraldehído. Los vapores y el líquido en exceso se alimentaron al fondo de la columna. El producto del fondo evacuado contenía aproximadamente el 70 % en peso de HPA, aproximadamente el 1,5 % en peso de HPN, el 0,3 % en peso de esobutiraldehído (IBA), siendo el resto agua.

Etapas c) hidrogenación de la descarga de fondo de la etapa b):

El producto del fondo obtenido se sometió a continuación a una hidrogenación usando un lecho sólido. La activación del catalizador se realizó del modo siguiente:

Se activaron 150 ml de un catalizador de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tal como se describe en el documento EP 44444 en un reactor tubular a 190 °C haciendo pasar por encima una mezcla del 5 % en volumen de hidrógeno y el 95 % en volumen de nitrógeno (volumen total 50 NI/h) sin presión durante 24 horas.

La hidrogenación se realizó como sigue:

5 Como solución de partida sirvió la mezcla descrita anteriormente como alimentación de hidrogenación. A la mezcla se añadió aproximadamente el 10 % en peso con respecto a la alimentación de hidrogenación de una solución acuosa al 15 % en peso de trimetilamina. La alimentación obtenida de este modo se llevó en modo suelto a 4000 kPa de presión de H<sub>2</sub> a través del reactor calentado a 120 °C. La carga fue de 0,4 kg de HPA/(l<sub>cat</sub>·h). Una parte de la descarga de hidrogenación se añadió de nuevo a la alimentación (a modo de circuito). La relación del circuito con respecto a la alimentación era de 10:1. La medición del valor del pH de las muestras de la descarga del reactor a temperatura ambiente dio como resultado 8,9.

La composición de la mezcla acuosa de polimetilol de la etapa c) fue:

- NPG: 69 % en peso
- 10 Metanol: 3,5 % en peso
- TMA: 2 % en peso
- compuestos secundarios orgánicos (HPS, iso-butanol): < 2 % en peso
- formiato de TMA: 1 % en peso
- agua: 23 % en peso

15 Etapa d): Destilación de la mezcla acuosa de polimetilol de la etapa c):

La descarga obtenida (aproximadamente 1,5 kg/h) se alimentó a una separación por destilación. Se usó una columna con empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura de chapa estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica. La alimentación se realizó por encima de la secuencia más inferior. Se ajustó una presión de cabeza de aproximadamente 175 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 160 a 165 °C, la energía se suministró a la columna mediante un evaporador de circulación natural. Los vapores obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, en el mismo condensaron a 30 °C los vapores obtenidos casi totalmente. El vacío se generó mediante una bomba de vacío de chorro de agua comercialmente disponible de forma sencilla. Del destilado obtenido ("mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición") se descargaron aproximadamente 350 g/h, aproximadamente 250 g/h se dosificaron a la columna en la región de empaquetadura superior como retorno. El agua usada para la generación de vacío se alimentó a un tratamiento biológico de aguas residuales.

La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d) presentaba la composición siguiente:

- 11 % en peso de metanol,
- 0,1 % en peso de aldehído sin reaccionar,
- 30 0,5 % en peso de NPG
- 1,5 % en peso de amina terciaria
- 1 % de formiato de TMA:
- 0,1 en peso de metilolalcanal (II),
- 4 % de isobutanol, alcohol (III),
- 35 siendo el resto compuestos secundarios orgánicos,
- siendo aproximadamente el 80 % del resto agua.

Ejemplo 1: Destilación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición

La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d) se reunió, se añadieron 0,02 g de NaOH (al 25 %) acuoso por gramo de mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición y se alimentó a una separación por destilación ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición"). Se usó una columna con empaquetadura, (DN 50 mm) con tres conjuntos de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica. La alimentación (aproximadamente 4 kg/h) se realizó por encima de la segunda sección. Se ajustó una presión de cabeza de aproximadamente 105 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 104 °C. La energía se alimentó a la columna mediante un evaporador de circulación natural. Los vapores obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, en el mismo condensaron a 30 °C los vapores obtenidos casi totalmente. Del destilado obtenido se descargaron aproximadamente 1.500 g/h, aproximadamente 1.000 g/h se dosificaron a la columna en la región de empaquetadura superior como retorno.

Los compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición obtenidos se reunieron y se alimentaron a 1,5 kg/h a una columna de platos (diámetro DN 50 mm, 40 platos) ("destilación de TMA").

5 La alimentación se realizó en el plato 30 contando desde abajo. La columna se operó a una sobrepresión de 500 kPa. En el fondo se llevó a ebullición la columna mediante un evaporador de circulación natural. Se ajustó una temperatura de 130 °C (medida en el plato 5 de la columna). En la cabeza de la columna se condensaron los vapores en un condensador a 30 °C casi totalmente. Del condensado obtenido se descargaron aproximadamente 140 g/h, se reciclaron a la columna 1,25 kg/h como retorno al plato superior. Del fondo de la columna se descargaron aproximadamente 1,35 kg/h (aproximadamente el 45 % de agua, aproximadamente el 40 % de MeOH, aproximadamente el 15 % de IBOL (iso-butanol), < 100 ppm en peso de TMA, siendo el resto otros componentes orgánicos). El condensado evacuado contenía > 99 % de TMA (siendo el resto predominantemente metanol). El tiempo de permanencia fue de aproximadamente 11 minutos ( $V_{\text{retención}} = 30 \times 20 \text{ ml} = 0,6 \text{ l}$ ;  $V_{\text{alimentación}} = 1,5 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 1,88 \text{ l/h}$ ,  $V_{\text{retorno}} = 1,25 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 1,56 \text{ l/h}$ ).

15 El producto de fondo obtenido en la separación de TMA se reunió y se alimentó a otra separación por destilación ("destilación de MeOH"). Se usó una columna con empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica. La alimentación (aproximadamente 1,3 kg/h) se realizó por encima de la segunda sección. Se ajustó una presión de cabeza de aproximadamente 105 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 92 °C, la energía se suministró a la columna mediante un evaporador de circulación natural. Los vapores obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, que condensó a 30 °C los vapores obtenidos casi totalmente. Del destilado obtenido (99,86 % de metanol, siendo el resto predominantemente agua) se descargaron aproximadamente 500 g/h, aproximadamente 2.000 g/h se dosificaron a la columna en la región de empaquetadura superior como retorno. El residuo de fondo evacuado del fondo de la columna se enfrió en un intercambiador de calor a aproximadamente 30 °C y se reunió en un separador de fases. A continuación se obtuvo una fase orgánica (predominantemente isobutanol, aproximadamente el 10 % de agua, aproximadamente el 1 % de MeOH, siendo el resto otros componentes orgánicos, 200 g/h para 1,3 kg/h de alimentación) y una fase acuosa (aproximadamente el 90 o también más % de agua, aproximadamente el 5 % de isobutanol, aproximadamente el 2 % de metanol, siendo el resto otros componentes orgánicos, 600 g/h para 1,3 kg/h de alimentación).

Ejemplo 2: Destilación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición en una columna con tabique de separación

30 La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d) presentaba la misma composición que en el ejemplo 1. El producto de cabeza de la etapa d) se reunió, se añadieron 0,02 g de NaOH (al 25 %) acuoso por gramo de mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición y se alimentó a una separación por destilación ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición"). La "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" se realizó de forma análoga a la "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" del ejemplo 1.

35 El procesamiento de los compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición obtenidos en la "destilación de compuestos de bajo punto de ebullición" se realizó en una columna con tabique de separación.

40 Los compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición obtenidos en la destilación de compuestos de bajo punto de ebullición se reunieron y se alimentó con regulación de la cantidad a 1 kg/h a una columna con tabique de separación (volumen de platos, diámetro: DN 80 mm, 60 platos, lámina de separación de 16 a 45 platos), la alimentación se realizó en el plato 30 o el plato 15 en el lado de alimentación del segmento dividido por la lámina de separación. La columna se operó a una sobrepresión de 200 kPa.

45 En el fondo se llevó a ebullición la columna mediante un evaporador de circulación natural. Se ajustó una temperatura de 125 °C. En la cabeza de la columna se condensaron los vapores en un condensador a 30 °C casi totalmente. Del condensado obtenido (> 99 % de TMA, siendo el resto predominantemente etanol) se descargaron aproximadamente 100 g/h, se reciclaron a la columna 4 kg/h como retorno al plato superior.

50 En la columna se reunion por encima de la región de la lámina de separación el líquido totalmente. Se obtuvieron 1,75 kg de líquido. Estos 1,75 kg se alimentaron a aproximadamente 500 g/h a la región de alimentación, se alimentaron 1250 g/h con regulación de la cantidad al lado del producto. Sobre el plato 30 o del plato 15 de la región de lámina de separación se recogieron 350 g/h de líquido rico en metanol (>99,9 % de metanol, siendo el resto predominantemente agua) de la columna.

55 Del fondo de la columna se evacuaron aproximadamente 550 g/h. El residuo de fondo evacuado del fondo de la columna se enfrió en un intercambiador de calor a aproximadamente 30 °C y se reunió en un separador de fases. A continuación se obtuvo una fase orgánica (predominantemente isobutanol, aproximadamente el 10 % de agua, aproximadamente el 0,5 % de MeOH, siendo el resto otros componentes orgánicos) y una fase acuosa (aproximadamente el 90 o también más % de agua, aproximadamente el 5 % de isobutanol, aproximadamente el 1 % de metanol, siendo el resto otros componentes orgánicos).

La fase acuosa se evacuó. La fase orgánica también se evacuó.

## ES 2 494 418 T3

El tiempo de permanencia fue de aproximadamente 7 minutos ( $V_{\text{retención}} = 15 \times 0,05 \text{ l} = 0,75 \text{ l}$ ;  $V_{\text{alimentación}} = 1 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 1,25 \text{ l/h}$ ,  $V_{\text{retorno}} = 4 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 5 \text{ l/h}$ ).

Ejemplo 3: Ejemplo comparativo (destilación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición)

5 La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d) presentaba la misma composición que en el ejemplo 1. El producto de cabeza de la etapa d) se reunió, se mezcló con 0,02 g/g de destilado de NaOH (al 25 %) acuoso y se alimentó a una separación por destilación ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición").

10 La alimentación se realizó con 1,5 kg/h a una columna de platos (diámetro DN 50 mm, 40 platos). La alimentación se realizó en el plato 30 contando desde abajo. La columna se operó a una sobrepresión de 100 kPa. En el fondo la columna se llevó a ebullición mediante un evaporador de circulación natural (no obstante, el evaporador también puede ser un evaporador de otro tipo, por ejemplo un evaporador molecular por gravedad). Se ajustó una temperatura de 100 °C (medida en el plato 5). La temperatura del fondo fue, con ello, inferior a 110 °C. En la cabeza de la columna se condensaron los vapores en un condensador a 5°C casi totalmente. Del condensado obtenido se descargaron aproximadamente 150 g/h, se reciclaron a la columna 5 kg/h como retorno al plato superior. Del fondo de la columna se evacuaron aproximadamente 1,3 kg/h (aproximadamente el 45 % de agua, aproximadamente el 39 % de MeOH, aproximadamente el 15 % de iso-butanol, aproximadamente el 1 % en peso de TMA, siendo el resto otros componentes orgánicos).

15 El tiempo de permanencia fue de aproximadamente 4 minutos ( $V_{\text{retención}} = 30 \times 0,02 \text{ l} = 0,6 \text{ l}$ ;  $V_{\text{alimentación}} = 1,5 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 1,88 \text{ l/h}$ ,  $V_{\text{retorno}} = 5 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 6,25 \text{ l/h}$ ).

20 El condensado descargado contenía aproximadamente el 95 % de TMA, aproximadamente el 1 % de agua, aproximadamente el 4 % de MeOH.

25 El residuo obtenido en la separación de TMA se reunió y se alimentó a otra separación por destilación ("destilación de MeO"). Se usó una columna con empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica. La alimentación (aproximadamente 1,3 kg/h) se realizó por encima de la segunda sección. Se ajustó una presión de cabeza de aproximadamente 105 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 92 °C, la energía se suministró a la columna mediante un evaporador de circulación natural, pero también puede usarse otro evaporador, por ejemplo un evaporador molecular por gravedad. Los vapores obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, en el mismo condensaron a 30 °C los vapores obtenidos casi totalmente. Del destilado obtenido (aproximadamente el 98 % de metanol, aproximadamente el 1 % de IBA, aproximadamente el 1 % de TMA), se evacuaron aproximadamente 550 g/h, aproximadamente 2000 g/h se dosificaron a la columna sobre la región de empaquetadura superior como retorno.

30 La comparación del ejemplo 1 con el ejemplo 3 (ejemplo comparativo) muestra que el condensado de la segunda etapa de destilación ("destilación de TMA") solo presenta un contenido en metanol reducido cuando la temperatura del fondo es superior a 110 °C. Si la destilación se lleva a cabo a temperaturas más reducidas, se obtiene TMA, que contiene aún cantidades más elevadas de MeOH. Una TMA que contiene metanol de este tipo es menos adecuada para el reciclaje a la reacción aldólica que la TMA que se ha obtenido mediante el procedimiento según la invención.

Ejemplo 4:

Fabricación de polimetilol bruto con el procedimiento de hidrogenación con TEA

Etapas a) reacción aldólica:

40 Se hicieron reaccionar 750 g/h de isobutiraldehído (aproximadamente > 99,5 % de recipiente de CG de IBA) con aproximadamente 700 g/h de formaldehído (aproximadamente el 49 % en peso de formaldehído, el 1,5 % en peso de metanol, siendo el resto agua) y 30 g/h de solución de trimetilamina en una cascada de recipientes con agitación de dos etapas.

Etapas b) separación por destilación de la mezcla de reacción de la etapa a):

45 A continuación, la solución se liberó en una columna por destilación de compuestos de bajo punto de ebullición. La columna se equipó con una empaquetadura de material tejido de 1,5 m (500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica) en la parte de refuerzo y 4 m de empaquetadura de chapa (250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>). La descarga de la aldolización se alimentó por encima de la empaquetadura de chapa. En la cabeza de la columna se usó un condensador con agua fría (aproximadamente 10 °C) y un separador de fases conectado posteriormente. En la cabeza se alimentó el destilado en forma gaseosa al condensador. Se produjeron aproximadamente 227 g/h de condensado líquido. En el separador de fase conectado posteriormente se separó una fase acuosa de 55 g/h y se alimentó a la columna en su totalidad. Además, se alimentaron del separador de fases 80 g/h al primer recipiente con agitación de la cascada de recipientes con agitación de la reacción aldólica. Para mantener la temperatura de regulación en la columna a 85 °C se alimentaron adicionalmente a la columna aproximadamente 92 g/h de fase orgánica. En la trampa de refrigeración conectada posteriormente al condensador se produjo 1 g/h de líquido (aproximadamente el 90 % en

peso de IBA, aproximadamente el 1 % en peso de TEA, siendo el resto otros componentes orgánicos), que también se recicló.

5 La separación de IBA se realizó a una presión de cabeza de 100 kPa absolutos. Como evaporador se usó un evaporador molecular por gravedad. Se ajustó una temperatura de fondo en el fondo de la columna de 103 °C. La cantidad de retorno (o la cantidad de agua fría del condensador parcial) a la columna se reguló mediante la temperatura en el medio de la empaquetadura de material tejido. Se ajustó una temperatura de 85 °C. Del fondo de la columna se retiraron por medio de una bomba aproximadamente 100 kg/h de líquido. Este se alimentó al evaporador molecular por gravedad (constituido por un tubo de acero inoxidable calentado con aceite, longitud: 2,5 m, diámetro interno: aproximadamente 21 mm, espesor de la pared: aproximadamente 2 mm).

10 Se retiraron del fondo del evaporador molecular por gravedad aproximadamente 1,5 kg/h de producto con una concentración de aproximadamente el 0,3 % en peso de isobutiraldehído. Los vapores y el líquido en exceso se alimentaron al fondo de la columna. El producto de fondo evacuado contenía aproximadamente el 70 % en peso de hidroxipivalinaldehído (HPA), aproximadamente el 1 % de TEA el 1-2 % de formiato de TEA, aproximadamente el 1 % en peso de éster pentilglicólico de ácido hidroxipiválico (HPN), el 0,6 % de IBA, siendo el resto agua.

15 Etapa c) hidrogenación de la descarga del fondo de la etapa b):

El producto del fondo obtenido se sometió a continuación a una hidrogenación por medio de un lecho sólido. La activación del catalizador se realizó del modo siguiente:

20 Se activaron 150 ml de un catalizador de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tal como se describe en el documento EP 44444 en un reactor tubular a 190 °C haciendo pasar por encima una mezcla del 5 % en volumen de hidrógeno y el 95 % en volumen de nitrógeno (volumen total 50 NI/h) sin presión durante 24 horas. La hidrogenación se realizó como sigue:

25 Como solución de partida sirvió la mezcla descrita anteriormente como alimentación de hidrogenación. La alimentación se llevó en modo suelto a 4000 kPa de presión de  $\text{H}_2$  a través del reactor calentado a 120 °C. La carga fue de 0,4 kg de HPA/(l<sub>cat.</sub>\*h). Una parte de la descarga de hidrogenación se añadió de nuevo a la alimentación (a modo de circuito). La relación del circuito con respecto al retorno era de 10:1. La medición del valor del pH de las muestras de la descarga del reactor a temperatura ambiente dio como resultado 8.

La composición de la mezcla acuosa de polimetilol de la etapa c) fue:

NPG: 69 % en peso

Metanol: 3,5 % en peso

TEA: 1 % en peso

30 compuestos secundarios orgánicos (HPS, n-butanol): < 2 % en peso

formiato de TMA: aproximadamente el 1 % en peso

agua: 23 % en peso

Etapa d): Destilación de la mezcla acuosa de polimetilol de la etapa c):

35 La descarga obtenida se reúne y se alimenta a aproximadamente 1,5 kg/h a una separación por destilación. Se usó una columna con empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura de chapa estructurada con en cada caso 1 m de longitud y  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  de superficie específica. La alimentación se realizó por encima de la secuencia más inferior. Se ajustó una presión de cabeza de aproximadamente 175 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 160 a 165 °C, la energía se suministró a la columna mediante un evaporador de circulación natural. Los vapores obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, en el mismo condensaron a 30 °C los vapores obtenidos casi totalmente. El vacío se generó mediante una bomba de vacío de chorro de agua comercialmente disponible de forma sencilla. Del destilado obtenido ("mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición") se descargaron aproximadamente 350 g/h, aproximadamente 250 g/h se dosificaron a la columna en la región de empaquetadura superior como retorno. El agua usada para la generación de vacío se alimentó a un tratamiento biológico de aguas residuales.

45 La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d) tenía la composición siguiente:

10 % en peso de metanol,

0,1 % en peso de aldehído sin reaccionar,

0,5 % en peso de alcohol (III, NPG),

1,5 % en peso de amina terciaria

1,5 % de formiato de TEA

0,2 en peso de metilolalcanal (II),

4 % de IBuOH

aproximadamente el 1 % en peso de compuestos orgánicos secundarios,

5 siendo el resto agua.

Destilación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición

10 El producto de cabeza de la etapa d) se reunió, se añadieron 0,02 g de NaOH (al 25 %) acuoso por gramo de mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición y se alimentó a una separación por destilación ("destilación de compuestos de bajo punto de ebullición"). Se usó una columna con empaquetadura, (DN 50 mm) con tres conjuntos de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica. La alimentación (aproximadamente 4 kg/h) se realizó por encima de la segunda sección. Se ajustó una presión de cabeza de aproximadamente 105 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de aproximadamente 103 °C, la energía se suministró a la columna mediante un evaporador de circulación natural, pero también puede usarse otro evaporador, por ejemplo un evaporador molecular por gravedad. Los vapores obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, en el mismo condensaron a 30 °C los vapores obtenidos casi totalmente. Del destilado obtenido se descargaron aproximadamente 1.400 g/h, aproximadamente 800 g/h se dosificaron a la columna en la región de empaquetadura superior como retorno.

20 El producto de cabeza de la primera etapa de la etapa de destilación de compuestos de bajo punto de ebullición de varias etapas se reunió, y se alimentó a una separación por destilación, la denominada "destilación de TEA"). La alimentación se realizó con 1 kg/h a una columna de platos (diámetro DN 50 mm, 40 platos). La alimentación se realizó en el plato 30 contando desde abajo. La columna se operó a una sobrepresión de 250 kPa. En el fondo se llevó a ebullición la columna mediante un evaporador de circulación natural. Se ajustó una temperatura de 125 °C (medida en el plato 5 de la columna). En la cabeza de la columna se condensaron los vapores en un condensador a 30 °C casi totalmente. Del condensado obtenido (> 29 % de TEA, aproximadamente el 3 % de agua, el 67 % de metanol) se evacuaron aproximadamente 400 g/h, se reciclaron a la columna 2,0 kg/h como retorno al plato superior. Del fondo de la columna se evacuaron aproximadamente 0,6 kg/h (aproximadamente el 73 % de agua, aproximadamente el 1 % de MeOH, aproximadamente el 24 % de iso-butanol, < 100 ppm en peso de TEA, siendo el resto otros componentes orgánicos).

30 El tiempo de permanencia fue de aproximadamente 10 minutos ( $V_{\text{retención}} = 30 \times 0,02 \text{ l} = 0,6 \text{ l}$ ;  $V_{\text{alimentación}} = 1 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 1,25 \text{ l/h}$ ,  $V_{\text{retorno}} = 2 \text{ kg/h} / 0,8 \text{ kg/l} = 2,5 \text{ l/h}$ ).

El residuo de fondo se enfrió a aproximadamente 20 °C, se formaron dos fases, la orgánica (aproximadamente el 20 % de proporción en masa, aproximadamente el 78 % de isobutanol, aproximadamente el 18 % de agua, el 1 % de MeOH) y una acuosa (aproximadamente el 80 %, aproximadamente el 84 % de agua, aproximadamente el 15 % de isobutanol, aproximadamente el 1 % de MEOH).

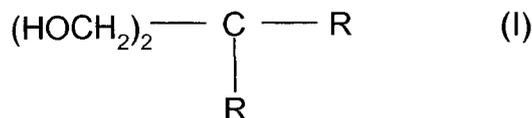
35 El destilado obtenido en la separación de TEA se reunió y se alimentó a otra separación por destilación ("destilación de MeOH"). Se usó una columna con empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de superficie específica. La alimentación (aproximadamente 0,5 kg/h) se realizó por encima de la segunda sección. Se ajustó una presión de cabeza de aproximadamente 105 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 75 °C, la energía se suministró a la columna mediante un evaporador de circulación natural, perotambién puede usarse otro evaporador, por ejemplo un evaporador molecular por gravedad. Los vapores obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, en el mismo condensaron a 30 °C los vapores obtenidos casi totalmente. Del destilado obtenido (99,86 % de metanol, siendo el resto predominantemente agua y TEA) se descargaron aproximadamente 340 g/h, aproximadamente 4,5 kg/h se dosificaron a la columna en la región de empaquetadura superior como retorno.

45 El residuo de fondo descargado del fondo de la columna se enfrió en un intercambiador de calor a aproximadamente 20 °C y se reunió (aproximadamente 165 g/h, aproximadamente 85 de TEA, aproximadamente el 10 % de agua, aproximadamente el 2 % de MEOH). Después de un tiempo de permanencia más prolongado se formaron dos fases, la orgánica (aproximadamente 150 g/h, el 92 % de TEA) se reunieron y se usaron en la reacción aldólica. La fase acuosa se eliminó.

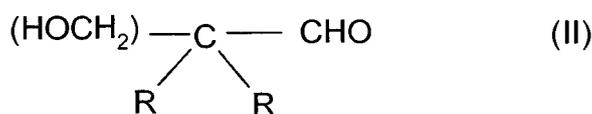
50

## REIVINDICACIONES

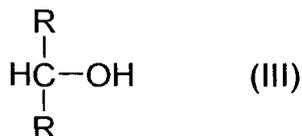
- 5 **1.** Procedimiento para la recuperación de componentes de una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que se produce en la destilación de descargas de hidrogenación procedentes de la fabricación de polimetiloles, mediante destilación en varias etapas de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que contiene amina, agua terciaria, metanol, polimetilol de la fórmula (I),



metilolalcanal de la fórmula (II)



alcohol de la fórmula (III),



- 10 y un alcanal con un grupo metileno en la posición  $\alpha$  respecto al grupo carbonilo,
- y en la que R, en cada caso independientemente uno de otro, significa otro grupo metilol o un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C o un grupo arilo o aralquilo con 6 a 22 átomos de C,
- 15 en el que en una primera etapa de destilación se realiza una separación de la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición en una fracción, de punto de ebullición más elevado, predominantemente rica en agua,
- y en una fracción orgánica acuosa de bajo punto de ebullición que contiene amina terciaria,
- y en la segunda etapa de destilación, la fracción orgánica acuosa de la primera etapa de destilación se separa en una fracción que contiene predominantemente amina y otra fracción empobrecida en amina,
- 20 caracterizado por que la amina terciaria es trimetilamina o trietilamina y la temperatura del fondo en la segunda etapa de destilación es 110 °C y superior.
- 2.** Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se añade una base a la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición antes de la introducción en la primera etapa de destilación.
- 3.** Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** el metilolalcanal de la fórmula (I) es neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, trimetiloletano o trimetilolbutano.
- 25 **4.** Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la amina terciaria es trimetilamina.
- 5.** Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición contiene
- del 1 al 20 % en peso de metanol,
- 30 del 0,01 al 1 % de aldehído sin reaccionar,
- del 0,5 al 5 % en peso de alcohol (III),
- del 0,5 al 5 % en peso de amina terciaria,
- del 0,01 al 1 % en peso de metilolalcanal (II),

del 0 al 5 % en peso de compuestos secundarios orgánicos,  
siendo el resto agua.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la temperatura del fondo en la segunda etapa de destilación se encuentra en el intervalo de 110 a 145 °C.
- 5 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el tiempo de permanencia en la segunda etapa de destilación se encuentra en el intervalo de 5 a 45 minutos.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la presión en la segunda etapa de destilación se encuentra en el intervalo de 300 a 1000 kPa.
- 10 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la fracción que contiene predominantemente amina se procesa y se usa como catalizador para la reacción de alcanales con formaldehído.
- 10 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la amina usada es trietilamina y la fracción que contiene predominantemente amina procedente de la segunda etapa de destilación se separa en una tercera etapa de destilación en una fracción que contiene predominantemente amina terciaria y una fracción que contiene predominantemente agua o metanol.
- 15 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la amina usada es trimetilamina y la fracción orgánica acuosa procedente de la segunda etapa de destilación se separa en una fase metanólica y una fracción orgánica acuosa.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, **caracterizado por que** la segunda y la tercera etapas de destilación se llevan a cabo conjuntamente en una columna con tabique de separación.
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 10 o la reivindicación 12, **caracterizado por que** la trietilamina procedente de la tercera etapa de destilación se usa como catalizador para la reacción de alcanales con formaldehído.
14. Procedimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, **caracterizado por que** la trietilamina procedente de la segunda etapa de destilación se usa como catalizador para la reacción de alcanales con formaldehído.
- 25 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** se obtiene la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición mediante un procedimiento de hidrogenación en varias etapas, en el que en la etapa a) se condensan alcanales con formaldehído en presencia de aminas terciarias como catalizador para dar metilalcanales de la fórmula (II) y, a continuación, en la etapa b) la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se separa por destilación en un residuo de fondo que contiene predominantemente compuestos de la fórmula (II), y una corriente de cabeza, que contiene compuestos de bajo punto de ebullición y en la etapa c) la descarga de fondo de la etapa b) se hidrogena y, a continuación, en una etapa d) la descarga de la etapa c) se destila, separándose la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición de la etapa d).
- 30