(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 671 557**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/38 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2014** **PCT/US2014/047738**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015** **WO15020796**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2014** **E 14750854 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018** **EP 3030540**

(54) Título: **Fabricación mejorada de metilolalcanos**

(30) Prioridad:

06.08.2013 US 201361862574 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2018

(73) Titular/es:

OXEA BISHOP LLC (100.0%)
1505 West LBJ Freeway Suite 400
Dallas TX 752324, US

(72) Inventor/es:

STRUTZ, HEINZ;
RAFF, DONALD, K.;
FREY, GUIDO, D.;
NOWOTNY, NORMAN;
SCHROEDER, MARCOS, L.;
GAYTAN, FRED;
HUNT, TRACY, KEVIN y
SLINKARD, WILLIAM, E.

(74) Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 671 557 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

Fabricación mejorada de metilolalcanos

Reivindicación de prioridad

(0001) Esta solicitud se basa en la solicitud provisional de los Estados Unidos nº 61/862,574 del mismo título presentada el 6 de Agosto, 2013, cuya prioridad se reivindica aquí.

Ámbito técnico

(0002) La presente invención hace referencia a la fabricación mejorada de metiloalcanos tales como trimetilolpropanos (TMP) mediante la reacción de múltiples etapas en un reactor de tubo con una multitud de bancos de tubos. La adición por etapas del reactante aldehído /o base favorece el mejor control de la temperatura y reduce los derivados indeseados, tales como 2-etilohexilo dímeros, metilolalcanos formal, metanol, etc.

Antecedentes

(0003) La fabricación de metilolalcanos se lleva a cabo en una multitud de procesos que incluyen la reacción del formaldehido con otro aldehído condensable con formaldehidos (a partir de aquí se les hace referencia como reactante aldehído), es decir, un aldehído que tiene, al menos, un hidrógeno ligado al átomo de α adyacente al grupo del carbonilo. La reacción de aldol de base catalizada del reactante aldehído con formaldehido genera inicialmente el derivado de metilol del aldehído en la primera etapa de la reacción. Después, el grupo del aldehído puede ser convertido en una segunda etapa de reacción por la reacción con otros formaldehidos y basado en una reacción de Cannizzaro en un grupo de alcohol. Simultáneamente, se genera el formiato de la base. La primera etapa de la reacción, la reacción de aldol, y la segunda etapa de la reacción, una reacción de Cannizzaro pueden realizarse separadamente o en un solo paso de trabajo. Las bases usadas tanto para la etapa 1, la reacción de base catalizada, tanto como para la reacción de la etapa 2, que es estequiométrica en relación con la cantidad base pueden ser opcionalmente cada una independientemente, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos o aminas terciarias de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. En el denominado proceso de Cannizzaro inorgánico se usa una base inorgánica, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio. Los formiatos resultantes, tales como el formiato de potasio o el formiato de calcio pueden usarse en otras solicitudes industriales como asistente en la industria del cuero.

(0004) Las reacciones del formaldehido con acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído e isobutiraldehído son de un particular interés. Los correspondientes productos de reacción son pentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolopropano y neopentilglicol. Estos son alcoholes polihídricos de mucha importancia industrial que tienen uso, por ejemplo, en el ámbito de las resinas de recubrimiento, polvos de recubrimientos, la producción de jabones y la producción del poliéster.

(0005) En concreto, la fabricación de trimetilolpropano según el proceso inorgánico de Cannizzaro se manifiesta, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos nº 3,183,274, patente de Estados Unidos nº 5,948,943, patente de Estados Unidos nº 7,253,326 y patente de Estados Unidos nº 8,354,561. La producción en serie de trimetilolpropano se puede ver en la patente de Estados Unidos nº 7,253,326 de Eom et al., en la cual la producción en serie se sigue por una serie de recuperación del producto semi-continua. Mientras que la producción en serie puede ser ventajosa en términos del uso de la materia prima, semejantes sistemas operan con relativa dificultad y los costes de capital son mayores que en los sistemas continuos.

(0006) El trimetilolpropano se prepara a partir de n-butiraldehídos y formaldehidos. En un proceso preferible, la reacción de aldol de base catalizada genera inicialmente 2,2-dimetilolbutiraldehidos en una primera etapa de reacción que después se convierte en una mezcla de trimetilolpropano-formiato a través de una reacción de Cannizzaro. La mezcla que contiene trimetilolpropano, normalmente, se extrae con un disolvente orgánico, tal que etilo acetato, proveyendo una etapa orgánica que comprende trimetilolpropano y una etapa acuosa que contiene los formiatos. El disolvente está separado y el trimetilolpropano en bruto se purifica mediante destilación. El proceso típico se puede ver en la patente de Estados Unidos nº 5,603,835 de Cheung et al, Ejemplo comparativo 1, Columna 7. Ver también la patente de Estados Unidos nº 5,948,943 de Supplee et al., a la que se hace referencia arriba.

(0007) El documento DE 1 154 080 hace referencia a un método para la producción continua de alcoholes trihídricos y polihídricos por condensación alcalina usando una serie de reactores agitados. Ver ejemplo 1.

(0008) La reacción del aldehído con formaldehido es altamente exotérmica y puede provocar excesivas altas temperaturas en la zona de reacción antes de que el calor pueda ser eliminado. Los picos de temperatura conducen a pérdidas de eficiencia debido a reacciones secundarias. Para reducir dichos picos de temperatura, la técnica generalmente enseña a usar una solución acuosa relativamente diluida de formaldehido y una solución acuosa de la base inorgánica para moderar la temperatura. Dada la presencia de grandes cantidades de agua en la mezcla de reacción, la capacidad del calor es relativamente alta, de manera que el calor exotérmico de la reacción no eleva la temperatura de la mezcla a un nivel por encima del ámbito deseado.

(0009) Aparte de la gran cantidad de agua, es habitual normalmente el uso de formaldehidos en un exceso substancial por encima de la cantidad teórica basada en el reactante aldehído. En los casos en que n-butiraldehido reacciona con formaldehido para producir trimetilolpropano, la técnica enseña generalmente un exceso de formaldehido de aprox. 1 a 7 moles por encima del formaldehido necesitado para la verdadera reacción.

(0010) Comúnmente, la solución de formaldehido acuoso está mezclada con el aldehído de partida continuamente para producir un flujo de aldehídos mezclados acuosos y la solución acuosa de la base inorgánica se inyecta en este flujo en una zona de mezcla. La mezcla de reacción se suministra entonces en una zona de reacción. La generación de calor es muy problemática en o cerca de la zona de mezcla donde los reactantes están lo más altamente concentrados posible. El calor generado en estas áreas conduce a picos de temperatura y a generación de derivados. Como puede ser apreciado por las referencias anteriores, los derivados pueden causar color y otros problemas de calidad de los productos, conduciendo ello a un gasto de purificación mayor además de a una pérdida de eficiencia, debido a un rendimiento inferior. Además, las grandes cantidades de agua necesitadas como moderador de temperatura son difíciles de procesar y caras.

Resumen de la invención

(0011) En relación con la fabricación de metilolalcano, los derivados pueden ser reducidos de forma importante, si la reacción de los formaldehidos acuosos, un aldehído C_2 o más condensable, y la solución acuosa de base inorgánica se conducen en un reactor de tubo donde los reactantes son añadidos por etapas en varios tubos hasta la cantidad requerida. De este modo también, la generación de calor está menos localizada y se consigue una mejor regulación de temperatura. Opcionalmente, los insertos de tubos son usados para favorecer la transferencia de calor y la mezcla, preferiblemente próxima a una multitud de puertos de alimentación. Varias configuraciones y tipos de insertos de tubo están disponibles comercialmente por la "Koch Heat Transfer Company" y su uso se expone en "Chemical Engineering Process", septiembre 2012, páginas 19-25; Shilling, Richard, L.

(0012) El reactor de tubo según otro aspecto de la invención comprende una serie n de tubos y cada serie contiene m tubos individuales, en el cual m puede variar entre las etapas del reactor. La adición por etapas de los reactantes conforme a la invención ocurre en varias localizaciones y preferiblemente en el primer tubo de una serie de tubos. En concreto, el aldehído y la solución acuosa de la base inorgánica se añaden a las varias etapas mientras que la solución del formaldehido acuoso fluye por el reactor de tubos.

(0013) El reactor de tubos puede estar diseñado como un reactor de doble tubo con la zona de reacción en el tubo interior y un líquido de refrigeración en el tubo exterior, en ocasiones se le hace referencia como construcción encamisada, como se expone a continuación.

(0014) Otros detalles y ventajas son evidentes de la exposición que sigue.

Descripción de los dibujos

(0015) La invención se describe en detalle abajo en relación con numerosos ejemplos y en relación con las Figuras adjuntas. En las Figuras:

Figura 1 es un diagrama esquemático ilustrando el proceso inventivo empleando un reactor de tubos con la adición por etapas de n-butiraldehído y una solución acuosa de hidróxido de potasio, en el cual cada serie de tubos tiene un controlador de indicación de la temperatura que se usa para controlar una válvula que manipula el flujo de refrigeración a través de esas series dependiendo del calor de la reacción generado en dichas series;

Figura 2 es una vista de sección esquemática del tubo del reactor con un inserto de tubo que está alojado en un conducto de refrigeración;

Figura 3 es una vista en perspectiva de una sección del tubo del reactor provista de un inserto de desplazamiento de alambre arrollado;

Figura 4 es una vista en perspectiva de un inserto de tubo de mezcladora estática; y

Figuras 5(a) a 5(d) son vistas en perspectiva de 4 tipos diferentes de insertos de tubo agitado.

Descripción detallada

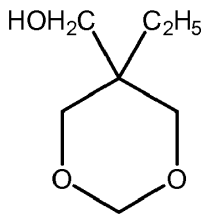
(0016) La invención se describe en detalle abajo en relación con las Figuras con la finalidad de la ilustración, solamente. La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. A la terminología usada a lo largo de la descripción y las reivindicaciones se les da su significado ordinario como se complementa en la exposición que sigue inmediatamente abajo.

(0017) "Agregados" y la terminología similar hacen referencia a la cantidad total de reactantes o material añadida al sistema de reacción añadiendo las cantidades suministradas para cada etapa. Por ejemplo, la cantidad de

agregados del aldehído reactante añadidos al sistema incluye la suma de las cantidades suministradas en cada etapa.

(0018) Un aldehído C_2 o más condensable es un aldehído de dos carbonos o más carbonos que se someten a una condensación con formaldehido para forma un derivado de metilol de ese aldehído. Los aldehídos condensables con formaldehido tienen al menos un hidrógeno ligado al átomo de carbono α contiguo al grupo del carboxilo. Aldehídos mayores útiles son prácticamente todos los alcanales que tienen un átomo de hidrógeno ácido en la posición α del grupo del carbonilo. Aldehídos alifáticos que tienen desde 2 hasta 24 átomos de carbono pueden ser usados como materiales de partida y pueden ser de cadena lineal o ramificados o contener grupos alicíclicos. Igualmente, los aldehídos aralifáticos son adecuados como materiales de partida, teniendo en cuenta que contienen, al menos, un hidrógeno en la posición α del grupo del carbonilo. En general, los aldehídos aralquilo que tienen desde 8 hasta 24 átomos de carbono, preferiblemente desde 8 hasta 12 átomos de carbono, son usados como material de partida, por ejemplo, fenil acetaldehído. Tienen una preferencia los aldehídos alifáticos que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono. Especialmente, los preferibles aldehídos C_2 o los aldehídos más condensables incluyen acetaldehídos, propionaldehídos, n-butiraldehídos e isobutiraldehídos.

(0019) Los derivados no deseados que son evitados conforme a la invención incluyen dímeros, tales como 2-etilohexilo dímeros producidos por una condensación propia de aldol de butiraldehídos y puede incluir una multitud de impurezas que se cree que derivan de la reacción de los compuestos de monometilol tales como monometilol butiraldehído. Semejantes impurezas incluyen, por ejemplo, trimetilolpropano-formal mono-cíclico (MCF):



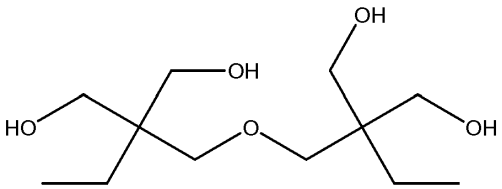
monolineal hasta trimetilolpropano-formal (MBLF ó TMP-BMLF):

$$[C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2O]_2CH_2$$

metilo-(monolineal)trimetilolpropano-formal:

$$C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2OCH_2OCH_3$$

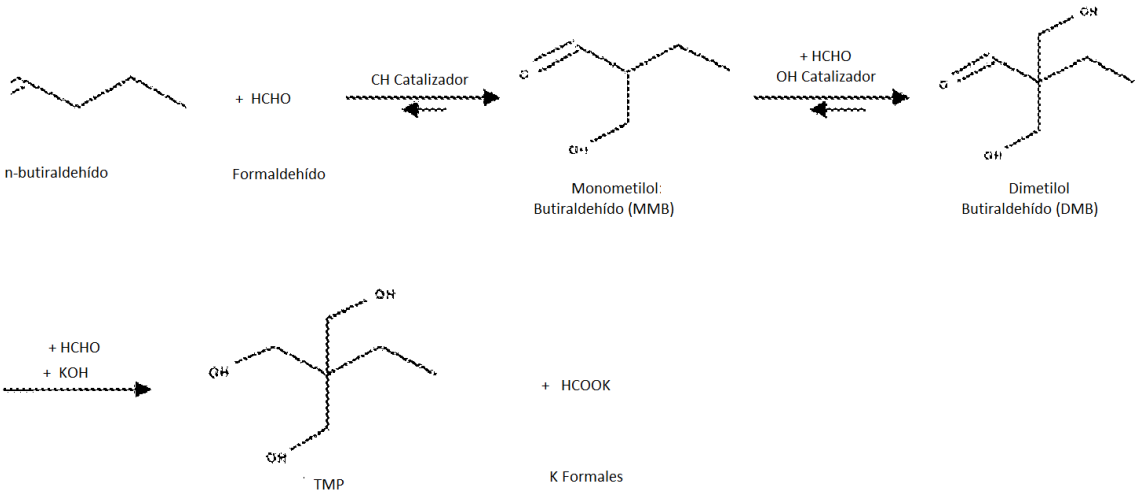
y di-trimetilolpropano:



2-[2,2-bis(hidroximetilo)butoximetilo]-2-etilopropano-1,3-diol

(0020) En un proceso que incluye el proceso de Cannizzarro, la adición de base por etapas reduce la generación de metanol indeseado que aumenta la eficiencia del material prima.

(0021) Como se usa aquí, un proceso de Cannizzarro hace referencia a una síntesis de metiloalcano en la que el intermedio condensado reacciona con adicionales formaldehidos y la base para rendir los correspondientes metiloalcanos, por ejemplo, una síntesis de trimetilolpropanos de Cannizzarro, como se muestra en el esquema siguiente:



(0022) “Inserto de tubo” y la terminología similar hace referencia a una parte dispuesta en el tubo de reacción para mejorar la transferencia de la mezcla y del calor. Un inserto de tubo puede ser inserto de mezcladora estática, un inserto de interruptor de capa límite, un inserto de flujo agitado, un inserto de flujo desplazado o una combinación de estos tipos de insertos. En particular, es preferible un inserto de flujo de desplazamiento de alambre arrollado que combina el flujo agitado y el aumento del flujo de desplazamiento. Los insertos de flujo desplazado aumentan la transferencia de calor bloqueando el flujo más lejos de la pared del tubo y aumentando el número de Reynolds del líquido y por ello, el valor U del sistema. En relación con la presente invención, también se extiende al área en la cual ocurre la reacción, que a su vez, reduce el pico final de temperatura que se ve en el reactor, aumentando la cantidad del área usada para la transferencia de calor en áreas críticas. Usando un inserto de tubo de alambre arrollado, algunos flujos agitados son inducidos también, lo cual transmite un recorrido del flujo helicoidal que aumenta la mezcla y la turbulencia en la pared, que puede ser operativo para cambiar el flujo desde una operación laminar a una operación turbulenta en dicho tubo, dependiendo de condiciones. En ejecuciones preferibles, en el empleo de insertos de flujo desplazado, el radio de D/D_e (descrito abajo) es de 1.5 hasta 3. En las ejecuciones más preferibles, los insertos se usan en secciones seleccionadas del tubo del reactor sólo para no sobrecargar las bombas de alimentación del sistema de reacción.

(0023) “Diámetro equivalente de transferencia del calor” o D_e está definido por la relación:

$$De = \frac{4N\,f\,a}{\pi D}$$

en la cual *N f a* es el área libre neta dentro del tubo y D es el diámetro (dentro) del tubo.

(0024) “Derivados del metilol” y la terminología similar hacen referencia a los productos de condensación de los formaldehidos y los aldehídos condensables con formaldehidos, así como a los correspondientes productos finales de poliol formados por la reducción del producto de condensación con formaldehido o hidrogenación. Los derivados del metilol incluyen metilolalcanos y metilolaldehídos.

(0025) “Próximo” hace referencia a la cercanía en posición de un puerto de alimentación y generalmente significa que un punto de alimentación está próximo a una sección de tubo del reactor con un inserto de tubo que si es menor que 30% del aldehído reactante añadido reacciona a través de un reactor antes de entrar dentro de la sección de tubo del reactor con un inserto de tubo o si el punto de alimentación está a una distancia de menos de 6 metros desde la sección de tubo del reactor con un inserto de tubo. En ejecuciones preferibles, un punto de alimentación próximo está dentro de una distancia de 6 metros de una sección del tubo del reactor con un inserto de tubo y aún más preferiblemente, un punto de alimentación próximo está dentro de una distancia de 5 metros de una sección de tubo del reactor con un inserto de tubo. En muchos casos un punto de alimentación próximo está dentro de una distancia de 3 metros de una sección de tubo del reactor con un inserto de tubo.

(0026) Una “etapa” de un sistema de reacción de múltiples etapas es una porción del sistema del reactor específicamente configurado respecto a otras etapas mediante un puerto de alimentación adicional para los reactantes o catalizador o un control independiente de la temperatura de la etapa, o mediante un flujo separado del medio refrigerante de la etapa.

(0027) “Sucesivo” hace referencia a una disposición en series de las etapas del reactor, por ejemplo, en el cual las etapas de reacción posteriores son subsiguientes respecto a las etapas iniciales, como se ve en la Figura 1.

(0028) Haciendo referencia a la Figura 1, se ilustra esquemáticamente un sistema de reacción (10) que comprende múltiples bancos o etapas (S1, S2, S3) y así sucesivamente de los tubos de reacción, tales como tubos indicados en (12, 14, 16) y así sucesivamente. Cada banco tiene preferiblemente múltiples tubos conectados en series con cada banco como se muestra esquemáticamente. 3, 4, 5, 6 o más etapas pueden ser empleadas, cada una teniendo 3-10 tubos en serie, si ello es deseado así. Las etapas sin alimentación adicional del reactante pueden interponerse entre las etapas que reciben cargas nuevas de los reactantes.

(0029) El sistema de reacción (10) incluye también un sistema de refrigeración que incluye una multitud de alimentaciones de refrigeración (20) para proporcionar el refrigerante a los tubos de reacción y una multitud de líneas de retorno (22) para retornar el refrigerante al sistema de refrigeración. También se proveen una multitud de controladores de indicación de temperatura (24, 26, 28, 30), un refrigerador (35), y una multitud de válvulas de control indicadas en (40, 42, 44 y 46).

(0030) Los tubos de reacción están conectados en series como se indica esquemáticamente y tienen la estructura generalmente ilustrada en las Figuras 2 y 3, aunque sólo los tubos que reciben una carga nueva de reactante de aldehído tienen que estar provistas de un inserto de tubo para mejorar la mezcla y la transferencia de calor. De modo similar, las etapas del reactor sin alimentación de reactante adicional pueden incluir tubos de entrada sin insertos de tubo, habida cuenta que los perfiles de concentración del flujo ya están bastante bien desarrollados.

(0031) Haciendo referencia a las Figuras 2 y 3, se muestra un tubo de reacción (12) que tiene una capa exterior (60) y un canal de refrigeración anular (62) y un tubo de reacción interior (64) que está provisto de un inserto de tubo (66). El tubo de reacción tiene un diámetro interior, D. Preferiblemente, el inserto (66) es un cilindro de alambre arrollador, una combinación de flujo agitado y un inserto de desplazamiento que reducen el tiempo de permanencia en las áreas en las que los reactantes están introducidos y la transferencia de calor es más crítica.

(0032) El inserto (66) tiene un cuerpo cilíndrico (68), un alambre arrollado (70) y está alojado en un tubo de reacción (64) como se muestra en la Figura 3. El área libre de neta (72) está definida entre el inserto (66) y la pared interior del tubo (64).

(0033) Los tubos de reacción en el sistema (10) sin insertos son de la misma configuración general, pero el canal interior no está restringido.

(0034) En casos preferibles, los tubos de reacción con insertos tienen un radio de D/De de desde 1.5 hasta 3, como se indica arriba.

(0035) En lugar de un inserto de desplazamiento de alambre arrollado, un inserto de mezcladora estática que tiene la geometría mostrada en la Figura 4 podría ser utilizado. Las mezcladoras estáticas son operativas para transportar, por su construcción mecánica, el fluido por la pared del tubo hacia el centro del tubo y para doblar estas regiones transportadas del fluido unas dentro de otras. Esto aumenta dramáticamente la transferencia del calor, porque aumenta la diferencia de temperatura local entre las proporciones del grueso del fluido (lado del tubo) y la pared del tubo. Las mezcladoras estáticas son especialmente útiles en un flujo que está laminarizado.

(0036) Alternativamente, un inserto de tubo de flujo agitado, como los insertos agitados de cintas retorcidas mostrados en las Figuras 5(a) – 5(d), podría ser empleado, si se desea. Las cintas retorcidas transmiten el flujo rotacional que tiene dos efectos. Transmite un recorrido de flujo helicoidal a lo largo de la pared interior del tubo, produciendo una velocidad alta a lo largo de la pared de tubo que es una función del ángulo de flujo helicoidal. También transmite una combinación de la rotación del flujo y una fuerza centrípeta fuerza del centro del tubo que en flujo de una sola fase, aumenta la mezcla y la turbulencia en la pared del tubo. Esto crea flujos de turbulencia con números de Reynolds que serían característicos de flujos laminares o flujos de transición en tubos sin insertos. El inducir turbulencia a un número de Reynolds más bajo mejora la transferencia de calor.

(0037) En funcionamiento, una corriente (100) de formaldehido acuoso se suministra al sistema (10) a través del tubo de reacción (12) de un banco (S1) junto con hidróxido de potasio y n-butiraldehido a través de un puerto de alimentación (101). El tubo (12) tiene un inserto de tubo, como se expuso en relación con las Figuras 2 y 3. Después de pasar a través del tubo (12), la mezcla de reacción procede a través de adicionales tubos en un banco (S1) donde la reacción procede y una corriente (100) se enriquece en el producto metilolado antes de ser pasado a la siguiente etapa del sistema.

(0038) Se suministra adicional hidróxido de potasio y n-butiraldehido a la corriente (100) a través de otro puerto de alimentación (102), mientras que la corriente se suministra en la etapa del reactor (S2), en la que el primer tubo está provisto de un inserto de tubo, como se mencionó arriba. La corriente (100) procede a través de los tubos de la etapa (S2), como el tubo (14) antes de salir de la etapa. El banco de salida (S2) está opcionalmente provisto de un refrigerador (35) para regular la temperatura en el sistema.

(0039) Después de salir del banco (S2) y del refrigerador (35), la corriente (100) se provee de adicional butiraldehído e hidróxido de potasio en un puerto de alimentación indicado en (103) y se suministra a un banco de tubo del reactor

(S3) como se muestra. El primer tubo del banco (S3) está igualmente provisto de un inserto de tubo, mientras que los tubos subsiguientes del banco (S3) no necesitan tener insertos.

(0040) La corriente (100) se pasa por los tubos de un banco (S3) y después los burtiraldehídos y el hidróxido de potasio adicionales pueden ser añadidos en etapas subsiguientes, si se desea así, o la corriente puede ser provista a los bancos del reactor adicionales sin proveer otros reactantes.

(0041) Durante el funcionamiento del sistema (10) como se describe arriba, la temperatura en los tubos de reacción es regulada independientemente en varios bancos de tubo de reacción mediante una multitud de controladores de indicador de temperatura (TIC'S), válvulas de control y uno o más refrigeradores tales como el refrigerador (35). Generalmente, la temperatura en el medio de reacción se mantiene a entre 35ºC y 65ºC todo el tiempo y los picos de temperatura son minimizados o eliminados.

(0042) En este punto, la alimentación del refrigerante (20) se bombea a los bancos del reactor (S1, S2 y S3) de manera que el refrigerante circula por los canales de refrigeración anular de los tubos de reacción, antes de volver al sistema de refrigeración a través de líneas de retorno (22). Los controladores TIC detectan la temperatura del refrigerante y regulan las válvulas de control para mantener un objetivo de temperatura del refrigerador, manteniendo también un objetivo de temperatura del medio de la reacción. Los controladores y las válvulas están configurados de forma que la temperatura de cada etapa puede ser controlada independientemente.

(0043) Los TIC's (24, 26, 30) detectan la temperatura de la reacción en bancos (S1, S2 y S3) y regulan el flujo del refrigerador a través de las válvulas (40, 42, 46) para mantener un objetivo de las temperaturas de reacción en los bancos. Otro TIC (28) detecta la temperatura en el refrigerante (35) y controla el flujo del refrigerante a través de la válvula (44) para seguir ajustando las temperaturas en el sistema.

(0044) El sistema inventivo puede ser dimensionado y operado en una variedad de modos operativos, en los cuales los reactantes y el catalizador son añadidos en etapas para minimizar los picos de temperatura y mantener los objetivos de temperaturas.

(0045) La cantidad de los reactantes empleados variará dependiendo del proceso empleado y de los productos que se hagan; por ejemplo, el agregado formaldehído: C_2 o una proporción molar de un reactante de aldehído más elevado difiere del C_2 del reactante de aldehído más elevado. Si se incluye un esquema de reacción de Cannizzaro, el acetaldehído requiere un mínimo de proporción de formaldehído: acetaldehído de 4:1, n-butiraldehído requiere un mínimo de proporción de formaldehído: n-butiraldedhído de 3:1, y el isobutiraldehído requiere un mínimo de proporción de formaldehído: isobutiraldehído de 2:1. Para n-butiraldehído las proporciones recomendadas de formaldehído son: butiraldehído de 3,01:1 a 10:1.

(0046) Una serie de parámetros de operación preferibles para fabricar TMP a partir de n-butiraldehído en un proceso de Cannizzarro es la siguiente:

Temperatura media de reacción	35ºC – 65ºC
Concentración de formaldehído acuoso	10%-50%
Agregados formaldehído / Proporción molar del aldehído reactante	3.01:1-10:1
Base inorgánica agregados/ Proporción molar del aldehído reactante	1:1-2:1, preferiblemente, 1:1-1.5:1

(0047) Al introducir el aldehído en incrementos aumenta la proporción de aldehído efectiva de formaldehído/reactante y se reduce la formación de dímeros a través de auto-condensación del aldehído C_2 ó el aldehído más condensable. De este modo, la adición por etapas de base desciende la proporción de base/formaldehído en las etapas iniciales y reduce la generación de metanol en relación con un proceso de Cannizzarro. Varios esquemas para operar incluyen los esquemas (a), (b) y (c):

(a) En el cual el aldehído C_2 o el aldehído más condensable se añade en una proporción fija con base inorgánica en la mencionada multitud de puntos de alimentación sucesivos para proveer una corriente de producción que está progresivamente provista de aldehído C_2 o aldehído más condensable mientras la corriente de producción avanza a través de las sucesivas etapas de reacción;

(b) En el cual el aldehído C_2 o el aldehído más condensable y la base inorgánica se proporcionan en un punto de alimentación en contracorriente en cantidades mayores respecto a las cantidades provistas en el punto de alimentación a favor de la corriente. Proveyendo mayores proporciones de reactantes en las etapas iniciales proporciona un tiempo de permanencia adicional y es deseable, si hay disponible un refrigerante adecuado en el sistema. Un protocolo preferible en el proceso de Cannizzarro es proveer 30-60% de la cantidad de agregados, tanto de la base como del aldehído C_2 o aldehído más condensable en la(s) etapa(s) de reacción inicial(es);

(c) En el cual la base inorgánica se proporciona en un punto de alimentación en contracorriente en una cantidad mayor respecto a la cantidad provista en un punto de alimentación a favor de la corriente para

proporcionar una corriente de producción que se provee con una base inorgánica a niveles mayores en una etapa posterior comparada con los niveles de base inorgánica en una etapa inicial.

(0048) Dichas opciones de proceso pueden incluir la opción de usar diferentes proporciones de base y de aldehído condensable a lo largo de los puntos de alimentación, siempre que la totalidad de todas las adiciones iguale a las proporciones del componente como objetivo.

(0049) Después de que la corriente de producción (100) sale del último banco del sistema de reacción, el trabajo que sigue incluye la extracción de formatos del trimetilolpropano recuperado y la destilación del trimetilolpropano en bruto a la forma purificada, como se conoce en la técnica. Normalmente, la purificación del producto en bruto incluye un sistema de extracción de agua/etilo acetato de etapas múltiples, así como una o varias torre(s) de destilación.

(0050) El proceso y el aparato de la presente invención están enmarcados específicamente en el proceso inorgánico de Cannizzarro de la clase descrita en la Patente de Estados Unidos nº 3,183,274, en la Patente de Estados Unidos nº 5,948,943, en la Patente de Estados Unidos nº 7,253,326 y en la Patente de Estados Unidos nº 8,354,561, a las que se hace referencia arriba. Alternativamente, el aparato y la metodología del proceso podría emplearse en relación con un proceso orgánico de Cannizzarro o un proceso de condensación/hidrogenación/metilolalcano, descrito en la Patente de Estados Unidos nº 7,301,058.

(0051) Hay un método conforme a la invención para producir un metilolalcano desde formaldehído y un aldehído C_2 o un aldehído más condensable en un proceso de etapas múltiples que comprende: (a) proporcionar un formaldehído que contiene una corriente a un sistema de reacción tubular con una multitud de etapas de reacción sucesivas; (b) añadir un aldehído C_2 o un aldehído más condensable y opcionalmente una base a la corriente que contiene formaldehído, en la cual al menos uno de los aldehídos C_2 o un aldehído más condensable o la base son añadidos a la corriente que contiene formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para proveer una corriente de producción que se provee progresivamente con un aldehído C_2 o un aldehído más condensable o base en tanto que la corriente de producción avanza a través de sucesivas etapas de reacción; y (c) se convierte el aldehído C_2 o un aldehído más condensable y el formaldehído en un metilolalcano.

(0052) El aldehído C_2 o un aldehído más condensable se puede añadir al formaldehído que contiene la corriente en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para proporcinar una corriente de producción que está progresivamente provista de un adicional aldehído C_2 o un aldehído más condensable, en tanto que la corriente de producción avanza a través de sucesivas etapas de reacción.

(0053) En varios métodos de la invención, el metilolalcano puede ser pentaeritritol y el aldehído C_2 o aldehído más condensable es acetaldehído o el metilolalcano es trimetiloletano y el aldehído C_2 o un aldehído más condensable es propionaldehído. Similarmente, el metilolalcano puede ser trimetilolpropano y el aldehído C_2 o aldehído más condensable es n-butiraldehído o el metilolalcano puede ser neopentilo glicol y el aldehído C_2 o aldehído más condensable es isobutiraldehído.

(0054) La base puede ser añadida a la corriente que contiene formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para proporcionar una corriente de producción que se provee progresivamente con base adicional en tanto que la corriente de producción avanza a través de las sucesivas etapas de reacción, si así se desea, o tanto el aldehído C_2 o un aldehído más condensable y una base inorgánica pueden ser añadidas a la corriente que contiene formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para proporcionar una corriente de producción que se provee progresivamente con el aldehído C_2 o un aldehído más condensable y la base inorgánica adicional, en tanto que la corriente de producción avanza a través de las sucesivas etapas de reacción.

(0055) En varios aspectos de la invención, se pueden emplear una base inorgánica seleccionada de hidróxido de potasio, hidróxido de calcio e hidróxido de sodio.

(0056) Preferiblemente, la base inorgánica y el aldehído C_2 o un aldehído más condensable se añade a la corriente de producción en, al menos, 3 localizaciones diferentes, y en algunos casos, en, al menos, 4 localizaciones diferentes.

(0057) En tanto que se pueden usar diferente números de etapas, preferiblemente, el sistema de reacción tubular tiene, al menos, 3 etapas.

(0058) Normalmente, la temperatura de la corriente de producción se mantiene entre 30ºC y 75ºC; más preferiblemente, en muchos casos, la temperatura de la corriente de producción se mantiene entre 35ºC y 65ºC.

(0059) En algunas configuraciones, dicho aldehído C_2 o un aldehído más condensable se añade en una proporción fija con base inorgánica en la mencionada multitud de sucesivos puntos de alimentación para proporcionar una corriente de producción que está provista progresivamente con un adicional aldehído C_2 o un aldehído más condensable en tanto que avanza la corriente de producción a través de sucesivas etapas de reacción. En otras configuraciones, dicho aldehído C_2 o un aldehído más condensable y la base inorgánica están provistos en un punto de alimentación a favor de la corriente en cantidades mayores respecto a las cantidades provistas en un punto de alimentación en contracorriente.

(0060) En otros casos, la base inorgánica se provee en un punto de alimentación en contracorriente en una cantidad mayor respecto a una cantidad provista en un punto de alimentación a favor de la corriente para proveer una corriente de producción que se provee con base inorgánica en niveles superiores que en una etapa posterior, comparado con los niveles de base inorgánica en una etapa inicial.

(0061) En otro aspecto de la invención, se provee un sistema de reacción tubular de etapas múltiples para preparar derivados de metilol de un aldehído C_2 o un aldehído más condensable que comprende: (a) un sistema de reacción tubular con una multitud de sucesivas etapas de reactor que comprenden una multitud de tubos de reacción; (b) una entrada del sistema de reacción adaptado para proveer una corriente que contiene formaldehído al sistema de reacción tubular; (c) una multitud de puertos de alimentación adaptados para proveer, al menos, uno de los aldehídos C_2 o un aldehído más condensable o una base a la corriente que contiene formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para proveer una corriente de producción que se provee progresivamente con un adicional aldehído C_2 o un aldehído más condensable o base en tanto que la corriente de producción avanza a través de sucesivas etapas de reacción. El sistema de reacción tubular de etapas múltiples está adaptado preferiblemente para proveer tanto el aldehído C_2 o un aldehído más condensable como la base a las etapas sucesivas del sistema de reacción, de forma que la corriente de producción es provista progresivamente con un adicional aldehído C_2 o un aldehído más condensable y base, en tanto que la corriente de producción avanza a través de las sucesivas etapas de reacción.

(0062) A la vista de la anterior discusión, el conocimiento relevante en la técnica y las referencias discutidas más arriba en relación con los antecedentes de la invención, el resumen de la invención y la descripción detallada, se considera innecesaria una descripción adicional. Además, debería entenderse que los aspectos de la invención y las partes de varias configuraciones pueden ser combinados o intercambiados tanto en su conjunto como en parte. Además, aquéllos que son expertos en la materia apreciarán que la descripción anterior se expone a modo de ejemplo solamente, y no pretende limitar la invención.

REIVINDICACIONES

1ª.- Un método para fabricar un metilolalcano a partir de formaldehído y un aldehído C_2 o aldehído más condensable en un proceso de etapas múltiples, que comprende:

(a) proveer una corriente que contiene formaldehído a un sistema de reacción tubular con una multitud de etapas de reacción sucesivas;
(b) añadir un aldehído C_2 o aldehído más condensable y opcionalmente una base a la corriente que contiene formaldehído, en la cual, al menos, uno de los aldehídos C_2 o aldehídos más condensables o la base se añaden a la corriente que contiene formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para suministrar una corriente de producción que se provee progresivamente con un aldehído C_2 o aldehído más condensable adicional o base en tanto que la corriente de producción avanza a través de las sucesivas etapas de reacción; y
(c) convertir el aldehído C_2 o aldehído más condensable y el formaldehído en un metilolalcano,

2ª.- El método conforme a la reivindicación 1ª, en el cual el aldehído C_2 o aldehído más condensable se añade a la corriente que contiene formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para suministrar una corriente de producción que se provee progresivamente con un adicional aldehído C_2 o aldehído más condensable en tanto que la corriente avanza a través de sucesivas etapas de reacción.

3ª.- El método conforme a la reivindicación 1ª, en el cual el metilolalcano es trimetilolpropano y el aldehído C_2 o aldehído más condensable es n-butiraldehído.

4ª.- El método conforme a la reivindicación 1ª, en el cual el metilolalcano es neopentilglicol y el aldehído C_2 o aldehído más condensable es isobutiraldehído.

5ª.- El método conforme a la reivindicación 1ª, en el cual la base se añade a la corriente que contiene el formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para suministrar una corriente de producción que se provee progresivamente con una base adicional en tanto que la corriente de producción avanza a través de sucesivas etapas de reacción.

6ª.- El método conforme a la reivindicación 1ª, en el cual dicho sistema de reacción tubular tiene, al menos, 3 etapas.

7ª.- El método conforme a la reivindicación 1ª, que comprende la adición del aldehído C_2 o aldehído más condensable y una base inorgánica a la corriente que contiene el formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para suministrar una corriente de producción que se provee progresivamente con un adicional aldehído C_2 o aldehído más condensable y una base inorgánica en tanto que la corriente de producción avanza a través de las sucesivas etapas de reacción.

8ª.- El método conforme a la reivindicación 5ª ó 7ª, en el cual dicha base inorgánica se selecciona de hidróxido de potasio, hidróxido de calcio e hidróxido de sodio.

9ª.- El método conforme a la reivindicación 7ª, en el cual dicho aldehído C_2 o aldehído más condensable se añade en una proporción fija con base inorgánica en la mencionada multitud de puntos de alimentación sucesivos para proveer una corriente de producción que está progresivamente provista de aldehído C_2 o aldehído más condensable cuando la corriente de producción avanza a través de las sucesivas etapas de reacción;

10ª.- El método conforme a la reivindicación 9ª, en el cual dicho aldehído C_2 o aldehído más condensable y la base inorgánica se proveen en un punto de alimentación a favor de la corriente en cantidades mayores respecto a las cantidades provistas en un punto de alimentación en contracorriente.

11ª.- El método conforme a la reivindicación 7ª, en el cual la mencionada base inorgánica se proporciona en un punto de alimentación en contracorriente en una cantidad mayor respecto a la cantidad provista en un punto de alimentación a favor de la corriente para proporcionar una corriente de producción que se provee con una base inorgánica a niveles mayores en una etapa posterior comparada con los niveles de base inorgánica en una etapa inicial.

12ª.- El método conforme a la reivindicación 1ª, en el cual la temperatura de la corriente de producción se mantiene entre 30ºC y 75ºC.

13ª.- Un sistema de reacción tubular de etapas múltiples para preparar derivados del metilol de un aldehído C_2 o aldehído más condensable, que comprende:

(a) un sistema de reacción tubular con una multitud de etapas de reactor sucesivas que comprenden una multitud de tubos de reacción;
(b) una entrada del sistema de reacción adaptado para proveer una corriente que contiene formaldehído al sistema de reacción tubular; y

(c) una multitud de puertos de alimentación adaptados para proveer, al menos, uno de los aldehídos C_2 o aldehído más condensable o una base a la corriente que contiene formaldehído en una multitud de puntos de alimentación sucesivos para proveer una corriente de producción que se provee progresivamente de un adicional aldehído C_2 o aldehído más condensable o base en tanto que la corriente de producción avanza a través de sucesivas etapas de reacción.

14ª.- El sistema de reacción tubular de etapas múltiples para preparar derivados del metilol de un aldehído C_2 o aldehído más condensable conforme a la reivindicación 13ª, en el que el sistema de reacción tubular que comprende una multitud de tubos de reacción se refrigera con un medio refrigerante para mantener una temperatura deseada y la temperatura de la corriente de producción se mantiene entre 30-75ºC.

15ª.- El sistema de reacción tubular de etapas múltiples para preparar derivados del metilol de un aldehído C_2 o aldehído más condensable conforme a la reivindicación 13ª, en el que el sistema de reacción está adaptado para proveer tanto el aldehído C_2 o aldehído más condensable como la base a las etapas sucesivas del sistema de reacción, de manera que la corriente de producción se provee progresivamente con un adicional aldehído C_2 o aldehído más condensable y base cuando la corriente de producción avanza a través de las etapas de reacción sucesivas.

16ª.- El sistema de reacción tubular de etapas múltiples para preparar derivados del metilol de un aldehído C_2 o aldehído más condensable conforme a la reivindicación 13ª, en el que el sistema de reacción comprende una multitud de tubos de reacción de una construcción encamisada con una envoltura exterior, un canal refrigerante anular y un tubo de reacción interior que define una zona de reacción y en el que el canal refrigerante anular recibe refrigerante.

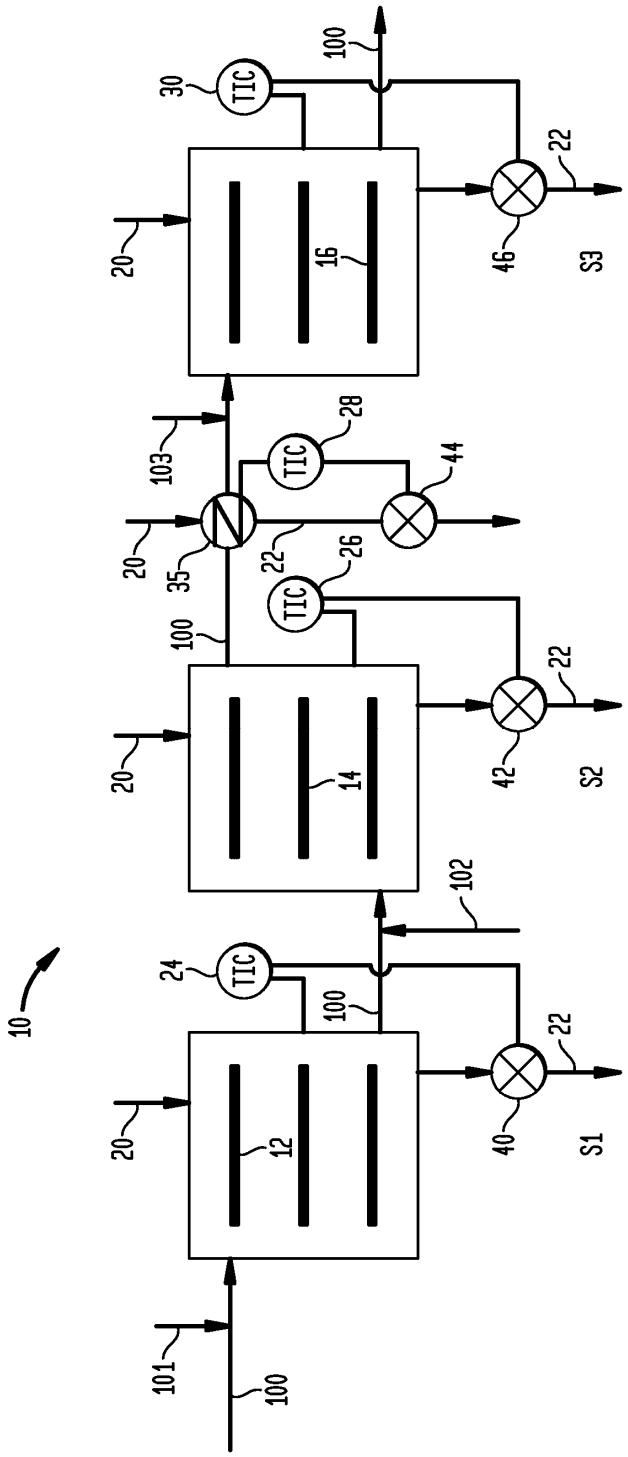

10
101
100
20
12
24
TIC
100
102
20
14
100
20
35
22
26
TIC
103
28
TIC
44
20
16
30
TIC
100
22
40
S1
22
42
S2
22
46
S3

FIG. 1

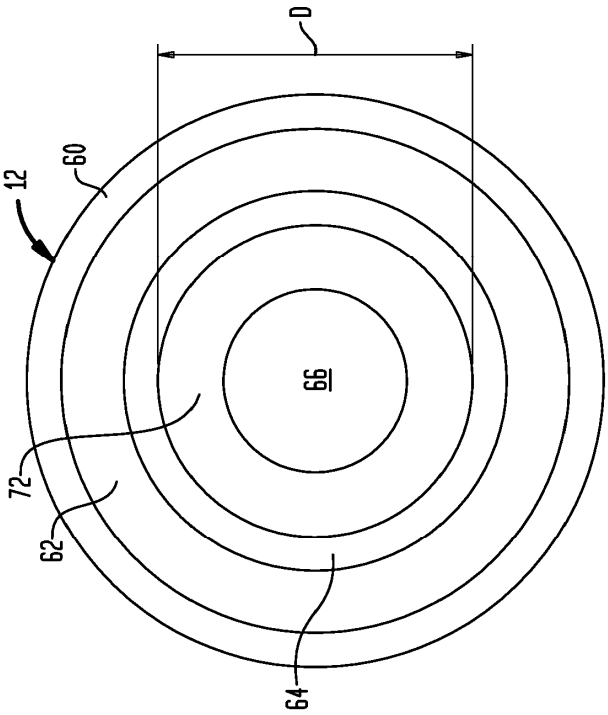


FIG. 2

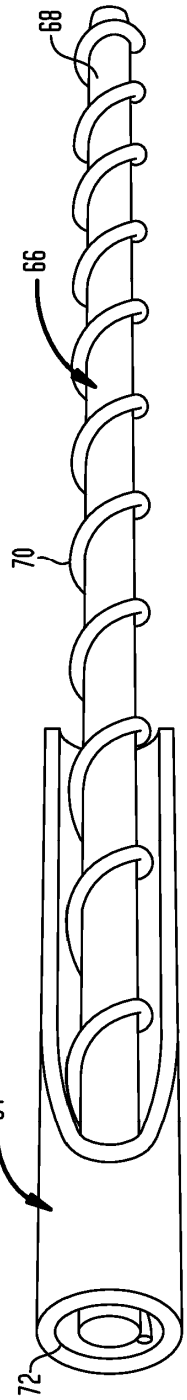


FIG. 3

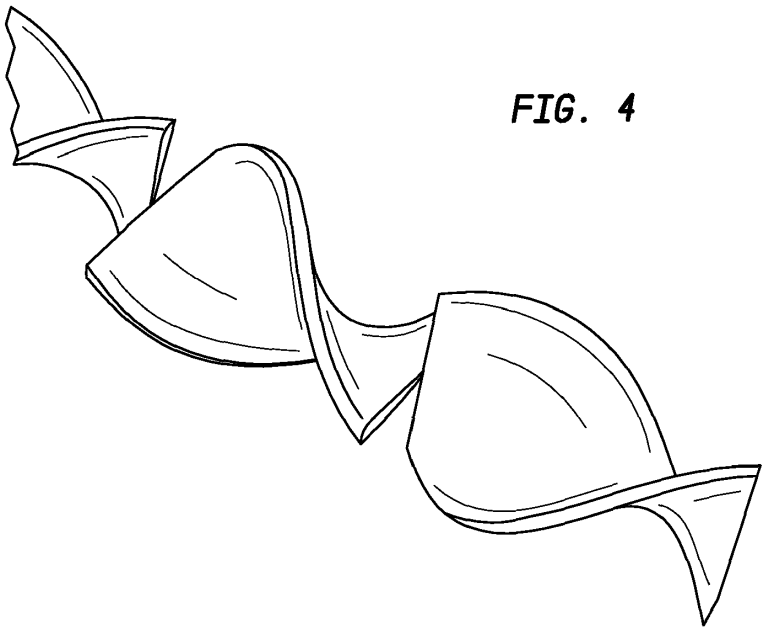


FIG. 4

FIG. 5A

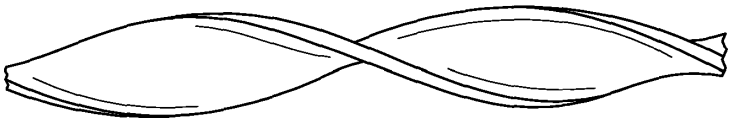


FIG. 5B

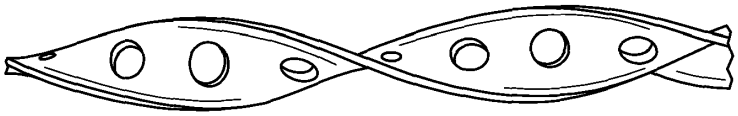


FIG. 5C

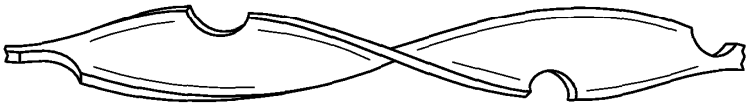
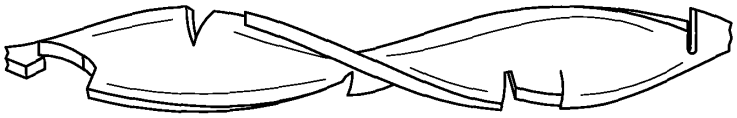



FIG. 5D