

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 322**

51 Int. Cl.:

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 29/88 (2006.01)

C07C 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2001 E 01274735 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 1448502**

54 Título: **Proceso para retirar acetales que contienen formaldehído de alcoholes polihídricos mediante acondicionamiento térmico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WARTINI, ALEXANDER;
SIRCH, TILMAN;
DERNBACH, MATTHIAS y
MELDER, JOHANN-PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 557 322 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

Proceso para retirar acetales que contienen formaldehído de alcoholes polihídricos mediante acondicionamiento térmico.

5 La presente invención se refiere a un proceso de calentamiento a una temperatura respectivamente adecuada (acondicionamiento térmico) por el cual se descomponen los acetales que contienen formaldehído, que se encuentran en alcoholes polihídricos que han sido producidos mediante condensación de formaldehído con aldehídos superiores; de esta manera se producen alcoholes polihídricos con bajos contenidos de acetal.

10 Los alcoholes polihídricos se obtienen a gran escala mediante condensación de formaldehído con aldehídos superiores, CH-ácidos, o con agua y acroleína o 2-alquilacroleínas. En esta reacción se distinguen dos variantes principales de realización.

15 Por una parte, una es el llamado proceso de Cannizzaro, que a su vez se divide en el proceso inorgánico de Cannizzaro y en el proceso orgánico de Cannizzaro. En la variante inorgánica se hace reaccionar un exceso de formaldehído con el alcanal correspondiente en presencia de cantidades estequiométricas de una base inorgánica, tal como NaOH o Ca(OH)₂. El dimetilolbutanal formado en la primera etapa reacciona en la segunda etapa con el formaldehído en exceso, en una reacción de dismutación, para producir trimetilolpropano y el formiato de la base correspondiente, es decir el formiato de sodio o de potasio, por ejemplo. La acumulación de estas sales representaba una desventaja debido a que son difíciles de separar del producto de reacción y, además, se pierde un equivalente de formaldehído.

20 En el proceso orgánico de Cannizzaro, en lugar de una base inorgánica se emplea una alquiloamina terciaria. De esta manera pueden lograrse rendimientos superiores a aquellos con una base inorgánica. Como producto secundario no deseado se forma formiato de trialquiloamonio. De esta manera, aquí también se pierde un equivalente del formaldehído.

25 En el llamado proceso de hidrogenación se evitan las desventajas del proceso de Cannizzaro. En este caso se hace reaccionar formaldehído con el correspondiente aldehído en presencia de cantidades catalíticas de una amina. De esta manera se logra que se detenga la reacción en la etapa del aldehído convertido en alquilol. Después de la separación del formaldehído, la mezcla de reacción que, además del mencionado aldehído convertido en alquilol, también contiene pequeñas cantidades del alcohol polihídrico correspondiente y de acetales de los alcoholes formados, se somete a una hidrogenación por la cual se obtiene el alcohol polihídrico deseado.

30 Un proceso particularmente efectivo para producir alcoholes obtenibles mediante condensación de aldehídos con formaldehído se describen en la WO 98/28253. Con este proceso se hacen posibles altos rendimientos combinados con la acumulación de pequeñas cantidades de productos de acoplamiento. En este caso se procede a hacer reaccionar el aldehído superior con una cantidad de 2 a 8 veces de formaldehído en presencia de una amina terciaria, y la mezcla de reacción obtenida de esta manera se divide en dos soluciones, en cuyo caso una solución tiene el alcanal convertido completamente en metilol y la otra solución tiene el material de partida sin reaccionar. Esta última solución se reintroduce a la reacción. La separación se efectúa mediante destilación o separación sencilla de la fase acuosa de la orgánica. La solución que contiene el producto se somete a un tratamiento catalítico y/o térmico con el fin de convertir los alcanales, que no se han convertido completamente en alquiloles, en los compuestos deseados completamente convertidos en metilol. El subproducto generado en este caso se separa mediante destilación y el producto del fondo, obtenido de esta manera, se somete a la hidrogenación catalítica que conduce a los alcoholes polihídricos.

Ejemplos de alcoholes importantes producidos mediante los procesos descritos son neopentilglicol, pentaeritritol, trietilolmetano, trimetilolbutano y principalmente trimetilolpropano (TMP).

45 Los alcoholes preparados mediante el proceso de Cannizzaro y también los alcoholes preparados mediante el proceso de hidrogenación tienen que liberarse mediante destilación de componentes que son más o menos volátiles (con mayores o menores puntos de ebullición, respectivamente), y también de componentes cuyo punto de ebullición está en el mismo intervalo que el alcohol (con punto de ebullición medio). Los alcoholes con puntos de ebullición altos son en este caso principalmente agua, metanol y, al usar una amina como catalizador, la amina libre.

50 Los compuestos con puntos de ebullición altos y medios son con frecuencia compuestos derivados del alcohol polihídrico preparado y se generan a partir de éste mediante reacción, por ejemplo, con formaldehído, metanol o también otra molécula del alcohol producido.

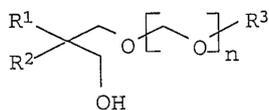
Para la aplicación del alcohol polihídrico es particularmente importante un contenido más bajo en el alcohol de acetales que contienen formaldehído.

Por acetales que contienen formaldehído se entienden en este caso todos los compuestos que se derivan del formaldehído y presentan el elemento estructural

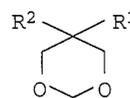


y también pueden denominarse formales.

Al preparar alcoholes polihídricos se generan acetales que contienen formaldehído y tienen las fórmulas generales (IIa) o (IIb)



(IIa)



(IIb)

5

en las cuales

R^1 , R^2 independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{10} , hidroxialquilo de C_1 a C_{10} , carboxilo o alcóxicarbonilo de C_1 a C_4 , preferiblemente alquilo de C_1 a C_{10} , hidroxialquilo de C_1 a C_{10} ,

10

R^3 es hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{10} , preferiblemente de alquilo de C_1 hasta C_8 , particularmente preferible alquilo de C_1 hasta C_5 , o hidroxialquilo de C_1 hasta C_{10} , preferiblemente alquilo de C_1 hasta C_8 , particularmente preferible alquilo de C_1 hasta C_5 , y

n es un número entero desde 1 hasta 4, preferiblemente de 1 a 3 y particularmente preferible de 1 ad 2,

y los residuos de alquilo pueden ser respectivamente ramificados o no ramificados.

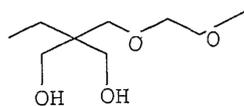
15

Ejemplos de R^1 y R^2 son hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, hidroximetilo, carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o n-butoxicarbonilo, preferiblemente hidrógeno, hidroximetilo, metilo y etilo, particularmente preferible hidroximetilo, metilo y etilo.

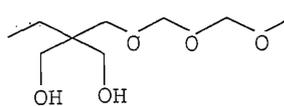
20

Ejemplos de R^3 son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, 2-metilpropilo, 2-metilbutilo, 2-etil-3-hidroxipropilo, 2-metil-3-hidroxipropilo, 2,2-bis(hidroximetil)butilo, 2,2-bis(hidroximetil)propilo, 2,2-dimetil-3-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxi-2-(hidroximetil)propilo o 3-hidroxi-2,2-bis(hidroximetil)propilo.

Por ejemplo, para el caso de la síntesis del alcohol trihídrico trimetilolpropano (TMP) a partir de formaldehído y n-butiraldehído, en presencia de cantidades catalítica de trialquilamina, los acetales típicos que contienen formaldehído son los siguientes acetales de TMP-formaldehído-metanol (IIIa) y (IIIb),



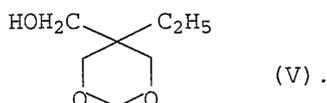
(IIIa)



(IIIb)

25

los cuales pueden estar contenidos en el producto crudo del proceso de hidrogenación en 0,05 a 10 % en peso, pero también el bis-TMP-formal $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{O}]\text{CH}_2$ (IV) y el TMP-formal cíclico



(V)

30

Es obvio que la formación de estos acetales que contienen unidades del alcohol polihídrico, principalmente unidades de TMP, no es deseada puesto que reduce el rendimiento del producto deseado y además tiene un efecto adverso en las propiedades de uso del alcohol como producto. A fin de evitar estas desventajas, es deseable retirar los acetales que contienen formaldehído. En la bibliografía se han divulgado diversos métodos para lograr esto.

En la US 6 096 905 se divulga un proceso en el cual una composición que contiene el bis-TMP-formal lineal o el bis-trimetiloletoformal lineal es tratada con un catalizador fuertemente ácido a 30 a 300°C durante 1/2 a 8 horas.

35

GB-A 1 290 036 describe un proceso en el cual una solución cruda de TMP obtenida mediante el proceso inorgánico de Cannizzaro es tratada con un intercambiador de cationes.

La desventaja de los dos procesos conocidos del estado de la técnica es que el medio ácido puede conducir a reacciones secundarias que pueden tener un efecto negativo en las propiedades del alcohol polihídrico deseado, tales como el índice de color.

5 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un proceso que haga posible obtener alcoholes polihídricos, especialmente TMP, con un bajo contenido de acetales que contienen formaldehído. El nuevo proceso también debería hacer posible el procesamiento de soluciones crudas de alcoholes polihídricos que tienen un contenido de producto de 60 a 95% en peso y un contenido de agua menor a 5% en peso.

10 El objeto se logra mediante un proceso para retirar de los alcoholes polihídricos los acetales que contienen formaldehído. El proceso se caracteriza porque después de su preparación el alcohol polivinílico se libera de componentes con puntos bajos de ebullición mediante destilación, a continuación se somete a acondicionamiento térmico y después nuevamente se purifica mediante destilación.

15 De acuerdo con la invención se reconoció que mediante el paso de acondicionamiento térmico según la invención, en el caso del trimetilolpropano a partir de los acetales de TMP-formaldehído-metanol de las fórmulas generales IIa y IIb, que se cuentan entre los compuestos con puntos medios de ebullición, además de TMP se forman el TMP-formal cíclico, el bis-TMP-formal lineal con alto punto de ebullición y metanol. Mediante el paso de acondicionamiento térmico se forma una mezcla con una fracción de punto de ebullición bajo (TMP- formal cíclico, metanol) y compuestos con puntos de ebullición altos, los cuales pueden separarse del producto de alcohol mediante destilación de manera considerablemente más fácil.

20 Además, se ha encontrado que es ventajoso tratar soluciones crudas de los alcoholes polihídricos con contenidos de producto de 60 a 95 % en peso, preferiblemente 75 a 85 % en peso, y contenido de agua menores a 5 % en peso, de acuerdo con el proceso de la invención. Las soluciones crudas, mencionadas previamente, pueden obtenerse después de la síntesis del alcohol polihídrico separando solamente los compuestos con puntos de ebullición bajos, como el agua, el metanol y la amina libre utilizada como catalizador.

25 Retirando antes los acetales que contienen formaldehído, se facilita esencialmente el procesamiento posterior. Los alcoholes polihídricos con contenidos de formaldehído enlazado (número de FA) menores a 1000 ppm en peso, preferiblemente menores a 500 ppm en peso, se vuelven accesibles. Por supuesto, también es posible emplear alcohol polihídrico ya destilado con contenidos de producto > 95 % en peso. Si se emplea TMP en el paso de acondicionamiento térmico según la invención, también es posible el uso de soluciones de TMP con un contenido > 98 %. Empleando alcohol polihídrico ya destilado pueden lograrse índices de color particularmente bajos.

30 El proceso de la invención puede utilizarse simultáneamente para retirar acetales que contienen formaldehído de alcoholes polihídricos, principalmente TMP, de cualquier procedencia. Pueden emplearse lotes que se originan del proceso orgánico o inorgánico de Cannizarro. Los mejores resultados se obtuvieron cuando los alcoholes usados en el paso de acondicionamiento térmico de acuerdo con la invención, para el propósito de descomponer los acetales, se originaron del proceso de hidrogenación. En cada caso, es importante aquí que el alcohol haya sido separado
35 primero de los componentes con punto de ebullición bajo y tenga una pureza que se encuentre dentro del intervalo ya mencionado arriba.

El paso de acondicionamiento térmico según la invención es aplicable principalmente a todos los alcoholes polihídricos que puedan producirse mediante condensación de formaldehído con aldehídos superiores adicionando cantidades catalíticas de trialkilamina y mediante hidrogenación subsiguiente. Los aldehídos superiores adecuados
40 son prácticamente todos los alcanales con un átomo de hidrógeno ácido en posición α hacia el grupo carbonilo. Pueden usarse aldehídos alifáticos con 2 a 24 átomos de C como materiales de partida, que sean de cadena recta o sean ramificados, o también pueden contener grupos alicíclicos. Asimismo son adecuados los aldehídos aralifáticos en calidad de materiales de partida, con tal que contengan un grupo metileno en posición α hacia el grupo carbonilo. En general, se utilizan aldehídos de aralquilo con 8 a 24 átomos de C, preferiblemente con 8 a 12 átomos de C en
45 calidad de materiales de partida, por ejemplo fenilacetaldehído. Preferiblemente se utilizan aldehídos 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-ter.-butil-butanal así como los correspondientes n-pentanales, -n-hexanales, -n-heptanales; 4-etil-, 4-n-propil-, 4-isopropil-, 4-n-butil-, 4-isobutil-, 4-sec.-butil-, 4-ter.-butil-pentanales, -n-hexanales, -n-heptanales; 5-etil-, 5-n-propil-, 5-isopropil-, 5-n-butil-, 5-isobutil-, 5-sec.-butil-, 5-ter.-butil-n-hexanales, -n-heptanales; 3-metil-hexanal, 3-metil-heptanal, 4-metil-pentanal, 4-
50 metil-heptanal, 5-metil-hexanal, 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; principalmente n-alcanales de C₂ a C₁₂.

55 Alcoholes polihídricos particularmente preferidos en el contexto de la presente invención son trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, dimetilolpropano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, neopentilglicol, pentaeritrol y dipentaeritrol. El alcohol más preferido es trimetilolpropano.

- 5 Si el proceso según la invención se usa para retirar acetales que contienen formaldehído de soluciones crudas de alcoholes polihídricos, especialmente TMP, con contenidos de producto de 60 a 95% en peso, el producto crudo obtenido mediante el proceso de hidrogenación (la descarga de hidrogenación) se somete a una deshidratación antes del paso de acondicionamiento térmico en el cual el agua y otros componentes con puntos de ebullición bajos, tales como metanol y trialquilamina o formiato de tri-alquilamonio, se separan mediante destilación.
- 10 Si el proceso de acuerdo con la invención se usa para retirar acetal que contiene formaldehído de TMP de alta pureza (contenido de producto > 98 % en peso), preparado mediante el proceso de hidrogenación, dicho TMP de alta pureza puede prepararse mediante el proceso descrito en la solicitud de patente alemana intitulada "Verfahren zur Reinigung von durch Hydrierung hergestelltem Trimetilolpropan durch kontinuierliche Destillation" (Proceso para purificar trimetilolpropano preparado mediante hidrogenación por medio de destilación continua) (solicitante: BASF AG, expediente 199 63 435.1). Aquí, el producto crudo obtenido después de la hidrogenación se somete primero a una deshidratación, en la cual se separan mediante destilación el agua y otros componentes con bajos puntos de ebullición, tales como metanol, trialquilaminas o formiato de tri-alquilamonio. Esta destilación puede realizarse a presiones < 400 mbar, preferentemente 20 a 200 mbar, temperaturas del fondo < 200°C y tiempos breves de residencia, de tal modo que el formiato de tri-alquilamonio formado reacciona con TMP solamente en menor medida para producir formiatos de TMP y trialquilamina. También es posible llevar a cabo la destilación a presiones > 200 mbar, preferiblemente > 400 mbar, temperaturas del fondo > 140°C y tiempos largos de residencia de tal manera que al menos la parte preponderante del TMP reacciona con formiato de tri-alquilamonio para producir formiatos de TMP y trialquilamina.
- 15
- 20 A continuación, en el siguiente paso, se separan los componentes con altos puntos de ebullición. Esto sucede separando mediante destilación del fondo a 210 a 250°C a aquellos componentes que son volátiles a estas temperaturas. De esta manera, los componentes con puntos de ebullición altos permanecen en el producto del fondo. La fracción resultante, con bajos puntos de ebullición, rica en TMP se procesa a continuación mediante destilación (primero purificación por destilación), en cuyo caso se separan los componentes indeseados con bajos puntos de ebullición. El producto puro obtenido puede someterse a una segunda purificación por destilación a fin de obtener un producto particularmente limpio.
- 25
- Puede usarse TMP que proviene de la primera purificación por destilación, pero también aquel que se ha tomado de la segunda purificación por destilación.
- 30 El contenido de dicha solicitud de patente alemana es una parte integral de la presente invención y se incluye a la presente solicitud mediante referencia.
- Los alcoholes polihídricos con bajos contenidos de acetales que contienen formaldehído pueden prepararse mediante el paso de acondicionamiento térmico según la invención, el cual es seguido generalmente por una destilación o se lleva a cabo simultáneamente con la misma. Principalmente puede obtenerse TMP con contenidos de formaldehído enlazado que son menores a 1000 ppm en peso e índices de color de hasta ≤ 30 APHA.
- 35 El TMP que ha sido procesado de acuerdo con la solicitud de patente alemana con número de expediente 199 63 435.1 y el cual se ha sometido a la primera purificación por destilación, por lo general tiene índices de color desde 40 a 150 APHA. Éstos se mejoraron mediante el acondicionamiento térmico según la presente invención a índices de color < 20 APHA.
- 40 Con el fin de que puedan lograrse los contenidos deseados de acetales que contienen formaldehído en el paso de acondicionamiento térmico según la invención, tienen que mantenerse determinadas condiciones de reacción que pueden variar dependiendo, por ejemplo, del tipo del alcohol polihídrico empleado, las purezas de los productos empleados, los aparatos utilizados y eventualmente otros aditivos presentes. Estas condiciones de reacción son accesibles para el experto en la materia mediante ensayos. El paso de acondicionamiento térmico según la invención se realiza generalmente a temperaturas de 100 a 300°C, preferentemente 160 a 240°C, tiempo de residencia de 5 min a 24 h, preferentemente 15 min a 4 h y presiones de 100 mbar a 200 bar, preferentemente 1 a 10 bar. Si el alcohol polihídrico a purificar es TMP, el paso de acondicionamiento térmico según la invención se realiza a temperaturas de 100 a 300°C, preferentemente 160 a 240°C, tiempo de residencia de 5 min a 24 h, preferentemente 15 min a 4 h, y las presiones previamente mencionadas.
- 45
- 50 Pueden utilizarse aparatos habituales, conocidos por el experto en la materia, para realizar el paso de acondicionamiento térmico según la invención, en cuyo caso éste puede realizarse de manera continua o discontinua. En el caso de la realización discontinua (procedimiento por lotes), el proceso de la invención se realiza preferiblemente en un contenedor con dispositivos para agitar; en el procedimiento continuo se realiza en un reactor tubular, en cuyo caso puede recurrirse a un procedimiento en modo de fase líquida o en modo de goteo.
- 55 La modalidad más preferida del acondicionamiento térmico según la invención es la realización continua en un reactor tubular en procedimiento en modo de goteo.

5 En todas estas variantes de realización, el contenedor de reacción puede estar provisto con los materiales de relleno, fijos, convencionales, conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo anillos de Raschig o de Pall o empaquetamientos tales como empaquetamientos de hojalata, a fin de lograr un mejor mezclado de los componentes. También pueden estar presentes soportes y/o catalizadores en las formas convencionales, por ejemplo cordones o pastillas, a fin de acelerar las reacciones que tienen lugar en el paso de acondicionamiento térmico según la invención. Los ejemplos de soportes/catalizadores adecuados incluyen TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , H_3PO_4 soportado y zeolitas.

10 Mediante el paso de acondicionamiento térmico según la invención, los acetales IIa y IIb con puntos medios de ebullición se transforman en componentes con bajos puntos de ebullición y en componentes con altos puntos de ebullición.

15 El producto alcohol puede separarse fácilmente mediante destilación de los componentes con bajos puntos de ebullición y de los componentes con altos puntos de ebullición que se hayan formado. El paso de acondicionamiento térmico según la invención es seguido, por lo tanto, en términos generales por una destilación. Puesto que los compuestos con altos puntos de ebullición generados en el paso de acondicionamiento térmico de la invención a partir de los componentes de acetal Ia y Ib se diferencian en general ostensiblemente respecto de su comportamiento de ebullición de los productos de alcohol, estos pueden separarse fácilmente por medio de métodos o medidas sencillas de destilación que presentan solamente un pequeño efecto de separación. En tal caso, con frecuencia, son suficientes unidades de separación con solamente una etapa de destilación, por ejemplo evaporadores de película caída o evaporadores de película delgada. Opcionalmente, principalmente si la destilación también sirve para la purificación posterior del producto de alcohol, se emplean procesos de separación y/o aparatos de separación más costosos, por lo general columnas con varias etapas de separación tales como, por ejemplo, columnas empacadas o columnas con bandeja de campana (de taba de burbuja).

20 En la destilación se mantienen las condiciones habituales, conocidas por el experto en la materia, respecto de la presión y la temperatura, en cuyo caso estas también dependen obviamente del producto de alcohol empleado.

25 También en este caso se emplean por supuesto aparatos con menor o mayor eficiencia de separación, de manera correspondiente a los requisitos.

30 Tal como se mencionó ya, como producto de alcohol para emplearse en el proceso según la presente invención, es adecuado un TMP que haya sido purificado de manera correspondiente al proceso divulgado en la solicitud de patente alemana con número de expediente 199 63 435.1. En este caso puede utilizarse un TMP que proceda de la primera purificación por destilación o incluso de la segunda purificación por destilación. Si se usa este proceso, entonces se realiza de manera particularmente preferida según una variante de la invención cuando el paso de acondicionamiento térmico se realiza después de la primera purificación por destilación en los aparatos habituales. A continuación se realiza la segunda purificación por destilación, por ejemplo en una columna, en un evaporador de película caída o en un evaporador de capa delgada. Al adicionar un ácido, preferiblemente se acude a ácido fosfórico.

35 Ejemplos

El proceso de la invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de TMP

40 Un aparato compuesto de dos tanques que pueden calentarse, que tienen dispositivos de agitación, conectados entre sí mediante tubos de rebose, que tienen una capacidad total de 72 l, fueron alimentados continuamente con solución acuosa de formaldehído recién hecha (4300g/l) en forma de solución acuosa al 40% y n-butiraldehído (1800 g/h) y con trimetilamina recién hecha en calidad de catalizador (130 g/h) en forma de solución acuosa al 45%. Simultáneamente, los reactores se acondicionaban térmicamente a 40 °C.

45 La descarga se condujo directamente a la parte superior de un evaporador de película caída con columna añadida (vapor caliente a 11 bar), donde fue separada mediante destilación a presión normal en un producto de cabeza con un punto de ebullición bajo, el cual contenía esencialmente n-butiraldehído, etilacroleína, formaldehído, agua y trimetilamina, y un producto del fondo con alto punto de ebullición.

El producto de cabeza se condensó continuamente y se reintrodujo a los reactores descritos previamente.

50 El producto del fondo con altos puntos de ebullición provenientes del evaporador (aproximadamente 33,5 kg/h) se trató continuamente con el catalizador trimetilamina (50 g/h, en forma de una solución acuosa al 45%) y se condujo a un reactor tubular que podía calentarse, provisto con materiales de empaquetadura, con un volumen vacío de 12 l. El reactor se acondicionó térmicamente a 40 °C.

5 La descarga del reactor secundario se introdujo continuamente a la parte superior de otro dispositivo de destilación para la separación del formaldehído (vapor calentado de 11 bar), donde fue separado mediante destilación en un producto de cabeza con bajo punto de ebullición, que contenía esencialmente etilacroleína, formaldehído, agua y trimetilamina, y un producto del fondo con alto punto de ebullición. El producto de cabeza con bajo punto de ebullición (27 kg/h) se condensó continuamente y se reintrodujo al primer contenedor con dispositivo de agitación, mientras que se recogió el producto del fondo con alto punto de ebullición.

10 El producto del fondo obtenido de esta manera contenía además de agua, esencialmente dimetilolbutiraldehído, formaldehído y trazas (vestigios) de monometilolbutiraldehído. Luego se sometió a una hidrogenación continua. Para esto, la solución de reacción se hidrogenó en un reactor principal a 90 bares y 115 °C, en procedimiento de recirculación/goteo y en un reactor secundario conectado a continuación en procedimiento de recirculación. El catalizador se preparó de manera análoga a D de la DE 198 09 418. Este contenía 24% de CuO, 20 % de Cu y 46 % de TiO₂. El aparato utilizado estaba compuesto de un reactor principal calentado, de 10 m de longitud (diámetro interno: 27 mm) y un reactor secundario calentado, de 5,3 m de longitud (diámetro interno: 25 mm). El caudal de recirculación era de 25 l/h del líquido, la alimentación del reactor se ajustó a 4 kg/h. Por lo tanto, se obtuvieron 4 kg/h de descargas de hidrogenación.

20 La mezcla obtenida después de la hidrogenación se liberó luego del agua y de la trimetilamina de acuerdo con la solicitud de patente alemana intitulada "Verfahren zur Reinigung von durch Hydrierung hergestelltem Trimetilpropan durch kontinuierliche Destillation" (Proceso para purificar trimetilpropano preparado mediante hidrogenación, por medio de destilación continua) (solicitante: BASF AG). La mezcla cruda se introdujo primero a la columna de componentes con bajos puntos de ebullición, en cuyo caso se realizó la deshidratación a 400 mbar y 180°C. La alimentación se efectuó en la mitad de la columna, la proporción de reflujo se seleccionó en 0,3. Se obtuvo una descarga del fondo (1,1 kg/h). La descarga obtenida tenía la siguiente composición, determinada mediante cromatografía de gases, mostrada en la tabla 1 a continuación. La determinación mediante cromatografía de gases de las composiciones indicadas en esta solicitud de patente se realizó usando una columna DB5 de J & W Scientific

25 con una longitud de 30 m, un diámetro de 0,32 mm y un recubrimiento de 1 µm. La detección se efectuó con FID.

Ejemplo comparativo C2

30 En el ejemplo 2 se utilizó TMP preparado según el ejemplo 1. La descarga del fondo, del ejemplo 1, se condujo a una tasa de flujo de 1,15 l/h, correspondiente a un tiempo de residencia de 2,3 h, a través de un contenedor de 2,6 l acondicionado térmicamente a la temperatura ambiente, y la descarga obtenida se procesó luego, tal como se describe en DE 199 63 435. Para esto, primero se separó la fracción de componentes con altos puntos de ebullición de la solución cruda por medio de un separador de componentes con altos puntos de ebullición, consistente en una columna de arrastre con evaporador de película caída a 20 mbar. El TMP crudo, libre de componentes con altos puntos de ebullición, fue condensado en la cabeza de la columna. En el fondo de la columna se estableció una temperatura de 223°C.

35 El TMP crudo, libre de componentes con altos puntos de ebullición, se purificó mediante destilación consistente en una columna provista con una sección de arrastre y una sección de enriquecimiento. Los componentes con puntos de ebullición entre los del agua y del TMP fueron extraídos por la cabeza, los componentes residuales con puntos de ebullición altos, se reintrodujeron al separador de componentes con puntos de ebullición altos por el fondo. La purificación por destilación se llevó a cabo a una presión de 20 mbar y una proporción de reflujo de 25. El TMP purificado, con la composición descrita en la tabla 1, se obtuvo en forma gaseosa mediante extracción lateral de vapor, directamente por encima del evaporador, y se condensó.

40

Ejemplos 3 y 4

45 Los ejemplos 3 y 4 se realizan tal como el ejemplo 2, excepto que el contenedor de 2,8 l que tiene forma de un matraz o de un serpentín tubular se acondicionó térmicamente a 180°C o 200°C. Después del acondicionamiento térmico se destiló tal como se describió en el ejemplo 2 y se determinó la composición por medio de cromatografía de gases.

50 El contenido de formaldehído enlazado se calcula como la suma de la fracción de peso molecular de los equivalentes de formaldehído en el acetal de formaldehído respectivo, multiplicado por su fracción encontrada analíticamente en la mezcla de reacción. El contenido de formaldehído, también llamado número de FA, se determinó a partir de los acetales que contienen formaldehído según la fórmula:

Contenido (formaldehído) =

$$C_{(TMP-FA-Me)} \cdot \frac{M_{FA}}{M_{TMP-FA-Me}} + C_{(TMP-diFA-Me)} \cdot \frac{M_{FA}}{M_{TMP-diFA-Me}} +$$

$$C_{(cyklTMP-Formal)} \cdot \frac{M_{FA}}{M_{cyklTMP-Formal}} + C_{(TMP-FA-TMP)} \cdot \frac{M_{FA}}{M_{TMP-FA-TMP}}$$

Donde

TMP-FA-Me es TMP-formaldehído-metanol-acetal (IIIa)

FA es formaldehído

5 Me es metanol

TMP-diFA-me es TMP-didormaldehído-metanol acetal (IIIb)

cykl. TMP-formal es TMP-formal cíclico (V)

C es la concentración

M es el peso molecular.

10

Tabla 1:

No.		TMP [% en peso]	(IIIa) [% en peso]	(IIIb) [% en peso]	(V) [% en peso]	(IV) [% en peso]	Número de FA [ppm]
1	Solo deshidratación	84,0	1,39	0,38	2,04	0,5	n.d.
2	Después de destilar, sin acondicionamiento térmico	98,9	0,1	0,31	0,05	0,1	1273
3	Acondicionamiento térmico 180°C + destilación	99,0	0,1	0,19	0,05	0,05	873
4	Acondicionamiento térmico 200°C + destilación	99,2	0,02	0,09	0,02	0,05	388
IIIa TMP-di-formaldehído-metanol acetal IIIb TMP-formaldehído-metanol acetal IV bis-TMP-formal lineal V TMP-formal cíclico n.d. no determinado							

El resultado compilado en la tabla 1 muestra que el proceso de la invención proporciona TMP con contenido de formaldehído por debajo de 1000 ppm en peso, preferiblemente por debajo de 500 ppm en peso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para retirar de alcoholes polihídricos, principalmente de trimetilolpropano, acetales que contienen formaldehído, caracterizado porque después de su preparación, el alcohol polihídrico se libera de componentes con puntos de ebullición bajos, se somete a continuación a un acondicionamiento térmico y después se purifica mediante destilación.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol polihídrico empleado en el acondicionamiento térmico ha sido preparado según el proceso de hidrogenación.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el alcohol polihídrico empleado tiene un contenido de productos de 60 a 95 % en peso.
- 10 4. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el alcohol polihídrico liberado de componentes con puntos de ebullición bajos ha sido purificado mediante destilación antes del acondicionamiento térmico.
5. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque el alcohol polihídrico tiene un contenido de producto > 95 % en peso, en el caso de trimetilolpropano > 98 % en peso.
- 15 6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el paso de acondicionamiento térmico se realiza a temperaturas de 100 a 300°C, tiempos de residencia de 5 min a 24 h, y presiones de 100 mbar a 200 bar.
7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el alcohol polihídrico es trimetilolpropano.
- 20 8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el acondicionamiento térmico se opera de manera discontinua, preferentemente en un tanque con dispositivos de agitación, o continuamente, preferentemente en reactores tubulares, mediante procedimiento de fase líquida o de goteo, de la manera más preferida mediante procedimiento de fase líquida en el reactor tubular.