

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 328**

51 Int. Cl.:

C07C 29/141 (2006.01)
C07C 31/24 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 31/22 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)
C08G 18/56 (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2009** **PCT/EP2009/066522**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010** **WO10066674**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2009** **E 09764533 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2376413**

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

30 Prioridad:

09.12.2008 EP 08171040

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 599 328 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 purificación de polimetiloles

La invención se refiere a un procedimiento para la destilación de una mezcla acuosa de polimetilol, que se obtiene en la preparación de polimetiloles a partir de alcanales y formaldehído.

- 5 Los polimetiloles, tal como por ejemplo neopentilglicol ("NPG") y trimetilolpropano ("TMP"), se usan en el campo de plásticos para la preparación de lacas, revestimientos, poliuretanos y poliésteres. A escala técnica se preparan polimetiloles en la mayoría de los casos según el procedimiento de Cannizzaro. Para preparar trimetilolpropano según este procedimiento se hace reaccionar n-butilaldehído con un exceso de formaldehído en presencia de una base inorgánica. A este respecto se produce al mismo tiempo un equivalente de un formiato inorgánico como
- 10 producto de acoplamiento. La separación de la sal de trimetilolpropano es complicada y requiere gasto adicional. Además debe procesarse y purificarse la sal inorgánica (en caso de que deba usarse de manera provechosa). La producción del producto de acoplamiento representa por lo demás una pérdida de las cantidades de solución de hidróxido de sodio y formaldehído usadas de manera estequiométrica. Adicionalmente son insuficientes los rendimientos en esta reacción inorgánica de Cannizzaro en relación a n-butilaldehído, dado que en el desarrollo de
- 15 la reacción se forman partes constituyentes de alto punto de ebullición, que no pueden usarse posteriormente. Existen problemas similares, tal como se han expuesto para trimetilolpropano, en la preparación de otros polimetiloles tal como trimetiloletano (a partir de n-propanal y formaldehído) o trimetilolbutano (a partir de n-pentanal y formaldehído) o neopentilglicol (a partir de isobutilaldehído y formaldehído).

- 20 Para evitar estos inconvenientes se conoció por el documento WO 98/28253 un procedimiento de múltiples etapas para la preparación de polimetiloles, en el que se condensan aldehídos con 2 a 24 átomos de C en una primera etapa (reacción aldólica) con formaldehído usando aminas terciarias como catalizador en primer lugar para dar los correspondientes metilolalcanales y a continuación se hidrogenan en otra etapa (hidrogenación) para dar los correspondientes polimetiloles. Este procedimiento de múltiples etapas se designa habitualmente como procedimiento de hidrogenación. Este procedimiento tiene un bajo contenido en productos de acoplamiento. Tras la
- 25 primera etapa del procedimiento de hidrogenación se separan de manera destilativa los aldehídos que no han reaccionado y una parte de la base de amina generalmente de los metilolalcanales formados y se reconducen.

En el fondo de la destilación quedan (además de los metilolalcanales formados) agua, los aductos de ácido fórmico y las aminas terciarias usadas (formiato de amina) y el propio ácido fórmico. Por regla general se obtiene el polimetilolalcanal según este procedimiento como solución acuosa a del 20 % al 70 % en peso.

- 30 La solución acuosa que contiene polimetilolalcanal se hidrogena en una segunda etapa para convertir los polimetilolalcanales en los correspondientes polimetiloles, tales como TMP o NPG. En la hidrogenación se observan en general reacciones secundarias, tales como una disociación inversa del metilolalcanal para dar alcanal libre y formaldehído y además formación de éteres, ésteres y acetales. Estas reacciones secundarias conducen a una baja selectividad de hidrogenación y a bajos rendimientos de polimetiloles. Estos productos secundarios pueden alterar
- 35 también la calidad de los polimetiloles formados y su uso en determinadas aplicaciones. Así pueden descomponerse los formiatos contenidos en el producto final, formándose ácido fórmico. El ácido fórmico puede catalizar, por ejemplo, la hidrólisis de las uniones uretano o éster, lo que conduce a un envejecimiento acelerado de lacas y plásticos.

- 40 El documento WO 01/47849 A1 se refiere a un procedimiento para la separación de formiatos de trimetilolpropano del trimetilolpropano, que se preparó mediante hidrogenación de 2,2-dimetilolalcanal.

El documento WO 01/47847 A1 se refiere a un procedimiento para la destilación pura de trimetilolpropano que procede de la hidrogenación de 2,2-dimetilolpropano.

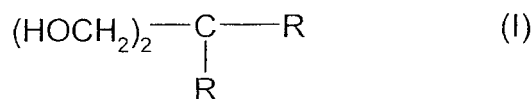
El documento WO 97/17313 A1 describe un procedimiento de múltiples etapas para la preparación de polialcoholes.

- 45 El documento WO 01/47848 A1 describe un procedimiento para la mejora del rendimiento en la preparación de alcoholes polihidroxilados mediante hidrogenación de alcanales hidroximetilados mediante descomposición de derivados de estos alcoholes. Se añaden de 5 ppm al 1 % en peso, preferentemente de 100 a 1000 ppm, de un ácido adecuado a una mezcla libre de agua, que contiene los derivados. La mezcla resultante se calienta hasta una temperatura de 100 a 300 °C y se separa el alcohol polihidroxilado mediante destilación.

- 50 En el contexto de la presente invención se encontró ahora que en particular los mono-ésteres de ácido fórmico y de los polimetiloles formados (formiato de polimetilol) contribuyen al contenido de formiato en el producto final.

El objetivo de la presente invención consistía, por tanto, en la facilitación de un procedimiento para la purificación de una mezcla acuosa de polimetilol, para obtener polimetiloles con un bajo contenido en formiatos de polimetilol.

El objetivo de la presente invención se solucionó mediante un procedimiento para la destilación de una mezcla acuosa de polimetilol, que contiene un polimetilol de fórmula (I),



5 en la que R significa en cada caso independientemente entre sí 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), caracterizado porque la destilación de la descarga de hidrogenación se realiza en una columna de destilación, que está conectada en el fondo con un evaporador, encontrándose la temperatura de fondo por encima de la temperatura de evaporación del mono-éster que se forma durante la destilación a partir de ácido fórmico y polimetilol (formiato de polimetilol).

10 La mezcla acuosa de polimetilol usada en el procedimiento presenta preferentemente la siguiente composición:

del 20 % al 90 % en peso de polimetilol (I),

del 0 % al 5 % en peso de metanol,

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

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

15 del 0,01 % al 5 % en peso del aducto de amina terciarias y ácido fórmico (formiato de amina), el resto agua.

De manera especialmente preferente tiene la mezcla acuosa de polimetilol la siguiente composición:

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

del 0,1 % al 3 % en peso de metanol,

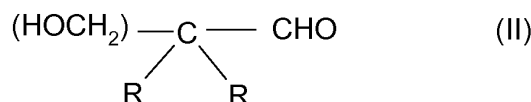
del 0,01 % al 5 % en peso de amina terciaria,

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

del 0,01 % al 5 % en peso del aducto de amina terciarias y ácido fórmico (formiato de amina), el resto agua.

25 Tales mezclas acuosas de polimetilol se obtienen preferentemente mediante reacción de múltiples etapas de alcanales con formaldehído. Preferentemente se obtiene la mezcla acuosa de polimetilol según el procedimiento de hidrogenación. Sin embargo es también realizar el procedimiento de acuerdo con la invención para la destilación de una mezcla acuosa de polimetilol con una mezcla de polimetilol, que se obtuvo mediante reacción orgánica de Cannizzaro (base orgánica fuerte y formaldehído).

30 Tal como se ha mencionado anteriormente, se obtiene la mezcla acuosa de polimetilol preferentemente en un procedimiento de hidrogenación de múltiples etapas, en el que se condensan en la etapa a) alcanales en una reacción aldólica con formaldehído en presencia de aminas terciarias como catalizador para dar metilolalcanales de fórmula (II), en la que R tiene en cada caso independientemente entre sí el significado mencionado anteriormente,



y se separa de manera destilativa a continuación en la etapa b) la mezcla de reacción obtenida de la etapa a) en un fondo que contiene predominantemente compuestos de fórmula (II) y un flujo de cabeza que contiene compuestos de bajo punto de ebullición y se hidrogena en la etapa c) la descarga de fondo de la etapa b).

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

El formaldehído se usa por regla general como solución acuosa de formaldehído en el procedimiento. El formaldehído disponible técnicamente se comercializa habitualmente en solución acuosa en concentraciones del 30

%, 37 % y 49 % en peso. Sin embargo es también posible usar soluciones de formaldehído de hasta el 60 % en peso en el procedimiento. El formaldehído técnico contiene por regla general, de manera condicionada por la preparación, ácido fórmico. Los productos de degradación de ácido fórmico pueden reducir el tiempo de permanencia del catalizador de hidrogenación en la posterior etapa de hidrogenación, lo que puede tener como consecuencia una reducción del rendimiento de polimetiloles. En una forma de realización especial se usa formaldehído que presenta un contenido en ácido fórmico de 150 ppm o menos. Un formaldehído de este tipo puede obtenerse, tal como se describe en la solicitud PCT/EP2008/052240 (WO2008/107333), mediante tratamiento de formaldehído o de una solución acuosa de formaldehído con intercambiadores de iones básicos. Como intercambiadores de aniones se tienen en consideración intercambiadores de iones en sí conocidos, muy básicos, débilmente básicos o de basicidad media en forma de gel o macroporosos. Éstos son por ejemplo intercambiadores de aniones de la estructura de resina de poliestireno con divinilbenceno reticulada con grupos amino terciario como grupos funcionales. También se tienen en consideración intercambiadores de iones a base de ácido acrílico o ácido metacrílico reticulados con divinilbenceno o resinas preparadas mediante condensación de formaldehído y fenol. En particular se tienen en consideración, por ejemplo, los productos comerciales Ambersep® 900, Amberlyst® y Amberlite® de la empresa Rohm und Haas, Philadelphia, EE.UU. así como Lewatit® de la empresa Lanxess, Leverkusen.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse alcanales con un grupo metileno en posición α con respecto al grupo carbonilo.

Preferentemente pueden usarse 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.

Igualmente pueden usarse alcanales aralifáticos como sustancias de partida, siempre que éstos contengan un grupo metileno en posición α 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. Se prefieren 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-butanol 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-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-di-metilhexil-, 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_2 a C_{12} .

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

Como aminas terciarias pueden usarse aminas, tal como se describen éstas por ejemplo en los documentos DE-A 28 13 201 y DE-A 27 02 582. Se prefieren especialmente tri-n-alkilaminas, en particular trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina y trimetilamina. Se prefieren muy especialmente trimetilamina ("TMA"), trietilamina ("TEA") y tri-n-propilamina ("TPA"), dado que estos compuestos presentan por regla general un punto de ebullición más bajo que los polimetiloles formados preferentemente y por consiguiente se facilita la separación destilativa de la mezcla de reacción. De manera especialmente preferente se usa trimetilamina ("TMA") como amina terciaria en la reacción.

La reacción aldólica puede realizarse con o sin adición de disolventes orgánicos o solubilizadores. La adición de disolventes o solubilizadores puede resultar ventajosa en particular con el uso de alcanales de cadena larga como materiales de partida. Mediante el uso de disolventes, que forman mezclas azeotrópicas de bajo punto de ebullición adecuadas con los compuestos de bajo punto de ebullición en las destilaciones individuales del procedimiento de acuerdo con la invención, puede reducirse eventualmente el gasto de energía en estas destilaciones y/o puede facilitarse la separación destilativa de los compuestos de bajo punto de ebullición de los compuestos de 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.

En la reacción aldólica, la proporción molar de en cada caso alcanal recién añadido con respecto a la cantidad añadida de formaldehído asciende de manera conveniente a entre 1:1 y 1:5, preferentemente de 1:2 a 1:3,5.

La cantidad de catalizador de amina terciaria añadido en la reacción aldólica asciende en relación al alcanal añadido por regla general a de 0,001 a 0,2, preferentemente de 0,01 a 0,07 equivalentes, es decir la amina se usa

habitualmente en cantidades catalíticas.

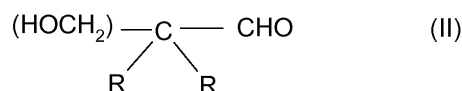
La reacción aldólica se realiza en general a una temperatura de 5 a 100 °C, preferentemente de 15 a 80 °C y el tiempo de permanencia se ajusta dependiendo de la temperatura en general en de 0,25 a 12 horas.

- 5 Las conducciones de reacción descritas para la reacción aldólica pueden realizarse a una presión de en general 100 a 3000 kPa, preferentemente de 100 a 1500 kPa, de manera especialmente preferente de 100 a 500 kPa, de manera conveniente por debajo de la presión propia del respectivo sistema de reacción.

- 10 La reacción aldólica puede realizarse de manera discontinua o continua. Preferentemente se realiza la reacción aldólica en un reactor de recipiente agitador accionado de manera continua o una cascada de recipientes agitadores accionados de manera continua. Para el ajuste del tiempo de permanencia puede reconducirse una parte de la descarga de reacción procedente de un recipiente agitador al respectivo reactor de recipiente agitador.

La descarga de la reacción aldólica contiene habitualmente compuestos de partida que no han reaccionado, tales como formaldehído, alcanales, así como el catalizador de amina terciaria usado y eventualmente agua.

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



- 15 en la que R significa en cada caso independientemente entre sí 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 con el uso de isobutiraldehído como producto de partida o dimetilolbutanal, que se forma con el uso de n-butiraldehído como producto de partida. Habitualmente contiene la descarga también impurezas y productos secundarios de la reacción aldólica, tal como ácido fórmico, que pueden producirse mediante la reacción de Cannizzaro o Tischtschenko a partir de formaldehído, y sales de formiato de los catalizadores de amina usados, tal como formiato de trimetilamonio.
- 20

La descarga de la reacción aldólica se separa habitualmente de manera destilativa a continuación (etapa b)).

- 25 Según esto se alimenta la descarga de la reacción aldólica a un dispositivo de destilación, habitualmente una columna, en la que se separa en partes constituyentes muy volátiles y poco volátiles. A este respecto se seleccionan las condiciones de destilación por regla general de modo que se forme una fracción de compuestos de bajo punto de ebullición, en la que están contenidos como componentes esenciales alcanal que no ha reaccionado, formaldehído y eventualmente agua y metanol. Esta denominada fracción de compuestos de bajo punto de ebullición puede reconducirse a la primera etapa del procedimiento de hidrogenación, la reacción aldólica, o puede alimentarse a otra etapa de procesamiento.

- 30 Tras la separación de la fracción de compuestos de bajo punto de ebullición queda en el procesamiento destilativo expuesto un producto de fondo poco volátil, que está constituido esencialmente por metilolalcanal (II), por ejemplo hidroxipivalinaldehído, agua, ácido fórmico así como formiato de amina.

- 35 Con el uso de TMA como amina terciaria, se seleccionan las condiciones de destilación de modo que TMA esté contenida también en parte en la fracción de compuestos de bajo punto de ebullición y esté presente en baja parte en el producto de fondo. Con el uso de aminas, que tienen un punto de ebullición más alto que TMA, se seleccionan las condiciones de destilación de modo que las aminas terciarias se acumulen en el producto de fondo.

- 40 La separación destilativa debía realizarse preferentemente con presión moderada, para no descomponer mediante la elevada temperatura los metilolalcanales (II). Por ejemplo puede convertirse el hidroxipivalinaldehído en hidroxipivalato de neopentilglicol (HPN). Por otra parte no debía ser la presión demasiado baja para condensar aún en la cabeza los compuestos de bajo punto de ebullición alcanal, tal como isobutiraldehído, y base de amina, por ejemplo trietilamina, tal como trimetilamina. Por tanto, la destilación no debía tener lugar tampoco a presión demasiado baja, dado que por regla general por debajo de aproximadamente 60 °C la solubilidad de alcanal (II), tal como hidroxipivalinaldehído (HPA), disminuye en la solución acuosa de manera repentina hasta aproximadamente del 1 % al 3 % en peso, dependiendo del contenido en alcanal y metanol. Adicionalmente debía realizarse la separación de la descarga de la reacción aldólica de manera que la cantidad de metanol en el flujo de compuestos de bajo punto de ebullición se mantenga lo más baja posible, para que no aumente el nivel de la concentración de metanol en la reacción aldólica. Se introduce metanol por regla general a través de la solución acuosa de formaldehído, que contiene dependiendo de las condiciones de preparación aproximadamente del 1 % al 3 % en peso de metanol. El punto de ebullición de metanol es por regla general más bajo que el del alcanal que no ha reaccionado, de modo que se acumula metanol en la cabeza de la columna y por consiguiente se produce un
- 50

aumento de nivel de la concentración de metanol en el proceso. Para mantener baja la concentración de metanol pueden tomarse distintas medidas.

Por un lado es ventajoso usar formaldehído con bajo contenido en metanol como producto de partida en la reacción aldólica.

- 5 Adicionalmente es posible descargar metanol junto con alcanal que no ha reaccionado del proceso, lo que conduce a una pérdida de alcanal.

En una forma de realización preferente se realiza la destilación sin embargo en condiciones específicas, de modo que se retenga metanol de manera suficiente en el fondo de la columna. Esta forma de realización preferente de la separación destilativa de la descarga de la reacción aldólica se ha descrito en la solicitud PCT/EP2008/052240.

- 10 En esta forma de realización se realiza la separación destilativa en una fracción de compuestos de bajo punto de ebullición y el producto de fondo en general a de 50 a 200 °C, preferentemente a de 90 a 160 °C y con una presión de en general 0,01 kPa a 1000 kPa, preferentemente de 50 a 500 kPa, en particular con presión atmosférica, en una columna de destilación. La columna de destilación se acciona habitualmente con una presión de cabeza en el intervalo de 50 a 150 kPa.

- 15 En la zona de cabeza se prevé preferentemente una condensación de dos etapas, en la que los vapores desprendidos se conducen en primer lugar a un condensador parcial accionado a una temperatura en el intervalo de 50 a 80 °C, cuyo condensado se reconduce al menos parcialmente a la columna de destilación, y en la que los vapores desprendidos no condensados en el condensador parcial se alimentan a un condensador conectado posteriormente, accionado a una temperatura en el intervalo de -40 a +30 °C, cuyo condensado se descarga al menos parcialmente.
- 20

Preferentemente se reconduce el condensado del condensador parcial en más del 70 % en peso, de manera especialmente preferente completamente a la columna de destilación. A este respecto se reconduce el condensado preferentemente a la cabeza de la columna. El condensado del condensador conectado posteriormente se descarga preferentemente en al menos el 70 % en peso, en particular completamente.

- 25 El condensador parcial se acciona a una temperatura en el intervalo de 50 a 80 °C, preferentemente de 55 a 60 °C. El condensador conectado posteriormente se acciona a una temperatura en el intervalo de -40 a +30 °C, preferentemente de -10 a +10 °C. La presión de la cabeza asciende de manera especialmente preferente a de 100 a 120 kPa.

- 30 El fondo de la columna de destilación está conectado preferentemente con un evaporador con tiempo de permanencia corto, que se acciona a una temperatura en el intervalo de 90 a 130 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 105 °C. A este respecto se trata en el caso del evaporador de manera especialmente preferente de un evaporador de película descendente, además pueden usarse preferentemente un evaporador de película renovada o un evaporador de vía corta. A este respecto es esencial que se consiga un tiempo de permanencia corto y con ello una baja carga térmica. El evaporador puede suministrarse de manera adecuada con calor, por ejemplo con vapor a 400 kPa.
- 35

- 40 Preferentemente presenta la columna de destilación módulos internos para aumentar la potencia de separación. A este respecto se alimenta la descarga de reacción de la aldolización preferentemente a una zona espacial entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de los platos teóricos de la columna de destilación, de manera especialmente preferente a una zona espacial entre $\frac{1}{3}$ y $\frac{2}{3}$ de los platos teóricos de la columna de destilación. Por ejemplo puede realizarse la alimentación aproximadamente por encima del centro de los platos teóricos (proporción 3:4). Los módulos internos destilativos pueden encontrarse por ejemplo como empaquetadura ordenada, por ejemplo como empaquetadura metálica como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede encontrarse también una empaquetadura con superficie específica más baja o elevada, o puede usarse una empaquetadura de material textil o una empaquetadura con otra geometría como Mellapak 252 Y. Con el uso de estos módulos internos destilativos es ventajosa la baja pérdida de presión y la
- 45 baja retención de líquido específica en comparación con, por ejemplo, platos de válvula. En el condensador parcial se produce como condensado predominantemente agua, que preferentemente se alimenta a la columna completamente como reflujo. En la preparación de NPG puede obtenerse como condensado por ejemplo una mezcla que contiene aproximadamente el 10 % en peso de isobutiraldehído, aproximadamente el 5 % en peso de base de amina como trimetilamina, aproximadamente el 1 % en peso de hidroxipivalinaldehído y aproximadamente el 5 % en
- 50 peso de metanol además de agua, cuando se usa isobutiraldehído como producto de partida. En este caso contienen los vapores desprendidos residuales la cantidad predominante de isobutiraldehído y base de amina como trimetilamina. Éstos se hacen precipitar a ser posible completamente en el condensador conectado posteriormente. Como medio de refrigeración puede usarse según esto preferentemente agua a ser posible fría (por ejemplo aproximadamente a 5 °C) o una mezcla fría (por ejemplo glicol-agua con por ejemplo -20 °C). Preferentemente se
- 55 descarga una mezcla enriquecida con metilolalcanal (II), por ejemplo hidroxipivalinaldehído o dimetilolbutanal, del

fondo del evaporador. También es posible una descarga de la circulación.

El producto de fondo poco volátil procedente de la separación destilativa de la descarga de la reacción aldólica puede enfriarse para reducir la carga térmica antes del procesamiento posterior en un refrigerador con una temperatura de refrigerador en el intervalo de 50 a 80 °C, de manera especialmente preferente de 55 a 60 °C.

- 5 La descarga de fondo así obtenida de la etapa b) puede hidrogenarse posteriormente en la etapa c).

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

- 10 En la hidrogenación se usan preferentemente catalizadores que contienen al menos un metal del grupo secundario 8 a 12 del sistema periódico de los elementos tales como Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, An, Zn, Cd, Hg, preferentemente Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt, de manera especialmente preferente Cu, preferentemente sobre un material de soporte. Como material de soporte se usa preferentemente un material de soporte de los óxidos de titanio, zirconio, hafnio, silicio y/o aluminio.

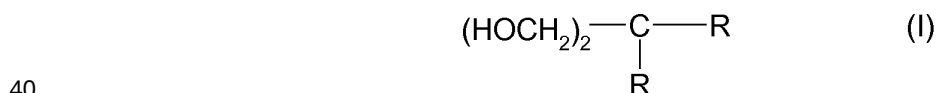
- 15 La preparación de los catalizadores que pueden usarse puede realizarse según procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la preparación de catalizadores de soporte de este tipo. Preferentemente pueden usarse también catalizadores de soporte que presentan cobre sobre un material de soporte que contiene óxido de aluminio o dióxido de titanio en presencia o ausencia de uno o varios de los elementos magnesio, bario, cinc o cromo. Los catalizadores de este tipo y su preparación se conocen por el documento WO 99/44974. Adicionalmente son adecuados catalizadores de soporte que contienen cobre, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 20 95/32171 y los catalizadores divulgados en los documentos EP-A 44 444 y DE 19 57 591 para la hidrogenación.

- 25 La hidrogenación puede realizarse de manera discontinua o continua por ejemplo en un tubo reactor relleno con un apilamiento de catalizador, en el que la solución de reacción se conduce a través del apilamiento de catalizador, por ejemplo en modo de conducción de escurrimiento o de fondo, tal como se describe en el documento DE-A 19 41 633 o DE-A 20 40 501. Puede ser ventajoso reconducir un flujo parcial de la descarga de reacción, eventualmente con enfriamiento, y conducirlo de nuevo a través del lecho sólido de catalizador. Igualmente puede ser ventajoso realizar la hidrogenación en varios reactores conectados uno detrás de otro, por ejemplo en de 2 a 4 reactores, realizándose en los reactores individuales antes del último reactor, la reacción de hidrogenación solo hasta una conversión parcial de por ejemplo del 50 % al 98 % y completándose la hidrogenación solo en el último reactor. A este respecto puede ser conveniente enfriar la descarga de hidrogenación del reactor precedente antes de su entrada en el reactor 30 posterior, por ejemplo por medio de dispositivos de refrigeración o mediante inyección de gases fríos, tales como hidrógeno o nitrógeno o mediante introducción de un flujo 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.

- 35 La alimentación de hidrogenación se mezcla por regla general delante de la entrada del reactor de hidrogenación con amina terciaria hasta que la descarga de hidrogenación presente un valor de pH de 7 a 9. Es también posible alimentar la alimentación de hidrogenación y la amina terciaria de manera separada en el reactor y mezclarlas allí. Como aminas terciarias pueden usarse las aminas terciarias mencionadas anteriormente, en particular TMA.

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



en la que R significa en cada caso independientemente entre sí 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).

- 45 Tal como se ha mencionado anteriormente, presenta la mezcla acuosa de polimetilol preferentemente la siguiente composición:

del 20 % al 90 % en peso de polimetilol (I),

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

el resto agua.

5 De manera especialmente preferente tiene la mezcla acuosa de polimetilol la siguiente composición:

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

del 0,1 % al 3 % en peso de metanol,

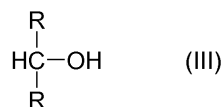
del 0,01 % al 5 % en peso de amina terciaria,

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

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

el resto agua.

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



15 en la que R tienen en cada caso independientemente entre sí el significado mencionado anteriormente.

La mezcla acuosa de polimetilol se purifica de acuerdo con la invención, separándose 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 acuerdo con la invención mediante destilación.

20 La destilación se realiza preferentemente de modo que los compuestos de bajo punto de ebullición, tales como agua, alcohol de fórmula (III), metanol y amina terciaria se separan a vacío por encima de la cabeza, en particular cuando la amina usada tiene un punto de ebullición más bajo que el polimetilol formado, tal como es el caso con TMA, TEA y TPA.

25 Si se usa una amina terciaria que presente un punto de ebullición más alto que el polimetilol formado, entonces se separa la amina terciaria junto con el polimetilol formado en el fondo y se acumula en una etapa de destilación posterior en el fondo de la columna, mientras que polimetilol se extrae como producto de cabeza.

En el contexto de la presente invención se encontró que una parte de los formiatos de amina reacciona durante la destilación en el fondo de la columna o en la parte de separación de la columna con compuestos de polimetilol, con formación de las aminas libres y de los formiatos de los compuestos de polimetilol. Según esto se forma preferentemente el monoéster de ácido fórmico y el compuesto de polimetilol, que se designa en el contexto de esta divulgación como formiato de polimetilol. Las aminas liberadas mediante la reacción de transesterificación se separan por regla general en la destilación junto con los otros compuestos de bajo punto de ebullición en la cabeza de la columna. La destilación debía regularse, por tanto, de modo que la concentración de los formiatos de polimetilol formados en la descarga de fondo se mantenga baja y el producto objetivo, el polimetilol, sea a ser posible puro. Esto se realiza de acuerdo con la invención debido a que se selecciona en la destilación una temperatura de fondo por encima de la temperatura de evaporación del formiato de polimetilol, de modo que los formiatos de polimetilol se transfieran completamente o en gran parte completamente mediante evaporación a la fase gaseosa. La mejora del rendimiento y de la calidad del producto, provocada mediante las medidas de acuerdo con la invención puede atribuirse probablemente a que los formiatos de polimetilol tengan un punto de ebullición habitualmente más alto que los otros compuestos de bajo punto de ebullición y por tanto los formiatos de polimetilol se hagan precipitar por regla general en la parte de concentración de las columnas con correspondiente proporción de reflujo. Los formiatos de polimetilol precipitados en la parte de concentración pueden hidrolizarse con agua con formación inversa de ácido fórmico y del compuesto de polimetilol. El ácido fórmico se separa habitualmente en la cabeza de la columna, mientras que puede descargarse el compuesto de polimetilol por regla general del fondo de la

columna.

En una forma de realización preferente se realiza la destilación de la siguiente manera:

El condensador se acciona en esta forma de realización preferente por regla general a una temperatura, condensándose la parte predominante de los compuestos de bajo punto de ebullición con la correspondiente presión de la cabeza.

Por regla general se encuentra la temperatura de funcionamiento del condensador en el intervalo de 0 a 80 °C, preferentemente de 20 a 50 °C.

Como medio de refrigeración puede usarse según esto preferentemente agua a ser posible fría (por ejemplo aproximadamente a 5 °C) o una mezcla fría (por ejemplo glicol-agua con por ejemplo -20 °C).

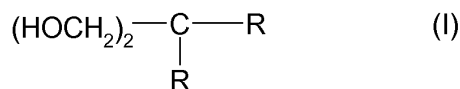
- La presión de la cabeza asciende de manera especialmente preferente a de 0,1 a 90 kPa, de manera especialmente preferente a de 1 a 50 kPa. El vacío se genera habitualmente a gran escala por medio de un proyector de vapor. En el fondo de la columna se ajusta preferentemente una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de evaporación del formiato de polimetilol, de modo que el formiato de polimetilol se transfiera completamente o en gran parte completamente a la fase gaseosa. De manera especialmente preferente se ajusta una temperatura, que se encuentra del 5 % al 50 % por encima de la temperatura de ebullición del formiato de polimetilol y se encuentra de manera muy especialmente preferente del 10 % al 20 % por encima de la temperatura de ebullición del formiato de polimetilol. Por ejemplo, en la preparación de NPG usando TMA como amina terciaria y una presión de la cabeza de la columna de 17,5 kPa, puede ajustarse preferentemente una temperatura de la columna de 150 a 170 °C, de manera especialmente preferente de 160 a 165 °C. El reflujo en la cabeza de la columna se ajusta por regla general de modo que se retenga la cantidad predominante del formiato de polimetilol en la columna. Preferentemente se reconduce el condensado que se produce en el condensador en más del 30 % en peso, preferentemente en más del 60 % en peso, a la columna de destilación. A este respecto se reconduce el condensado preferentemente a la cabeza de la columna. La energía necesaria para la evaporación se incorpora habitualmente por un evaporador en el fondo de la columna. A este respecto se trata en el caso del evaporador habitualmente de un evaporador de circulación natural o evaporador de circulación forzada. Sin embargo pueden usarse también evaporadores con tiempo de permanencia corto, evaporador de película descendente, evaporador de tubo helicoidal, evaporador de película renovada o un evaporador de vía corta. El evaporador puede suministrarse de manera adecuada con calor, por ejemplo con 1600 kPa de vapor o aceite portador de calor.

- Preferentemente presenta la columna de destilación módulos internos para aumentar la potencia de separación. Los módulos internos destilativos pueden encontrarse por ejemplo como empaquetadura ordenada, por ejemplo como empaquetadura metálica como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede encontrarse también una empaquetadura con superficie específica más baja o elevada, o puede usarse una empaquetadura de material textil o una empaquetadura con otra geometría como Mellapak 252 Y. Con el uso de estos módulos internos destilativos es ventajosa la baja pérdida de presión y la baja retención de líquido específica en comparación con, por ejemplo, platos de válvula. Los módulos internos pueden encontrarse en una o varias secciones. La descarga de la hidrogenación se alimenta preferentemente a una zona espacial entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de los platos teóricos de la columna de destilación, de manera especialmente preferente a una zona espacial entre $\frac{1}{3}$ y $\frac{2}{3}$ de los platos teóricos de la columna de destilación. Por ejemplo puede realizarse la alimentación aproximadamente por encima del centro de los platos teóricos (proporción 3:4). El número de los platos teóricos se encuentra en general en el intervalo de 5 a 30, preferentemente de 10 a 20.

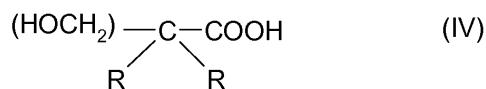
- En el condensador se produce como condensado una mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que se alimenta a la columna tal como se ha descrito anteriormente, en parte predominante como reflujo. Por ejemplo puede contener la mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición amina, agua así como alcoholes de fórmula (III), como iso-butanol a partir de isobutiraldehído o n-butanol a partir de n-butiraldehído, así como metanol a partir de formaldehído. Los vapores desprendidos residuales no condensados pueden alimentarse de manera energéticamente ventajosa directamente en forma de gas a la combustión, o se alimentan a una columna de destilación que trabaja con presión ambiente aproximada. Esta columna posterior sirve para la separación destilativa adicional del condensado.

- Preferentemente se descarga del fondo del evaporador una descarga que contiene predominantemente el compuesto de polimetilol. También es posible una descarga de la circulación del evaporador. La descarga de fondo se designa en el contexto de la presente invención como "polimetilol bruto". El "polimetilol bruto" obtenido de acuerdo con la invención contiene una proporción de formiato de polimetilol más baja en comparación con el estado de la técnica. Preferentemente asciende la proporción de formiato de polimetilol a menos de 1500 ppm en peso, preferentemente a menos de 1200 ppm en peso, de manera especialmente preferente a menos de 800 ppm en peso y en particular preferentemente a menos de 600 ppm en peso.

El polimetilol bruto contiene además polimetilol de fórmula (I)



en la que R significa en cada caso independientemente entre sí 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, así como hidroxiaácido de fórmula (IV),



5

en la que R tiene en cada caso independientemente entre sí el significado mencionado anteriormente.

El polimetilol bruto presenta preferentemente la siguiente composición:

del 90 % al 99 % en peso de polimetilol (I),

del 0,01 % al 5 % en peso de hidroxiaácido de fórmula (IV),

10 del 0 % al 5 % en peso de compuestos secundarios orgánicos.

De manera especialmente preferente tiene el polimetilol bruto la siguiente composición:

del 95 % al 99 % en peso de polimetilol (I),

del 0,1 % al 2 % en peso de hidroxiaácido de fórmula (IV),

del 0 % al 3 % en peso de compuestos secundarios orgánicos.

15 Un polimetilol bruto de este tipo se obtiene, tal como se ha descrito anteriormente, preferentemente mediante reacción de múltiples etapas de alcanales con formaldehído. Preferentemente se obtiene el polimetilol bruto según el procedimiento de hidrogenación.

20 Para separar los componentes ácidos, que se encuentran en el fondo, de punto de ebullición más alto, en particular hidroxiaácidos de fórmula (IV) con baja pérdida de compuesto de polimetilol, se en la destilación como evaporador de fondo en una forma de realización especialmente preferente al menos un evaporador con bajo tiempo de permanencia, por ejemplo un evaporador de película descendente con descarga de residuos, un evaporador de capa fina o evaporador de tubo helicoidal.

En una forma de realización especial puede estar configurado el fondo de la columna como fondo aislado para reducir más el tiempo de permanencia en el fondo de la columna.

25 Preferentemente se realiza la destilación del polimetilol bruto en las siguientes condiciones:

De manera ventajosa se reconduce el condensado que se produce en el condensador en más del 30 % en peso, de manera especialmente preferente en más del 50 % en peso a la columna de destilación (flujo de reflujo). A este respecto se reconduce el condensado preferentemente a la cabeza de la columna.

30 El condensador se acciona a una temperatura en el intervalo de 50 a 180 °C, preferentemente de 130 a 160 °C. Como medio de refrigeración puede usarse según esto preferentemente a ser posible agua, que evapora según esto.

La presión de la cabeza asciende de manera especialmente preferente a de 0,1 a 90 kPa. El vacío se genera habitualmente a escala técnica por medio de un proyector de vapor.

35 La temperatura de fondo se selecciona por regla general de modo que se transfiere polimetilol a la fase gaseosa, mientras que el hidroxiaácido de fórmula (IV) permanece en el fondo de la columna. Preferentemente se ajusta una temperatura de fondo que se encuentra en el intervalo del 100 % al 150 %, preferentemente del 105 % al 140 %, de manera especialmente preferente del 110 % al 130 % de la temperatura de ebullición del polimetilol. Por ejemplo, en la preparación de NPG usando TMA como amina terciaria y una presión de la cabeza de la columna de 15 kPa, puede ajustarse preferentemente una temperatura del fondo de la columna de 150 a 200 °C, de manera

especialmente preferente de 160 a 190 °C.

El fondo de la columna de destilación está conectado preferentemente con al menos un evaporador con bajo tiempo de permanencia.

5 El fondo de la columna de destilación y el evaporador con bajo tiempo de permanencia forman de acuerdo con la invención de manera conjunta la etapa de evaporación.

10 El tiempo de permanencia de la etapa de evaporación se calcula de acuerdo con la divulgación, dividiéndose el volumen de la retención de líquido en la parte caliente de la columna ($V_{\text{retención}}$) entre la suma del reflujo y el caudal de entrada de la columna ($V_{\text{retención}}/(\text{flujo de entrada} + \text{flujo de reflujo})$), calculándose la retención de líquido en la parte caliente de la columna ($V_{\text{retención}}$) a partir del volumen de la retención del fondo de la columna ($V_{\text{retención-fondo}}$) más el volumen de la retención del evaporador ($V_{\text{retención-evaporador}}$) ($V_{\text{retención}} = V_{\text{retención-fondo}} + V_{\text{retención-evaporador}}$).

15 El tiempo de permanencia en la etapa de evaporación asciende ventajosamente a menos de 45 minutos, preferentemente menos de 30 minutos, de manera especialmente preferente menos de 15 minutos, en particular preferentemente menos de 10 minutos y de manera muy especialmente preferente menos de 5 minutos. En general se prefiere seleccionar el tiempo de permanencia en la etapa de evaporación de modo que con temperaturas de fondo muy altas se ajusta de manera correspondiente un tiempo de permanencia más corto.

A una temperatura de fondo, que se encuentra en el intervalo del 130 % al 150 % de la temperatura de ebullición del polimetilol, asciende el tiempo de permanencia en la etapa de evaporación preferentemente a 5 minutos y menos, de manera especialmente preferente a 4 minutos y menos y de manera muy especialmente preferente a 3 minutos y menos.

20 A una temperatura de fondo, que se encuentra en el intervalo del 120 % al 130 % de la temperatura de ebullición del polimetilol, asciende el tiempo de permanencia en la etapa de evaporación preferentemente a 30 minutos y menos, de manera especialmente preferente a 15 minutos y menos y de manera muy especialmente preferente a 10 minutos y menos y en particular preferentemente a 5 minutos y menos.

25 A una temperatura de fondo, que se encuentra en el intervalo del 100 % al 120 % de la temperatura de ebullición del polimetilol, asciende el tiempo de permanencia en la etapa de evaporación preferentemente a 45 minutos y menos, de manera especialmente preferente a 30 minutos y menos y de manera muy especialmente preferente a 15 minutos y menos y en particular preferentemente a 10 minutos y menos.

En otra forma de realización especial está conectado el evaporador con bajo tiempo de permanencia con al menos otro evaporador con bajo tiempo de permanencia.

30 El fondo de la columna de destilación y el evaporador con bajo tiempo de permanencia forman en esta forma de realización preferente de acuerdo con la definición de manera conjunta la primera etapa de evaporación. El evaporador o los otros evaporadores con bajo tiempo de permanencia forman de acuerdo con la definición la segunda o la (1+n)-ésima (con $n \geq 2$) etapa de evaporación. Preferentemente está conectado el evaporador con bajo tiempo de permanencia con otro evaporador con bajo tiempo de permanencia (realización en dos etapas). En esta forma de realización se introduce habitualmente la parte predominante de la energía necesaria para la evaporación en la primera etapa de evaporación. En la segunda etapa de evaporación puede conseguirse entonces la temperatura más alta necesaria para la evaporación con un tiempo de permanencia más corto, de modo que el tiempo de permanencia en la segunda etapa de evaporación es más bajo. La primera etapa está configurada preferentemente como evaporador de película descendente o evaporador de tubo helicoidal. La segunda etapa de esta forma de realización especial es preferentemente un evaporador de película descendente, evaporador de tubo helicoidal o evaporador de capa fina. El tiempo de permanencia en la primera etapa de evaporación se calcula de acuerdo con la divulgación, dividiéndose el volumen de la retención de líquido en la parte caliente de la columna ($V_{\text{retención}}$) entre la suma del reflujo y el caudal de entrada de la columna ($V_{\text{retención}}/(\text{flujo de entrada} + \text{flujo de reflujo})$), calculándose la retención de líquido en la parte caliente de la columna ($V_{\text{retención}}$) a partir del volumen de la retención del fondo de la columna ($V_{\text{retención-fondo}}$) más el volumen de la retención del evaporador ($V_{\text{retención-evaporador}}$) ($V_{\text{retención}} = V_{\text{retención-fondo}} + V_{\text{retención-evaporador}}$). El tiempo de permanencia de la segunda etapa de evaporación se calcula de acuerdo con la divulgación, dividiéndose la retención de líquido del segundo evaporador entre el flujo de entrada del segundo evaporador. El tiempo de permanencia de la (1+n)-ésima etapa de evaporación se calcula de manera correspondiente a esto de acuerdo con la divulgación, dividiéndose la retención de líquido del (1+n)-ésimo evaporador entre el flujo de entrada del (1+n)-ésimo evaporador. En esta forma de realización preferente se encuentra la temperatura de fondo en la primera etapa de evaporación ventajosamente por encima de la temperatura de evaporación del polimetilol. Preferentemente asciende la temperatura de fondo en la primera etapa de evaporación en el intervalo del 100 % al 130 %, de manera especialmente preferente del 110 % al 125 % de la temperatura de ebullición del polimetilol. La temperatura en la segunda etapa de evaporación se selecciona en general de modo que se transfiera casi completamente el polimetilol en la fase gaseosa.

55

- Preferentemente asciende la temperatura en la segunda etapa de evaporación a del 105 % al 150 %, de manera especialmente preferente a del 120 % al 150 %, en particular preferentemente a del 130 % al 140 % de la temperatura de ebullición del polimetilol. El tiempo de permanencia en la primera etapa de evaporación asciende ventajosamente a menos de 45 minutos, preferentemente a menos de 30 minutos, de manera especialmente preferente a menos de 15 minutos, en particular preferentemente a menos de 10 minutos y de manera muy especialmente preferente a menos de 5 minutos. El tiempo de permanencia en la segunda etapa de evaporación asciende ventajosamente a menos de 30 minutos, preferentemente a menos de 15 minutos, de manera especialmente preferente a menos de 5 minutos, en particular preferentemente a menos de 2 minutos y de manera muy especialmente preferente a menos de 1 minuto. En general se selecciona preferentemente el tiempo de permanencia de la etapa de evaporación de modo que con temperaturas de fondo más altas se ajusta de manera correspondiente un tiempo de permanencia más corto. Tal como se han mencionado anteriormente, puede estar conectado el evaporador con bajo tiempo de permanencia con más de un evaporador adicional con bajo tiempo de permanencia, por ejemplo con 2 o 3 evaporadores, formando el último de los evaporadores en la cadena la denominada última etapa de evaporación. El tiempo de permanencia y las temperaturas en la última etapa de evaporación corresponden a los tiempos de permanencia y temperaturas de la segunda etapa de evaporación en la realización en dos etapas.
- Preferentemente puede ajustarse, en la preparación de NPG usando TMA como amina terciaria, en la primera etapa de evaporación una temperatura de fondo de 135 a 170 °C, de manera especialmente preferente de 150 a 160 °C con un tiempo de permanencia inferior a 45 minutos, preferentemente inferior a 30 minutos. En la segunda etapa de evaporación se ajusta preferentemente una temperatura de 160 a 220 °C, preferentemente de 180 a 200 °C con un tiempo de permanencia inferior a 15 minutos, preferentemente inferior a 10 minutos y de manera especialmente preferente inferior a 5 minutos.
- Preferentemente presenta la columna de destilación módulos internos para aumentar la potencia de separación. Los módulos internos destilativos pueden encontrarse por ejemplo como empaquetadura ordenada, por ejemplo como empaquetadura metálica como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede encontrarse también una empaquetadura con superficie específica más baja o elevada, o puede usarse una empaquetadura de material textil o una empaquetadura con otra geometría como Mellapak 252 Y. Con el uso de estos módulos internos destilativos es ventajosa la baja pérdida de presión y la baja retención de líquido específica en comparación con, por ejemplo, platos de válvula. Los módulos internos pueden encontrarse en una o varias secciones. La descarga de la hidrogenación se alimenta preferentemente a una zona espacial entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de los platos teóricos de la columna de destilación, de manera especialmente preferente a una zona espacial entre $\frac{1}{3}$ y $\frac{2}{3}$ de los platos teóricos de la columna de destilación. Por ejemplo puede realizarse la alimentación aproximadamente por encima del centro de los platos teóricos (proporción 3:4). El número de los platos teóricos se encuentra en general en el intervalo de 5 a 30, preferentemente de 10 a 20.
- En estas condiciones, por regla general para los polimetiloles preferentes (neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano y trimetilolbutano) se separa el polimetilol de fórmula (I) de más bajo punto de ebullición del hidroxiácido de fórmula (IV) de punto de ebullición más alto. Si se usan otros polimetiloles en el procedimiento, entonces pueden seleccionarse necesariamente sus otras condiciones de presión y temperatura para que pueda separarse el polimetilol del hidroxiácido.
- En el condensador se produce preferentemente como condensado polimetilol purificado. La pureza del polimetilol asciende preferentemente al menos al 99,0 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 99,2 % en peso. La composición que se produce como condensado contiene preferentemente polimetilol de fórmula (I) y de 1 a 10000 ppm en peso del éster de polimetilol de fórmula (I) e hidroxiácido de fórmula (IV), preferentemente de 5 a 5000 ppm en peso y de manera especialmente preferente de 10 a 1000 ppm en peso del éster de polimetilol de fórmula (I) e hidroxiácido de fórmula (IV). La composición que se produce como condensado contiene por regla general además una baja proporción de formiato de polimetilol. De acuerdo con esto contiene la composición de polimetilol de fórmula (I) y de 1 a 10000 ppm en peso de formiato de polimetilol, preferentemente de 5 a 5000 ppm en peso y de manera especialmente preferente de 10 a 1500 ppm en peso de formiato de polimetilol.
- Los vapores desprendidos residuales no condensados contienen por regla general además de aire de fuga y trazas de agua predominantemente NPG y se reconducen ventajosamente de manera directa en forma de gas a la destilación.
- Preferentemente se descarga del fondo del evaporador una descarga que contiene predominantemente compuesto de punto de ebullición más alto, tal como hidroxiácidos de fórmula (IV), por ejemplo ácido hidroxipivalico (HPS).
- El fondo puede desecharse o bien térmicamente en una combustión o puede alimentarse a una columna de destilación conectada posteriormente, descomponiéndose éste en varias fracciones. Por ejemplo puede descomponerse el fondo procedente de la preparación de NPG en una fracción de bajo punto de ebullición, sobre todo que contiene HPS, una fracción de punto de ebullición medio sobre todo que contiene HPN (>97 % de HPN) y una fracción de alto punto de ebullición (sobre todo éster de HPS y HPN).

Las ventajas de la presente invención consisten en que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen polimetiloles con una baja proporción de formiatos de polimetilol. Por consiguiente, los polimetiloles obtenidos con el procedimiento de acuerdo con la invención son especialmente muy adecuados para su uso en polímeros o redes, tales como lacas y revestimientos, en los que pueden disociarse enlaces mediante catálisis ácida, por ejemplo en poliésteres o poliuretanos. Los polimetiloles obtenidos con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan en estas aplicaciones una alta estabilidad.

De manera muy especialmente preferente pueden usarse polimetiloles con un contenido en formiato de polimetilol inferior a 10000 ppm en peso, preferentemente inferior a 5000 ppm en peso y de manera especialmente preferente inferior a 1500 ppm en peso, para la mejora de la estabilidad frente a la hidrólisis en polímeros o redes. En particular puede usarse también preferentemente una composición que contiene polimetilol de fórmula (I) y de 1 a 10000 ppm en peso de formiato de polimetilol, preferentemente de 5 a 5000 ppm en peso y de manera especialmente preferente de 10 a 1500 ppm en peso de formiato de polimetilol, para la mejora de la estabilidad frente a la hidrólisis en polímeros o redes.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que los polimetiloles pueden prepararse con un rendimiento muy alto. Esto conduce en total a una mejora de la rentabilidad del proceso de preparación de polimetilol. Mediante la separación de acuerdo con la invención de los productos y productos secundarios que se producen puede mejorarse más la rentabilidad del procedimiento, dado que la mayoría de los componentes pueden reciclarse, por ejemplo mediante reconducción en el proceso. Se reduce la proporción de compuestos que deben alimentarse a una eliminación de residuos, de modo que los costes de eliminación de residuos pueden reducirse en el procedimiento de acuerdo con la invención.

La invención se explica por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1:

Preparación de una mezcla acuosa de polimetilol con el procedimiento de hidrogenación

Etapas a) reacción aldólica:

Se llevó a reacción aproximadamente 750 g/h de isobutiraldehído (aproximadamente >99,5 % en superficie-CG de IBA) con aproximadamente 700 g/h de formaldehído (aproximadamente el 49 % de Fa, el 1,5 % de metanol, el resto agua) y 80 g/h de solución de trimetilamina (50 % de TMA en agua) en una cascada de recipientes agitadores de dos etapas.

Etapas b) separación destilativa de la mezcla de reacción de la etapa a):

A continuación se liberó la solución en una columna de manera destilativa de compuestos de bajo punto de ebullición. La columna está equipada con 1,5 m de empaquetadura de material textil ($500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de superficie específica) en la parte de concentración y 4 m de empaquetadura metálica ($250 \text{ m}^2/\text{m}^3$). La descarga de aldolización se alimentó por encima de la empaquetadura metálica, en la cabeza de la columna se usó un condensador con agua de refrigeración (aproximadamente 10°C) y un separador de fases conectado posteriormente. En la cabeza se alimentó el destilado en forma de gas al condensador. Se produjeron aproximadamente 255 g/h de condensado líquido. En el separador de fases conectado posteriormente se separó una fase acuosa de 95 g/h y se alimentó completamente a la columna. Se alimentó adicionalmente desde el separador de fases 135 g/h al primer recipiente agitador. Para mantener la temperatura ajustada en la columna en 85°C , se alimentaron adicionalmente a la columna 25 g/h de fase orgánica. En la trampa de enfriamiento conectada posteriormente al condensador se produjo aproximadamente 1 g/h de líquido (aproximadamente 80 % de IBA, aproximadamente 20 % de TMA), que se recondujo igualmente. La separación de IBA se accionó con una presión de la cabeza de aproximadamente 100 kPa absolutos. Como evaporador se usó un evaporador de película descendente. Se ajustó una temperatura de fondo en el fondo de la columna de 102°C . La cantidad de reflujo (o cantidad de agua de refrigeración del condensador parcial) a la columna se ajustó por medio de la temperatura en el centro de la empaquetadura de material textil, se ajustó una temperatura de 85°C . Del fondo de la columna se extrajo por medio de una bomba aproximadamente 100 kg/h de líquido. Éste se alimentó al evaporador de película descendente (que está constituido por un tubo de acero inoxidable calentado con aceite, longitud 2,5 m, diámetro interno aproximadamente 21 mm, espesor de pared aproximadamente 2 mm). Se extrajo del fondo del evaporador de película descendente aproximadamente 1,5 kg/h de producto con una concentración de aproximadamente 0,3 % de isobutiraldehído. Los vapores desprendidos y el líquido en exceso se alimentaron al fondo de la columna. El producto de fondo descargado contenía aproximadamente el 70 % en peso de HPA, aproximadamente el 1,5 % en peso de HPN, el 0,3 % en peso de IBA, el resto agua.

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

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

Se activaron 150 ml de un catalizador de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ tal como se describe en los documentos EP 44444 o PF 57216, en un reactor tubular a 190 °C haciendo pasar una mezcla constituida por el 5 % en volumen de hidrógeno y el 95 % en volumen de nitrógeno (volumen total 50 NI/h) sin presión durante 24 h.

La hidrogenación se realizó tal como sigue:

Como solución de partida sirvió la mezcla descrita anteriormente como alimentación de hidrogenación. A la mezcla se añadió aproximadamente un 10 % en peso, con respecto a la alimentación de hidrogenación, de una solución acuosa al 15 % de trimetilamina. La alimentación así obtenida se condujo en modo de conducción con escurrimiento con presión de 4000 kPa de H_2 a través del reactor calentado hasta 120 °C. La carga ascendía a 0,4 kg de HPA/(l_{cat.}*h). Una parte de la descarga de hidrogenación se añadió mediante mezclado de nuevo a la alimentación (modo de conducción de circulación). La proporción de circulación con respecto a la alimentación ascendía a 10:1. El valor de pH se midió de muestras de la descarga del reactor a temperatura ambiente en 8,9.

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

NPG: al 69 % en peso

metanol: al 3,5 % en peso

TMA: al 2 % en peso de compuestos secundarios orgánicos (HPS, -iso-butanol): <2 % en peso

formiato de TMA: al 1 % en peso

agua: al 23 % en peso

Ejemplo 2: destilación de una mezcla acuosa de polimetilol de la etapa c)

La descarga obtenida de la hidrogenación de hidroxipivalinaldehído se alimentó a una separación destilativa. Se usó una columna de empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m²/m³ de superficie específica. La alimentación se realiza por encima de la secuencia inferior. Se ajustó una presión de la cabeza de aproximadamente 17,5 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 164 °C. El valor de 164 °C corresponde al 110 % del punto de ebullición de formiato de NPG con 17,5 kPa.

La energía se alimentó a la columna por medio de un evaporador de circulación natural, sin embargo puede usarse también otro evaporador, por ejemplo evaporador de película descendente. Los vapores desprendidos obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, éste hace precipitar a 30 °C los vapores desprendidos obtenidos casi completamente. El vacío se generó a través de una bomba de vacío de chorro de agua sencilla habitual en el comercio. Del destilado obtenido se descargaron aproximadamente 350 g/h, aproximadamente 250 g/h se dosifican a la columna en la sección de empaquetadura superior como reflujo. El agua usada para la generación de vacío se alimentó a un tratamiento biológico de aguas residuales.

En el fondo se obtuvo un NPG bruto con la siguiente composición: un 97 % en peso de NPG con aproximadamente 400 ppm en peso de formiato de NPG.

Ejemplo de comparación:

En condiciones por lo demás iguales que en el ejemplo 2 se redujo la velocidad de ebullición en el fondo mediante la reducción del reflujo hasta 75 g/h. En el fondo se ajustó una temperatura de 145 °C. En el fondo se obtuvo un NPG bruto con la siguiente composición:

un 97 % en peso de NPG con aproximadamente 5700 ppm en peso de formiato de NPG.

Ejemplo 3: destilación de una mezcla acuosa de polimetilol de la etapa c)

La descarga obtenida de la hidrogenación de hidroxipivalinaldehído se alimentó a una separación destilativa. Se usó una columna de empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m²/m³ de superficie específica. La alimentación se realiza por encima de la secuencia inferior. Se ajustó una presión de la cabeza de aproximadamente 7 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una

temperatura de 148 °C. El valor de 148 °C corresponde al 120 % del punto de ebullición de formiato de NPG con 7 kPa.

5 La energía se alimentó a la columna por medio de un evaporador de circulación natural, sin embargo puede usarse también otro evaporador, por ejemplo evaporador de película descendente. Los vapores desprendidos obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, éste hace precipitar a 10 °C los vapores desprendidos obtenidos casi completamente. El vacío se generó a través de una bomba de vacío de chorro de agua sencilla habitual en el comercio. Del destilado obtenido se descargaron aproximadamente 350 g/h, aproximadamente 250 g/h se dosifican a la columna en la sección de empaquetadura superior como reflujo. El agua usada para la generación de vacío se alimentó a un tratamiento biológico de aguas residuales.

10 En el fondo se obtuvo un NPG bruto con la siguiente composición: un 97 % en peso de NPG con aproximadamente 400 ppm en peso de formiato de NPG.

Ejemplo 4: destilación de una mezcla acuosa de polimetilol de la etapa c)

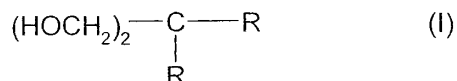
15 La descarga obtenida de la hidrogenación de hidroxipivalinaldehído se alimentó a una separación destilativa. Se usó una columna de empaquetadura, (DN 50 mm) con tres secuencias de empaquetadura estructurada con en cada caso 1 m de longitud y 500 m²/m³ de superficie específica. La alimentación se realiza por encima de la secuencia inferior. Se ajustó una presión de la cabeza de aproximadamente 50 kPa absolutos. En el fondo se ajustó una temperatura de 189 °C. El valor de 189 °C corresponde al 106 % del punto de ebullición de formiato de NPG con 50 kPa.

20 La energía se alimentó a la columna por medio de un evaporador de circulación natural, sin embargo puede usarse también otro evaporador, por ejemplo evaporador de película descendente. Los vapores desprendidos obtenidos en la cabeza se alimentaron a un condensador, éste hace precipitar a 50 °C los vapores desprendidos obtenidos casi completamente. El vacío se generó a través de una bomba de vacío de chorro de agua sencilla habitual en el comercio. Del destilado obtenido se descargaron aproximadamente 350 g/h, aproximadamente 250 g/h se dosifican a la columna en la sección de empaquetadura superior como reflujo. El agua usada para la generación de vacío se alimentó a un tratamiento biológico de aguas residuales.

25 En el fondo se obtuvo un NPG bruto con la siguiente composición: 97 % en peso de NPG con aproximadamente 400 ppm en peso de formiato de NPG.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la destilación de una mezcla acuosa de polimetilol, que contiene un polimetilol de fórmula (I),



en la que R significa en cada caso independientemente entre sí 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), caracterizado porque la destilación se realiza en una columna de destilación que está conectada en el fondo con un evaporador, encontrándose la temperatura de fondo por encima de la temperatura de evaporación del mono-éster que se forma durante la destilación de ácido fórmico y polimetilol (formiato de polimetilol).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de la mezcla acuosa de polimetilol contiene

del 20 al 90 % en peso de polimetilol (I),

del 0 al 5 % en peso de metanol,

del 0 al 5 % en peso de amina terciaria,

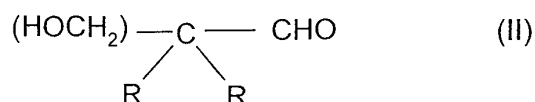
del 0 al 5 % en peso de compuestos secundarios orgánicos,

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

el resto agua.

3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se obtiene la mezcla acuosa de polimetilol en una reacción de múltiples etapas, en el que se condensan en

la etapa a) alcanales en una reacción aldólica con formaldehído en presencia de aminas terciarias como catalizador para dar metilolalcanales de fórmula (II), en la que R tiene en cada caso independientemente entre sí el significado mencionado en la reivindicación 1,



y se separa de manera destilativa a continuación en la etapa b) la mezcla de reacción obtenida de la etapa a) en un fondo que contiene predominantemente compuestos de fórmula (II) y un flujo de cabeza que contiene compuestos de bajo punto de ebullición y se hidrogena en la etapa c) la descarga de fondo de la etapa b).

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polimetilol es neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, trimetileletano o trimetilolbutano.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polimetilol es neopentilglicol.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la amina terciaria es trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina o trimetilamina.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la amina terciaria es trimetilamina.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la presión en la cabeza de la columna asciende a de 0,1 a 90 kPa y la temperatura de funcionamiento del condensador se encuentra en el intervalo de 0 a 80 °C.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en el fondo de la columna se ajusta una temperatura que se encuentra del 10 % al 50 % por encima de la temperatura de ebullición del formiato de polimetilol.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el condensado que se produce en el condensador se reconduce en más del 30 % en peso a la columna de destilación.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la columna de destilación presenta de 5 a 30 platos teóricos.
- 5 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la columna de destilación presenta módulos internos para aumentar la potencia de separación y la mezcla acuosa de polimetilol se alimenta a una zona espacial entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de los platos teóricos de la columna de destilación.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 3 a 12, caracterizado porque se añade a la descarga de fondo de la etapa b) amina terciaria.
- 10 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 3 a 13, caracterizado porque la descarga de fondo de la destilación de la mezcla acuosa de polimetilol se separa en un flujo de cabeza que contiene polimetilol y un flujo de fondo que contiene componentes orgánicos de punto de ebullición superior.