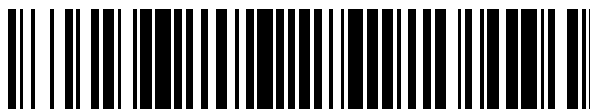


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 278**

51 Int. Cl.:

C07C 29/34 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

B01J 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2014** **E 14157386 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 2913319**

54 Título: **Síntesis de alcoholes de Guerbet**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2018

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (50.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR y
WARTER FUELS SPÓLKA AKCYJNA (50.0%)

72 Inventor/es:

DUBOIS, JEAN-LUC;
ZHAO, WEI;
ROELANT, RAF EDWARD ANNA;
KEUKEN, HANS y
BORGES, PEDRO MIGUEL RAMOS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 691 278 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

Síntesis de alcoholes de Guerbet

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la síntesis de alcoholes de Guerbet de cadena larga, y en particular a la síntesis de mezclas de alcoholes de Guerbet que contienen alcoholes de Guerbet multi-ramificados de cadena larga.

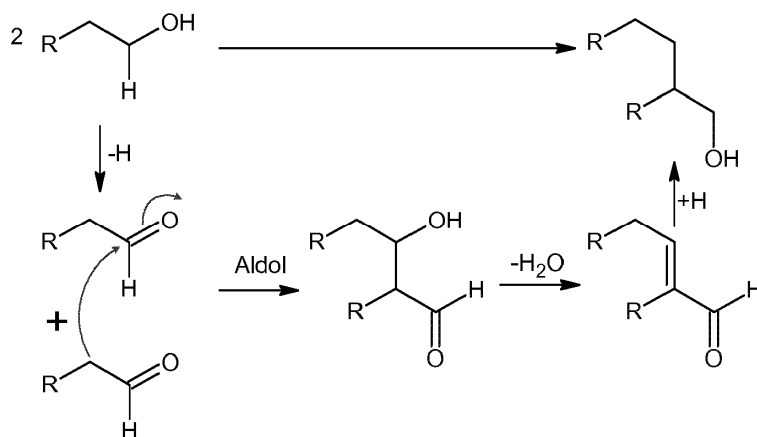
10 Antecedentes de la invención

El término "alcoholes de Guerbet" se utiliza comúnmente para describir los alcoholes formados por la reacción de Guerbet, llamada así por Marcel Guerbet, que es una autocondensación que convierte un alcohol alifático primario en su dímero de alcohol β -alquilado con pérdida de un equivalente de agua. La reacción de Guerbet requiere un catalizador y temperaturas elevadas.

Los alcoholes de Guerbet son alcoholes primarios saturados con una ramificación definida de la cadena de carbono. Son bien conocidos en el estado de la técnica.

El término alcohol de Guerbet, tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, se debe entender como un alcohol primario monofuncional que comprende al menos una ramificación en el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo. Químicamente, los alcoholes de Guerbet se describen como 2-alkil-1-alcanoles, pero en la presente memoria descriptiva los alcoholes de Guerbet comprenden también alcoholes multi-ramificados (alcoholes alquílicos múltiples).

El mecanismo de reacción que conduce a los alcoholes de Guerbet comprende esencialmente las siguientes etapas: En primer lugar, se deshidrogena (u oxida) un alcohol primario de fórmula RCH_2CH_2OH , en donde R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada, al respectivo aldehído. A continuación, dos moléculas de aldehído experimentan una condensación aldólica a un aldehído α,β -insaturado, que finalmente se hidrogena al "dímero" de alcohol. El catalizador utilizado para esta reacción puede ser de naturaleza alcalina (p.ej., hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, terc-butóxido de sodio, etc.), posiblemente en presencia de un catalizador de platino o paladio. Por lo general, la reacción tiene lugar bajo calentamiento y posiblemente presurización. En la siguiente ilustración se ofrece una descripción general de un procedimiento de condensación de Guerbet:



Un alcohol de Guerbet también puede tener dos o más ramas, concretamente si es el producto de dos o más reacciones de condensación posteriores. Por ejemplo, el 2-etil-1-hexanol, el dímero de Guerbet del 1-butanol, puede reaccionar con el 1-propanol para producir 4-etil-2-metil-1-octanol. Esto aumenta aún más la variedad de alcoholes de Guerbet.

Un ejemplo de un procedimiento para preparar alcoholes de dímeros ramificados basados en la reacción Guerbet se describe, por ejemplo, en la memoria descriptiva de la patente EP 0 299 720 B1 cedida a Exxon Chemical Patents Inc. El procedimiento comprende las etapas de combinar primero la mezcla de alcohol primario con KOH y NaOH y calentar la mezcla hasta que la base se disuelva. A continuación, se agrega un catalizador de platino sobre soporte de carbón activado y se calienta a reflujo, desprendiéndose agua, y eliminándose a medida que se forma.

Otro ejemplo de un procedimiento para dimerizar alcoholes a modo de reacción de Guerbet se describe en la solicitud de patente US 2012/0220806 A1 presentada por Cognis IP management GmbH. El procedimiento convierte

uno o más alcoholes de partida que tienen de 2 a 72 átomos de carbono y de uno a tres grupos OH por molécula en presencia de una base (KOH), un compuesto carbonilo y un catalizador de hidrogenación metálico. El procedimiento se limita al uso de alcoholes que tienen al menos un grupo OH primario o secundario y un átomo de carbono que lleva al menos un átomo de hidrógeno como sustituyente que es directamente adyacente al átomo de carbono que tiene el grupo OH primario o secundario.

También la solicitud de patente EP 2 080 749 A1, la patente US 3.514.493 y la patente US 2.828.326 describen procedimientos para la preparación de alcoholes de Guerbet a partir de alcoholes que tienen un esqueleto de al menos dos átomos de carbono.

Edwin S. Olson et al. describen en "Higher-Alcohols Biorefinery", Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 113-116 (2004) 913-932, la preparación de alcoholes de Guerbet a partir de metanol y etanol.

Sin embargo, para una producción a gran escala de alcoholes de Guerbet de múltiples ramificaciones, se requiere un procedimiento de fabricación mejorado que permita adicionalmente controlar la distribución final de los alcoholes de Guerbet con respecto al número de carbonos y el tipo y número de ramificaciones.

Compendio de la invención

Se proporciona un procedimiento respectivo mediante un método para preparar una mezcla de alcoholes de Guerbet que comprende las siguientes etapas: proporcionar un material de partida que comprende uno o más alcoholes primarios de fórmula RCH_2CH_2OH , donde R es hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 14 átomos de carbono, preferiblemente R es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, y en particular 3 a 8 átomos de carbono; proporcionar una base; proporcionar un catalizador; mezclar el material de partida con la base y el catalizador y calentar la mezcla de reacción así obtenida a una temperatura de procedimiento superior al punto de ebullición del agua o sus azeótropos con los componentes del sistema en condiciones de reacción mientras se elimina el agua resultante de la condensación así obtenida y la deshidratación de los alcoholes primarios; eliminar al menos parte de la mezcla de reacción; separar los alcoholes de Guerbet deseados de la parte eliminada de la mezcla de reacción; devolver los otros alcoholes y opcionalmente otros intermedios de la parte eliminada de la mezcla de reacción a la mezcla de reacción; y compensar la mezcla de reacción eliminada agregando cantidades apropiadas de nuevo material de partida, base y catalizador a la mezcla de reacción.

Además, se utiliza un sistema para sintetizar alcoholes de Guerbet para el método de la presente invención, por lo que el sistema comprende: un reactor adaptado para recibir el material de partida, una base y un catalizador para formar una mezcla de reacción, y para calentar la mezcla de reacción a una temperatura por encima del punto de ebullición del agua o sus azeótropos con los componentes del sistema en condiciones de reacción para obtener un procedimiento de condensación y deshidratación de Guerbet; una unidad de separación de agua conectada al reactor y adaptada para recibir del vapor del reactor que se desprende en el progreso del procedimiento de condensación y deshidratación de Guerbet, y para eliminar el agua del vapor; un sistema de postratamiento conectado al reactor y adaptado para recibir del reactor al menos una porción de la mezcla de reacción, separando los alcoholes de Guerbet deseados de la parte eliminada de la mezcla de reacción y devolviendo los otros alcoholes y opcionalmente otros intermedios de la porción eliminada de la mezcla de reacción al reactor, adaptándose el reactor adicionalmente para recibir cantidades adicionales apropiadas de nuevo material de partida, base y catalizador que compensan la mezcla de reacción eliminada.

Cabe señalar en este contexto que los términos "comprenden", "incluyen", "tienen" y "con", así como las modificaciones gramaticales de los mismos utilizados en esta memoria descriptiva o en las reivindicaciones, indican la presencia de características técnicas tales como los componentes, figuras, números enteros, etapas o similares indicados, y de ninguna manera excluyen la presencia o adición de una o más características adicionales, concretamente otros componentes, números enteros, etapas o grupos de los mismos.

En realizaciones ventajosas del método especificado anteriormente, el material de partida contiene adicionalmente alcoholes secundarios, cetonas y aldehídos, y se agrega hidrógeno a la mezcla de reacción o la porción eliminada de la mezcla de reacción que permite una mayor variedad de alcoholes de Guerbet. Como apreciarán los expertos en la técnica, el material de partida también puede contener impurezas inevitables en pequeñas cantidades.

En realizaciones ventajosas del método especificado anteriormente, el material de partida contiene al menos dos alcoholes primarios seleccionados del grupo que comprende n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol que permite una mezcla de alcoholes de Guerbet de múltiples ramificaciones con mayor número de carbonos.

En otras realizaciones ventajosas del método especificado anteriormente, la base es al menos una de terc-butóxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, siendo la primera base una base fuerte que permite un procedimiento de conversión de alcohol superior de la reacción de condensación de Guerbet incluso a presión

atmosférica, permitiendo las otras bases una formación muy rentable de alcoholes de Guerbet a presiones y temperaturas de procedimiento más altas.

5 De acuerdo con realizaciones ventajosas adicionales del método especificado anteriormente, se utilizan bases heterogéneas, que pueden doparse opcionalmente con metales como, por ejemplo, Ni, Pd o Cu. Los ejemplos de bases heterogéneas son hidrotalcitas, hidroxiapatita, óxidos mixtos dopados con metales alcalinos y alcalinotérreos, u oxinitruros tales como vanadio-aluminio-fósforo-oxinitruro VAIPON, aluminio-fósforo-oxinitruro AIPON.

10 En realizaciones también ventajosas del método especificado anteriormente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en Cu-Zn-óxido, Cu-cromita, Ni Raney, Ni-MgO/SiO₂, Pd/C, Pt/C, metal, como por ejemplo Ni, Pd, Cu, bases heterogéneas dopadas y Pd(OAc)₂, por lo que Pd(OAc)₂ es particularmente preferido para presiones de procedimiento más bajas como las presiones atmosféricas. Los otros catalizadores heterogéneos permiten una distribución más amplia de los alcoholes de Guerbet logrados.

15 En realizaciones también ventajosas del método especificado anteriormente, una configuración particularmente ventajosa comprende un lecho fijo o un lecho fluidificado en suspensión o un lecho móvil de un catalizador sólido heterogéneo.

20 Las realizaciones del método especificado anteriormente se pueden implementar adicionalmente con los alcoholes devueltos a la mezcla de reacción que tienen un punto de ebullición más bajo que los alcoholes de Guerbet deseados permitiendo que los alcoholes más ligeros de lo deseado regresen al procedimiento de reacción.

25 En realizaciones concretas del método especificado anteriormente, la temperatura del procedimiento es igual o superior al punto de ebullición del agua o sus azeótropos con los componentes del sistema en condiciones las de procedimiento, y no excede el punto de ebullición del material de partida para maximizar la tasa de conversión del procedimiento de condensación de Guerbet. Dado que el punto de ebullición del material de partida aumenta con la presión, las presiones de procedimiento más altas permiten temperaturas de procedimiento más altas. La temperatura de reacción está determinada por el compuesto de punto de ebullición más bajo cuando se opera en condiciones de reflujo. El procedimiento de reacción se realiza eficazmente en fase líquida a una presión de 1 bar o más. El término "en fase líquida" se debe entender como "en condiciones de gas-líquido", ya que parte de los reaccionantes y el agua producida deben estar en fase gaseosa.

35 En realizaciones preferidas del método descrito anteriormente, y en particular cuando se utilizan bioalcoholes para la síntesis de Guerbet, el material de partida se trata previamente con respecto a la eliminación de componentes ácidos y/o agua antes de ser alimentado a la mezcla para prevenir una degradación de la base y una inhibición del procedimiento de condensación.

40 En realizaciones preferidas del sistema especificado anteriormente, el sistema de postratamiento comprende un primer sistema de postratamiento adaptado para separar un componente catalítico y un componente alcalino, así como productos de degradación del primero, tales como sales resultantes de la neutralización del componente alcalino de la parte de la mezcla de reacción recibida del reactor, y un segundo sistema de postratamiento conectado al primer sistema de postratamiento y adaptado para separar los alcoholes de Guerbet deseados de la porción de la mezcla de reacción tratada por el primer sistema de postratamiento y para devolver los otros alcoholes de esa mezcla al reactor. Un sistema de postratamiento configurado respectivamente permite una recuperación del catalizador y una purificación de los componentes alcohólicos de la mezcla recibida del reactor.

50 Para obtener componentes alcohólicos sustancialmente libres de agua, el segundo sistema de postratamiento comprende en realizaciones preferidas adicionales una configuración de mezclador-decantador líquido-líquido adaptada para recibir la mezcla de reacción tratada por el primer sistema de postratamiento y para proporcionar una separación de fases de los componentes presentes en la mezcla, una columna de alcoholes adaptada para recibir la fase que contiene principalmente los componentes alcohólicos de la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido y para secar los componentes alcohólicos, y una columna de destilación de alcoholes conectada a la columna de alcoholes y al reactor, y estando adaptada para separar los alcoholes de Guerbet deseados de los componentes alcohólicos secos y devolver los alcoholes secos restantes al reactor.

55 Para lograr un agua residual poco contaminante, las realizaciones preferidas del sistema especificado anteriormente tienen el segundo sistema de postratamiento que comprende adicionalmente una columna de agua adaptada para recibir la fase que contiene principalmente agua de la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido, separar el agua de esa fase, y devolver el agua que contiene los alcoholes a la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido.

60 Para devolver los componentes alcohólicos del vapor recibido del reactor al reactor, y para purificar la composición azeotrópica formada por la separación de agua, la unidad de separación de agua se adapta adicionalmente en realizaciones particularmente eficaces del sistema especificado anteriormente para devolver al reactor los

componentes de vapor diferentes del agua separada, y para proporcionar los alcoholes estáticos que contienen el agua separada a la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido.

En los circuitos de retorno del producto descritos anteriormente, se pueden proporcionar uno o varios sistemas para eliminar ciertos componentes que tienen la tendencia a mostrar concentraciones cada vez mayores en este circuito porque no tienen salida y porque no se convierten en el reactor, lo que tiene efectos no deseables en el reactor o en cualquier otra parte del circuito, o que, a través de la reacción, dan lugar a la formación de componentes que tienen tales efectos no deseables. Tales sistemas de eliminación pueden ser selectivos, p.ej. columnas de destilación, o no selectivos, es decir, corrientes de purgado simples.

Concretamente cuando se hacen reaccionar bioalcoholes, las realizaciones particularmente preferidas del sistema especificado anteriormente comprenden adicionalmente una instalación de pretratamiento adaptada para eliminar componentes ácidos y ésteres y/o agua del material de partida antes de suministrar el material de partida al reactor con el fin de evitar una degradación de la base que forma parte del sistema catalítico y una inhibición del procedimiento de condensación.

Los alcoholes de Guerbet obtenidos por un método como el especificado anteriormente y/o utilizando un sistema como el especificado anteriormente son particularmente útiles como aditivos para combustibles como diesel o combustibles para aviones, donde aumentan la conductividad eléctrica y, por lo tanto, disminuyen la probabilidad de ignición por electricidad estática, como precursores de ésteres tales como acrilatos, metacrilatos, ftalatos o similares, como precursores hidrodesoxigenados de gasolina o componentes de combustible de aviación, tales como gasolina de aviación y combustible para reactores, o como precursores de tensioactivos que son, p.ej., adecuados para su uso en operaciones de la industria petrolera o como precursores de alfa-olefinas y sus polímeros y oligómeros.

Otras características de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de realizaciones ilustrativas de la invención junto con las reivindicaciones y las figuras adjuntas. Se observa que la presente invención solo está limitada por el alcance de las reivindicaciones adjuntas, y no por los ejemplos particulares de las realizaciones descritas. Las realizaciones de la invención pueden combinar así las características descritas en el contexto de diferentes realizaciones ilustrativas y también pueden combinar solo parte de las características descritas para una realización particular o una combinación de realizaciones particulares. Las realizaciones de la presente invención también pueden tener adicionalmente otras características no descritas en el contexto de las realizaciones ilustrativas proporcionadas en la presente memoria.

Breve descripción de las figuras

Al explicar la presente invención con más detalle con respecto a realizaciones especiales, se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los que

La Figura 1 muestra un diagrama simplificado de tuberías e instrumental de un sistema de ingeniería de procedimientos para una síntesis de alcoholes de Guerbet a partir de un material de partida que comprende uno o más alcoholes primarios, Figura 2 muestra un diagrama de flujo que ilustra las etapas básicas de un método para sintetizar alcoholes de Guerbet a partir de un material de partida que comprende uno o más alcoholes primarios con un sistema de acuerdo con la Figura 1.

Descripción detallada de la invención

La Figura 1 muestra un diagrama simplificado de tuberías e instrumentación de un sistema de ingeniería de procedimientos 100 para una síntesis de alcoholes de Guerbet a partir de uno o más alcoholes primarios.

La propia síntesis tiene lugar en el reactor 10 que comprende un puerto de alimentación 11 para introducir materia prima en el reactor 10, y un puerto de descarga 12 para descargar material del reactor 10. El reactor 10 está provisto adicionalmente de un puerto de salida de vapor 13 y un puerto de entrada de reflujo 14, ambos conectados a una unidad de separación de agua 20. En realizaciones preferidas, el reactor comprende adicionalmente un puerto de entrada de base 15 y un puerto de entrada de catalizador 16 para permitir una alimentación separada de una base y/o un catalizador en el reactor. El reactor puede tener puertos adicionales (no mostrados en la Figura) que se pueden utilizar para otros fines como el control del procedimiento y la adición de reaccionantes adicionales, p.ej. hidrógeno que se puede añadir al reactor en una fase posterior de la reacción para facilitar la etapa de hidrogenación en la secuencia de reacción de la formación de alcohol de Guerbet, o agentes de captura de hidrógeno, tales como olefinas, que se pueden añadir en una fase anterior de la reacción para facilitar la formación de los aldehídos intermedios.

El reactor puede ser un reactor de tanque agitado, un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil, un reactor de lecho fluidificado con un catalizador homogéneo o heterogéneo, donde la base puede ser homogénea o heterogénea, y en este último caso se puede utilizar eventualmente como catalizador o como fase de soporte de un catalizador activo.

Como se explicó anteriormente, la reacción de Guerbet requiere un sistema catalítico multifuncional para permitir una deshidrogenación y una hidrogenación, ambas promovidas por una función metálica y/o básica, una aldolización y una deshidratación, promovidas por propiedades ácido-básicas. Al comenzar la operación, el reactor 10 se llena hasta cierto nivel con un material de partida de alcoholes primarios, una base y un catalizador, por lo que la mezcla se calienta a una temperatura de procedimiento por encima del punto de ebullición del agua en las condiciones de reacción. El procedimiento de síntesis se puede llevar a cabo a presión atmosférica (1 bar) o a presiones más altas, como por ejemplo hasta 10 bar o incluso más, por ejemplo, 20 bar, por lo que las presiones más altas generalmente permiten temperaturas de procedimiento más altas, por ejemplo temperaturas de hasta 200°C e incluso más altas, p.ej. 250°C.

Dado que el agua formada durante la reacción puede tener un efecto negativo en el progreso de la reacción, ésta se elimina continuamente del reactor. Para este fin, los vapores que incluyen vapor húmedo, es decir, vapor de agua, que se desprenden durante el procedimiento de reacción se eliminan del reactor a través del puerto de salida de vapor 13 y se introducen en la unidad de separación de agua 20 a través del puerto de entrada de vapor de la unidad 21. La unidad de separación de agua 20 elimina el agua contenida en el vapor recibido del reactor 10. La unidad de separación de agua 20 está adicionalmente configurada para reciclar parte de los alcoholes presentes en el vapor recibido y devolverlos a través del puerto de salida de alcohol de la unidad 22 y el puerto de entrada de reflujo del reactor 14 de nuevo a la mezcla de reacción ubicada dentro del reactor 10. El agua separada, que generalmente aún contiene algunos de los alcoholes ligeros u otros productos que se originan de la mezcla de reacción, se descarga desde la unidad de separación de agua a través del puerto de salida de agua 23. Los ejemplos para las unidades de separación de agua 20 son columnas de separación de agua, trampas Dean-Stark, tamices moleculares, membranas o similares. Se prefieren las columnas de separación por destilación, que incluyen unidades de lecho envasado rotatorio (HiGee), unidades de destilación integradas por calor (HiDic) y cualquier tecnología alternativa adaptada para la separación de compuestos de punto de ebullición cercano.

Entre el reactor 10 y la unidad de separación de agua 20, o integrado en la unidad de separación de agua 20, se puede proporcionar opcionalmente un separador (no mostrado en la figura), p.ej. columna ultrarrápida, o columna de purgado/destilación, para eliminar algunos componentes ligeros, para facilitar el funcionamiento de la unidad de separación de agua 20.

En algunas realizaciones, se dispone un agitador (no mostrado en la Figura) dentro del reactor 10 para agitar la mezcla de reacción y facilitar una separación entre las fases de líquido y vapor en el reactor. El calentamiento de la reacción se puede lograr utilizando bobinas internas, una camisa de calentamiento, un intercambiador de calor externo con recirculación externa, o cualquier otro medio adecuado.

Para separar los alcoholes de Guerbet deseados, al menos parte de la mezcla de reacción se descarga del reactor 10 a través del puerto de descarga 12. Al aplicar un procedimiento de síntesis por lotes, la reacción se lleva a cabo hasta que se completa, lo cual, dado que la producción de agua disminuye hacia el final del procedimiento, se puede determinar al controlar el contenido de agua del vapor introducido en la unidad de separación de agua 20. El final de la reacción se determina después cuando la producción de agua se ha reducido lo suficiente. Alternativamente, el procedimiento terminará cuando se haya alcanzado el tiempo de reacción deseado, por lo que el tiempo de reacción deseado se puede determinar basándose en experimentos y/o simulaciones. Al aplicar un procesamiento más continuo, parte de la mezcla de reacción se elimina de una cierta fase de la reacción y se suministra a un sistema de separación donde los alcoholes de Guerbet deseados se separan y los alcoholes más ligeros se devuelven al reactor 10. Una vez iniciada, la eliminación de parte de la mezcla de reacción se puede efectuar de forma continua o discontinua. El retorno de los alcoholes más ligeros que los alcoholes de Guerbet de cadena larga deseados al reactor 10 reintroduce estos alcoholes en el procedimiento de reacción para aumentar de ese modo el rendimiento del procedimiento con respecto a la cantidad de alcoholes primarios utilizados.

Antes de separar los alcoholes de Guerbet deseados de los otros alcoholes, la mezcla de reacción descargada se procesa preferiblemente en un primer sistema de postratamiento 30 adaptado para eliminar el catalizador, la base y posiblemente los productos de degradación del primero, tales como las sales formadas por neutralización de la base. La separación del catalizador de la mezcla de reacción descargada depende de las propiedades del respectivo catalizador. Cuando se utiliza por ejemplo acetato de paladio (II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) como se prefiere en algunas realizaciones, el catalizador se puede lavar con agua permitiendo que precipite. Después, el catalizador se puede filtrar, secar opcionalmente y devolver al reactor 10 utilizando el puerto de entrada de catalizador 16 o se puede eliminar del circuito del procedimiento y regenerar de nuevo a catalizador. La base homogénea se puede eliminar utilizando un ácido, que puede incluir, por ejemplo, una resina de intercambio iónico o electrodiálisis, y separar la sal resultante de la mezcla. La resina se puede regenerar mediante un lavado con ácido. El primer sistema de postratamiento 30 también se puede configurar para eliminar otros sólidos de la mezcla de reacción descargada.

Opcionalmente, se proporciona un reactor de hidrogenación adicional (no mostrado en la figura) aguas abajo del reactor 10, p.ej. aguas abajo del primer sistema de postratamiento 30. El objetivo de este reactor es completar la deshidratación-hidrogenación de los intermedios de reacción y enriquecer la corriente en alcoholes de Guerbet. Se

puede utilizar cualquier catalizador convencional para esta etapa y preferiblemente catalizadores que contengan Ni, o un metal noble. También se introduce en este reactor un suplemento de hidrógeno (H_2).

5 Cuando se hace funcionar el sistema 100 de manera continua o por etapas, la cantidad de material descargado del reactor se reemplaza en parte por los alcoholes más ligeros del sistema de separación 44 que se devuelven al reactor, la materia prima recién agregada y las cantidades de base y catalizador requeridas para equilibrar las pérdidas respectivas causadas por la descarga de materiales desde el reactor 10. Mientras que el reemplazo de la base se efectúa ventajosamente utilizando el puerto de entrada de base 15, la reposición del catalizador se realiza preferiblemente utilizando el puerto de entrada de catalizador 16.

10 Para la separación de los alcoholes de Guerbet deseados y la recuperación de los alcoholes para devolverlos a la cámara de reacción 10, se utiliza un segundo sistema de postratamiento 40 que comprende una configuración de mezclador-decantador (o decantador) líquido-líquido 41, una columna de agua 42, una columna de alcoholes 43 y una columna de destilación de alcoholes 44.

15 La configuración de mezclador-decantador líquido-líquido 41 recibe la salida del primer sistema de postratamiento 30, así como la salida del puerto de salida de agua 23 de la unidad de separación de agua 20. Ésta última es necesaria, porque no siempre es posible obtener una corriente acuosa pura en el puerto de salida de agua 23 debido a que el agua forma azeótropos con los alcoholes recibidos del reactor 10 y la concentración de agua es subazeotrópica. La composición azeotrópica del puerto de salida de agua 23 de la unidad de separación de agua 20 y la salida del primer sistema de postratamiento 30 se introducen inicialmente en el mezclador donde se espera que ocurra una separación de fases.

25 La fracción orgánica del decantador se alimenta a la columna de alcoholes 43, p.ej. una columna de extracción, donde los alcoholes secos se obtienen en la parte inferior, mientras que se toma una mezcla azeotrópica de alcohol/agua de la parte superior, se condensa, se enfría y finalmente se devuelve al mezclador. El funcionamiento de la columna de alcoholes 43 se efectúa preferiblemente en condiciones de vacío (p.ej., a 0,4 bar abs.) permitiendo una disminución de la temperatura de trabajo de los recalentadores.

30 Opcionalmente, entre el mezclador-decantador líquido-líquido 41 y la columna de alcoholes 43, hay una unidad de separación adicional (no mostrada en la figura), como p.ej. columna ultrarrápida, o columna de purgado/destilación, para evitar la acumulación de algunos componentes ligeros.

35 La fracción acuosa del decantador se alimenta a la columna de agua 42, p.ej. una columna de extracción, donde se divide en una corriente de fondo de agua que representa el agua residual del sistema y una mezcla azeotrópica en la parte superior que se devuelve al mezclador después de haber sido condensada y enfriada. Además, la columna de agua 42 se hace funcionar preferiblemente en condiciones de vacío (p.ej., a 0,4 bar abs.).

40 Los alcoholes secos obtenidos en la parte inferior de la columna de alcoholes 43 se separan por destilación en una sola columna divisora de alcoholes 44, en función de sus respectivas diferencias de volatilidad. Los alcoholes más ligeros se devuelven al reactor mientras que los más pesados se obtienen como producto o se utilizan para un procesamiento adicional como por ejemplo, hidrogenación y/o deshidratación. El tamaño medio de los productos así separados se puede controlar estableciendo las características de separación de la columna 44.

45 En los circuitos de retorno descritos anteriormente, se pueden proporcionar uno o varios sistemas para eliminar ciertos componentes que tienen tendencia a mostrar concentraciones cada vez mayores en este circuito porque no tienen salida y porque no se convierten en el reactor, lo que tiene efectos no deseables en el reactor o en cualquier otro lugar del circuito, o a través de la reacción, dan lugar a la formación de componentes que tienen tales efectos no deseables. Tales sistemas de eliminación pueden ser selectivos, p.ej. columnas de destilación, o no selectivas, es decir, simples corrientes de purga.

50 Como materia prima se utilizan materiales de partida compuestos de alcoholes primarios monofuncionales. Los materiales de partida pueden ser de origen fósil u obtenidos de recursos renovables. Como materiales procedentes de recursos renovables, se pueden utilizar materiales vegetales, materiales de origen animal o materiales que se obtienen de materiales recuperados (materiales reciclados). Los materiales vegetales se pueden obtener, por ejemplo, de plantas que contienen azúcar y/o almidones, tales como caña de azúcar, remolacha azucarera, maíz, trigo, patata, macroalgas y similares. Los alcoholes primarios se pueden producir por fermentación a partir de biomasa utilizando biocatalizadores. El biocatalizador puede ser uno o más microorganismos (p.ej. levadura, bacterias, hongos) capaces de formar uno o una mezcla de dos o más alcoholes diferentes. Los métodos de fermentación y los microorganismos respectivos utilizados para la fermentación son conocidos en el estado de la técnica, y p.ej. descritos en el documento WO 2009/079213. Los alcoholes también se pueden mezclar con cetonas y aldehídos de origen biológico o fósil.

Cuando se utilizan alcoholes primarios derivados de biomasa en lugar de con orígenes petroquímicos, el contenido

de carbono de los alcoholes de Guerbet resultantes se origina a partir del dióxido de carbono atmosférico capturado a través de la fotosíntesis, reduciendo de ese modo el impacto del dióxido de carbono en el medio ambiente causado por el consumo de los alcoholes de Guerbet. Los alcoholes derivados de la conversión de biomasa se denominan bioalcoholes. Los bioalcoholes son por lo tanto identificables por su contenido de ^{14}C . El carbono tomado de organismos vivos y en particular de la materia vegetal utilizada para fabricar bioalcoholes es una mezcla de tres isótopos, ^{12}C , ^{13}C , y ^{14}C , manteniéndose constante la razón de ^{14}C a ^{12}C en $1,2 \cdot 10^{-12}$ por el continuo intercambio del carbono con el medio ambiente. ^{14}C es radiactivamente inestable y su concentración disminuye por lo tanto con el tiempo. Con una semi-vida de 5.730 años, el contenido de ^{14}C sin embargo, se considera constante desde la extracción de la materia vegetal hasta la fabricación de sus bioalcoholes e incluso hasta el final del uso final del bioalcohol. Un alcohol puede ser identificado como bio-alcohol cuando la razón de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ es estrictamente mayor que cero y menor o igual a $1,2 \cdot 10^{-12}$.

El material de partida puede contener componentes ácidos, como se conoce, por ejemplo, de los bioalcoholes, lo que compromete el rendimiento del procedimiento de Guerbet a través de la neutralización de algunos de los componentes alcalinos presentes en el reactor 10. El material de partida puede contener adicionalmente componentes éster, que son preferiblemente retirados antes de ser suministrado al reactor. Las realizaciones preferidas del sistema 100 por lo tanto proporcionan un tratamiento preparatorio de la materia prima antes de suministrar la materia prima al reactor 10. El tratamiento preparatorio de la materia prima se realiza en la instalación de pretratamiento 50 mediante un procedimiento que elimina la presencia de ácidos o ésteres por captura, p.ej. intercambio iónico, o neutralización, p.ej. con un agente alcalino apropiado. Dado que el agua se puede introducir en la materia prima a través del contacto con una solución acuosa durante un pretratamiento alcalino o puede haber sido parte del material de partida original, y como se sabe que el agua afecta al procedimiento de Guerbet, las realizaciones preferidas de la instalación de pretratamiento 50 se configuran adicionalmente para eliminar el agua del material de partida antes de introducirla en el reactor 10. Cuando solo se necesita eliminar el agua del reaccionante, esta etapa se puede combinar con la deshidratación de los productos de reacción y los reaccionantes de nueva aportación se pueden suministrar a la unidad 43 o 42 o 41 dependiendo de su contenido de agua. Cuando es necesario eliminar los ácidos del reaccionante, esta etapa se puede combinar con la etapa de hidrogenación - acabado incluida entre la unidad 30 y 41, que no se muestra en la figura.

La reacción de Guerbet permite una preparación de alcoholes superiores a partir de alcoholes ligeros y en particular a partir de bioalcoholes. La reacción de Guerbet requiere, sin embargo, un sistema catalítico que proporcione una deshidrogenación, aldolización, deshidratación e hidrogenación. El sistema catalítico está compuesto típicamente de un catalizador y una base.

Como catalizadores se pueden utilizar catalizadores metálicos homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos tienen un componente catalíticamente activo, mientras que los catalizadores heterogéneos tienen más de un componente catalíticamente activo. Un ejemplo de un catalizador homogéneo es $\text{Pd}(\text{Ac})_2$. Los ejemplos de catalizadores metálicos heterogéneos son: Pd (2%)/ C , Pt/C , Cu-Zn-O , Cu-Cr-O , óxidos dopados alcalinos o alcalinotérreos, hidrotalcitas e hidroxilapatitas dopadas con metales como, por ejemplo, Ni , Pd , Cu , Ni Raney, Ni-MgO/SiO_2 . Aunque el efecto del catalizador en la reacción de Guerbet no se puede evaluar aislado del componente alcalino del sistema catalítico, se ha observado una tendencia a que los catalizadores heterogéneos promuevan la formación de una mayor variedad de productos de reacción, mientras que los catalizadores homogéneos estimulan una formación de productos de reacción concretos. Se prefieren los catalizadores heterogéneos y particularmente Ni/MgO/SiO_2 para la producción de alcoholes de Guerbet de peso molecular más alto. Además, los catalizadores heterogéneos como Ni/MgO/SiO_2 facilitan la separación del producto.

Se ha encontrado que una base fuerte es beneficiosa para el procedimiento de Guerbet, concretamente cuando se realiza con temperaturas relativamente bajas a la presión atmosférica. En realizaciones preferidas de la síntesis de alcoholes de Guerbet a partir de alcoholes primarios con un sistema 100 como se describe anteriormente, se utiliza terc-butóxido de sodio (t-BuONa) como componente alcalino del sistema catalítico. El procedimiento de reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica con una temperatura de procedimiento de más de 104°C , por lo que se prefieren las temperaturas correspondientes a la temperatura de ebullición de la mezcla de alcohol alimentada al reactor 10. Utilizando, por ejemplo, un material de partida que contiene 2,9% en peso de 1-propanol, 57,8% en peso de 1-butanol, 23,7% en peso de 1-pentanol y 15,3% en peso de 1-hexanol, la temperatura del procedimiento a presión atmosférica se fijaría a aproximadamente 125°C . A presiones más altas, la temperatura se elevaría en consecuencia. Cuando se lleva a cabo la reacción de Guerbet a temperaturas y presiones más altas, también se pueden lograr tasas de conversión adecuadas con bases más débiles, como KOH o NaOH .

La cantidad del componente alcalino en la mezcla de reacción no es crítica. Para el terc-butóxido de sodio, se encontraron tasas de conversión de Guerbet bastante similares en reactores discontinuos a baja temperatura para cantidades de la base que oscilaban entre 4 y 20% en peso de la mezcla de partida del alcohol primario, por lo que se ha utilizado $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ como catalizador a una concentración de 0,2% en peso con respecto a la mezcla de partida del alcohol primario. Las concentraciones más bajas de catalizador han mostrado tasas de conversión más bajas. Para lograr una tasa de conversión adecuada con una concentración de base adecuada durante todo el

procedimiento, se utiliza en algunas realizaciones una concentración de terc-butóxido de sodio de 8% en peso y una concentración de $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ de 0,2% en peso, ambas con respecto a la mezcla de alcohol primario que se va a convertir, por lo que se debe tener cuidado de que el agua que se desprenda durante el procedimiento de reacción se elimine de la mezcla para evitar una inhibición de la reacción.

Se utilizan uno o más alcoholes primarios de fórmula $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, donde R es hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 14 átomos de carbono, como material de partida para la producción de alcohol de Guerbet. Por ejemplo, se pueden hacer reaccionar múltiples alcoholes de diferente longitud de cadena e incluyendo alcoholes secundarios. Se prefiere el uso de alcoholes con un número de carbonos de 4 o más, como por ejemplo 1-butanol, 1-pentanol y/o 1-hexanol, como material de partida, por lo que también se pueden utilizar pequeñas cantidades (como por ejemplo menos de 10% en peso y en particular, menos de 5%) de 1-propanol, ventajosamente combinado con uno o más de otros alcoholes de partida.

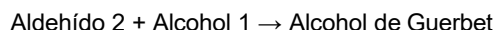
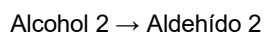
El alcohol o alcoholes primarios también pueden contener alcoholes secundarios, cetonas y aldehídos, ya que estos últimos serían productos de reacción intermedios cuando los alcoholes fueran los reaccionantes primarios. Cuando se agregan aldehídos y cetonas como reaccionantes, se necesita un suplemento de hidrógeno para finalmente hidrogenar los productos de reacción a alcoholes.

Los alcoholes de Guerbet producidos de acuerdo con lo anterior son una mezcla de alcoholes de Guerbet, que comprenden un número diferente de átomos de carbono en la cadena y que comprenden al menos una ramificación en el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo.

La longitud de la cadena de un alcohol de Guerbet producido de acuerdo con la reacción de Guerbet como se describe anteriormente depende en principio del alcohol o los alcoholes primarios utilizados como material de partida. Cuando p.ej. se utiliza n-butanol como material de partida, se produce 2-etil-1-hexanol. Se produce una mezcla de alcoholes de Guerbet de acuerdo con las diferentes reacciones de condensación posibles, utilizando una mezcla de alcoholes de partida que difieren entre sí en el número de átomos de carbono. Al comenzar, por ejemplo, con 1-butanol (C_4) y 1-pentanol (C_5), la reacción da como resultado 2-etil-1-hexanol (C_6), 2-etil-1-heptanol (C_7), 2-propil-1-hexanol (C_8), y 2-propil-1-heptanol (C_{10}). Con la alimentación de un mayor número de alcoholes diversos, se obtiene una mayor variedad de alcoholes de Guerbet. Además, al comenzar con alcoholes primarios ramificados y/o hacer reaccionar alcoholes de Guerbet ya producidos en la mezcla de reacción, se forman alcoholes de Guerbet de múltiples ramificaciones.

De acuerdo con una realización ventajosa, uno o más de los alcoholes de Guerbet de la mezcla final comprenden dos o más ramificaciones, concretamente si es el producto de dos o más reacciones de condensación subsiguientes. Esto aumenta aún más la variedad de los alcoholes de Guerbet.

En las siguientes tablas, se proporciona una lista no exhaustiva de ejemplos para los alcoholes de Guerbet obtenidos utilizando un tipo o diferentes tipos de alcoholes primarios como materiales de partida de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



En las tablas, los alcoholes de Guerbet están representados por el respectivo número de carbonos de la cadena principal y la clase y la posición de los sustituyentes, omitiéndose en la tabla el grupo hidroxilo de los alcoholes.

Las siguientes abreviaturas se utilizan en las tablas a continuación: Me = metilo, diMe = dimetilo, triMe = trimetilo, Et = etilo, Pr = propilo, iPr = $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Bu = butilo, iBu = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, sBu = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$, Pe = pentilo, A = amilo, iA = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, sA = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, s'A = $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$, i = iso, s = sec, especificando los sustituyentes en la cadena principal del alcohol de Guerbet. El número que precede a los sustituyentes proporciona la posición del sustituyente en la cadena principal.

El número posterior a "C" especifica la longitud de la cadena principal, es decir, representa el número de átomos de carbono en la cadena principal del alcohol de Guerbet con el grupo hidroxilo siempre en la posición 1 (alcohol primario).

Por ejemplo, 2MeC4 significa 2-metil-butanol, 2Et4MeC5 significa 2-etil-4-metil-1-pentanol, y 2iBu4MeC5 representa 2-isobutil-4-metil-1-pentanol. X representa una reacción que es imposible o difícil.

Tabla 2a: Reacciones de Guerbet.

	Alcohol 1	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Isobutanol
Alcohol 2		C1	C2	C3	C4	iC4
Metanol	C1	X	Propanol	2MeC3	2MeC4	X
Etanol	C2	X	Butanol	2MeC4	2EtC4	X
Propanol	C3	X	Pentanol	2MeC5	2EtC5	X
Butanol	C4	X	C6	2MeC6	2EtC6	X
Isobutanol	iC4	X	4MeC5	2,4diMeC5	2Et4MeC5	X
Pentanol	C5	X	C7	2MeC7	2EtC7	X
2MetilBuOH	2MeC4	X	4MeC6	2,4diMeC6	2Et4MeC6	X
3MetilBuOH	3MeC4	X	5MeC6	2,5diMeC6	2Et5MeC6	X

Tabla 2b: Reacciones de Guerbet.

	Alcohol 1	Pentanol	2MetilBuOH	3MetilBuOH
Alcohol2		C5	2MeC4	3MeC4
Metanol	C1	2MeC5	X	2,3DiMeC4
Etanol	C2	2EtC5	X	2Et3MeC4
Propanol	C3	2PrC5	X	2Pr3MeC4
Butanol	C4	2PrC6	X	2iPrC6
Isobutanol	iC4	2Pr4MeC5	X	2iPr4MeC5
Pentanol	C5	2PrC7	X	2iPrC7
2MetilBuOH	2MeC4	2Pr4MeC6	X	2iPr4MeC6
3MetilBuOH	3MeC4	2Pr5MeC6	X	2iPr5MeC6

5

Tabla 2c: Reacciones de Guerbet.

	Alcohol 1	Hexanol					
Alcohol2		C6	2MeC5	3MeC5	4MeC5	2,3DiMeC4	2EtC4
Metanol	C1	2MeC6	X	2,3diMeC5	2,4diMeC5	X	X
Etanol	C2	2EtC6	X	2Et3MeC5	2Et4MeC5	X	X
Propanol	C3	2PrC6	X	2Pr3MeC5	2Pr4MeC5	X	X
Butanol	C4	2BuC6	X	2Bu3MeC5	2iBuC6	X	X
Isobutanol	iC4	2Bu4MeC5	X	2iBu3MeC5	2iBu4MeC5	X	X
Pentanol	C5	2BuC7	X	2Pe3MeC5	2Pe4MeC5	X	X
2MetilBuOH	2MeC4	2Bu4MeC6	X	2sBu4MeC6	2iBu4MeC6	X	X
3MetilBuOH	3MeC4	2Bu5MeC6	X	2sBu5MeC6	2iBu5MeC6	X	X

Tabla 2d: Reacciones de Guerbet.

	Alcohol 1	Heptanol				
Alcohol2		C7	2MeC6	3MeC6	4MeC6	5MeC6
Metanol	C1	2MeC7	X	2,3DiMeC6	2,4DiMeC6	2,5DiMeC6
Etanol	C2	2EtC7	X	2Et3MeC6	2Et4MeC6	2Et5MeC6
Propanol	C3	2PrC7	X	2Pr3MeC6	2Pr4MeC6	2Pr5MeC6
Butanol	C4	2BuC7	X	2Bu3MeC6	2Bu4MeC6	2Bu5MeC6
Isobutanol	iC4	2iBuC7	X	2iBu3MeC6	2iBu4MeC6	2iBu5MeC6
Pentanol	C5	2PeC7	X	2sAC7	2s'AC7	2iAC7
2MetilBuOH	2MeC4	2Pe4MeC6	X	2sA4MeC6	2s'A4MeC6	2iA4MeC6
3MetilBuOH	3MeC4	2Pe5MeC6	X	2sA5MeC6	2s'A5MeC6	2iA5MeC6

Tabla 2e: Reacciones de Guerbet.

	Alcohol 1	Heptanol			
Alcohol2		2,2diMeC5	2,3diMeC5	2,4diMeC5	3,3diMeC5
Metanol	C1	X	X	X	2,3,3TriMeC5
Etanol	C2	X	X	X	2Et3,3diMeC5
Propanol	C3	X	X	X	2Pr3,3diMeC5
Butanol	C4	X	X	X	2Bu3,3diMeC5
Isobutanol	iC4	X	X	X	2iBu3,3diMeC5
Pentanol	C5	X	X	X	2Pe3,3diMeC5
2MetilBuOH	2MeC4	X	X	X	2sA3,3diMeC5
3MetilBuOH	3MeC4	X	X	X	2iA3,3diMeC5

5

Tabla 2f: Reacciones de Guerbet.

	Alcohol 1	Heptanol			
Alcohol2		3,4diMeC5	4,4diMeC5	2,2,3TriMeC4	2EtC5
Metanol	C1	2,3,4TriMeC5	2,4,4TriMeC5	X	X
Etanol	C2	2Et3,4diMeC5	2Et4,4diMeC5	X	X
Propanol	C3	2Pr3,4diMeC5	2Pr4,4diMeC5	X	X
Butanol	C4	2Bu3,4diMeC5	2Bu4,4diMeC5	X	X
Isobutanol	iC4	2iBu3,4diMeC5	2iBu4,4diMeC5	X	X
Pentanol	C5	2Pe3,4diMeC5	2Pe4,4diMeC5	X	X
2MetilBuOH	2MeC4	2sA3,4diMeC5	2sA4,4diMeC5	X	X
3MetilBuOH	3MeC4	2iA3,4diMeC5	2iA4,4diMeC5	X	X

Tabla 2g: Reacciones de Guerbet.

	Alcohol 1	Heptanol			Octanol
Alcohol2		3EtC5	2Et2MeC4	2Et3MeC4	C8
Metanol	C1	2Me3EtC5	X	X	2MeC8
Etanol	C2	2Et3EtC5	X	X	2EtC7
Propanol	C3	2Pr3EtC5	X	X	2PrC8
Butanol	C4	2Bu3EtC5	X	X	2BuC8

	Alcohol 1	Heptanol			Octanol
Isobutanol	iC4	2iBu3EtC5	X	X	2iBuC8
Pentanol	C5	2Pe3EtC5	X	X	2PeC8
2MetilBuOH	2MeC4	2sA3EtC5	X	X	2sAC8
3MetilBuOH	3MeC4	2iA3EtC5	X	X	2s'AC8

El diagrama de flujo de la Figura 2 ilustra las etapas básicas de un método 200 para sintetizar una mezcla de alcoholes de Guerbet a partir de uno o más alcoholes primarios como se describió anteriormente. El método comienza en la etapa S201 con la provisión de uno o más alcoholes primarios (p.ej., una mezcla correspondiente al material de partida mencionado anteriormente) mezclados con una base (p.ej., terc-butóxido de sodio) y un catalizador (p.ej., un catalizador heterogéneo como Ni/MgO/SiO₂ o un catalizador homogéneo como el acetato de paladio (II)). La conversión de Guerbet se habilita en la etapa S202 calentando la mezcla a una temperatura de procedimiento deseada a la presión deseada (p.ej., 125°C a aproximadamente 1 bar o 200°C a aproximadamente 9 bar), y desprendiéndose agua durante el procedimiento que se elimina de manera permanente. Después de un tiempo predeterminado o dependiendo del contenido de agua del vapor transferido a la unidad de separación de agua 20 - cuando el procedimiento se hace funcionar preferiblemente en un modo continuo, el tiempo de contacto en la sección de reacción es constante y se determina por el flujo de reaccionante - parte de la mezcla de reacción se eliminará del reactor 10 en la etapa S203, separándose los componentes alcohólicos de la mezcla de la base y los componentes catalíticos en el primer sistema de postratamiento en la etapa S203 y se transferirá al segundo postratamiento en la etapa S204. En el segundo sistema de postratamiento, los componentes alcohólicos se procesan adicionalmente en la etapa 205 para obtener componentes alcohólicos secos, dividiéndose después los alcoholes secos en los deseados y los más ligeros que los deseados en la etapa 206. Los últimos, que están en la etapa S207, se devuelven a la reacción de Guerbet que tiene lugar dentro del reactor 10. El método puede comprender adicionalmente una etapa opcional 208 que compensa la mezcla de reacción eliminada con cantidades apropiadas de material de partida, base y catalizador de nueva aportación, lo que se puede realizar simultáneamente para una o más de las etapas 203 a 207, o como estos de forma continua, cuando se desea un procedimiento continuo de fabricación.

La presente invención permite una producción a gran escala de alcoholes de Guerbet multi-ramificados donde la distribución final de los alcoholes de Guerbet se puede controlar separando los productos de reacción deseados de los más ligeros y devolviéndolos a la cámara de reacción para su posterior procesamiento de reacción. Los respectivos alcoholes de Guerbet se pueden utilizar como aditivos para combustibles como el diesel o los combustibles para reactores, donde aumentan la conductividad eléctrica y, por lo tanto, disminuyen la probabilidad de ignición por electricidad estática. Los alcoholes de Guerbet se pueden utilizar adicionalmente como precursores de ésteres tales como acrilatos, metacrilatos, ftalatos o similares. Los alcoholes de Guerbet también pueden ser adicionalmente hidrodeshidrogenados y posiblemente refinados adicionalmente para obtener gasolina, combustible diesel o gasolina de aviación y componentes de combustible para reactores. Los alcoholes de Guerbet también se pueden deshidratar a alfa-olefinas, que después se pueden polimerizar u oligomerizar. Los alcoholes de Guerbet también se pueden utilizar para producir tensioactivos que son, p.ej. adecuados para la utilización en operaciones de la industria petrolera.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se obtuvieron mediante simulaciones basadas en el sistema ilustrado en el diagrama de tuberías e instrumental que se muestra en la Figura 1. Las simulaciones se realizaron utilizando el sistema de modelado químico Aspen Plus® de Aspen Technology Inc., EE.UU. Los resultados de la simulación se resumen en las tablas a continuación, que enumeran los parámetros del procedimiento junto con el flujo másico de varios reaccionantes, productos intermedios y productos en diferentes posiciones del sistema ilustrado en la Figura 1. Las posiciones, que se refieren como puntos de control en las tablas, se indican en la Figura 1 mediante los símbolos de "punto de medición" a a h.

Ejemplo 1

En este ejemplo, la simulación hace que el reactor funcione a una presión sustancialmente atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 125°C. Como material de partida, se utiliza una mezcla de alcoholes primarios, que contiene 2,9% en peso de 1-propanol, 57,8% en peso de 1-butanol, 23,7% en peso de 1-pentanol y 15,3% en peso de 1-hexanol. El material de partida se proporciona a una presión elevada para facilitar la alimentación del reactor. Dado que la baja temperatura da como resultado una cinética de reacción lenta, se requirió una base más fuerte; por lo tanto, se utilizó terc-butóxido de sodio. Los resultados de la simulación se muestran a continuación en la Tabla SL1.

Tabla SL1

Control	a	b	c	d	e	f	g	h
Temperatura en °C	125	125	125	50	47	99	111	176
Presión en bar	3	1,01	1,01	1,01	0,4	1,01	1,01	1,01
Flujo en moles en kmol/h	137,6	312,4	160,3	160,3	67,7	189,2	110,7	78,6
Flujo másico en kg/h	11002	20773	15784	15784	1348	17981	8092	9889
Flujo másico en kg/h								
Alcohol C2	0,2	0,5	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0
Alcohol C3	317	1891	382	382	41	1270	1269	1
Alcohol C4	6364	12343	4124	4124	101	5358	5331	27
Alcohol C5	2607	3582	2019	2019	2	2193	1274	919
Alcohol C6	1682	614	1047	1047	3	1047	52	995
Alcohol C7	0	76	250	250	0	250	1	250
Alcohol C8	0	646	4469	4469	1	4469	0	4469
Alcohol C9	0	113	1764	1764	0	1764	0	1764
Alcohol C10	0	59	1457	1457	0	1457	0	1457
Agua	0	983	84	84	1176	9	9	0
2-Buten-1-ol	32,2	464,8	187,4	187,4	23,7	165	156,2	8,8

5 Como se puede observar en la Tabla SL1, la reacción se puede hacer funcionar con el reciclaje de los compuestos ligeros no convertidos. El rendimiento de masa de la reacción alcanza 90% mirando el caudal de masa del producto liberado en h versus el caudal de masa de los reaccionantes en a. La distribución del producto contiene una baja cantidad de alcoholes C4 pero algunos alcoholes C5. El procedimiento podría haberse ajustado para reciclar más alcoholes C5 al reactor y así el producto contendría menos alcoholes C5.

10 Ejemplo 2

15 En este ejemplo, la simulación tiene el reactor funcionando a una presión de sustancialmente 9,0 bar abs. permitiendo un funcionamiento a una temperatura de aproximadamente 200°C sin evaporación excesiva de los componentes presentes en el medio de reacción. Como material de partida, nuevamente se utiliza una mezcla de alcoholes primarios, que contiene 2,9% en peso de 1-propanol, 57,8% en peso de 1-butanol, 23,7% en peso de 1-pentanol y 15,3% en peso de 1-hexanol. El material de partida se proporciona a una presión elevada para facilitar la alimentación del reactor. Dado que la temperatura más alta da como resultado una cinética de reacción más rápida, fue posible utilizar una base débil como NaOH o KOH. Los resultados de la simulación se muestran a continuación en la Tabla SL2.

20

Tabla SL2

Control	a	b	c	e	f	g	h
Temperatura en °C	189	203	203	47	99	112	176
Presión en bar	10	9	9	0,4	1,01	1,01	1,01
Flujo en moles en kmol/h	137,6	349,4	179,3	68	202,7	124,1	78,6
Flujo másico en kg/h	11002	24280	16802	1357	19082	9196	9886
Flujo másico en kg/h							
Alcohol C2	0,2	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0
Alcohol C3	317	2113	570	29	972	971	0

Control	a	b	c	e	f	g	h
Alcohol C4	6364	13844	5151	118	6534	6502	33
Alcohol C5	2607	4805	1741	2	2428	1509	919
Alcohol C6	1682	752	1046	2	1045	52	993
Alcohol C7	0	94	238	0	238	0	238
Alcohol C8	0	1111	4481	1	4480	0	4480
Alcohol C9	0	205	1754	0	1754	0	1754
Alcohol C10	0	119	1460	0	1460	0	1460
Agua	0	886	179	1181	10	10	0
2-Buten-1-ol	32,2	350,8	182,3	23	160,4	150,9	9,5

Como se puede observar en una comparación con la Tabla SL1, en esta configuración las temperaturas de reacción son más altas pero el procesamiento posterior se realiza a la misma temperatura. Esto permite tener reacciones más rápidas y reducir el tamaño de los reactores en consecuencia, generando una ventaja de coste de capital. Además, en esta configuración, el rendimiento en masa sigue siendo de alrededor de 90% y la distribución del producto no se ve afectada. El procedimiento general diseñado con sus reciclajes y características permite un funcionamiento con un alto rendimiento.

Ejemplo 3

En este ejemplo, la simulación se ha llevado a cabo en un sistema modificado con respecto al que se muestra en la Figura 1. Las modificaciones están diseñadas para permitir que un sistema realice la conversión de Guerbet con un material de partida compuesto de una mezcla de alcoholes primarios como el utilizado anteriormente en los ejemplos 1 y 2 y un suplemento de aldehídos. La adición de aldehídos se refleja en la simulación mediante una reacción adicional de butanol \rightarrow butiraldehído. Las modificaciones se refieren a una alimentación adicional de etileno para la captura de hidrógeno al reactor, un separador entre el reactor 10 y la columna de agua para eliminar el etano del vapor suministrado a la columna de agua 20, una unidad de postratamiento (ubicada con respecto a la Figura 1 entre el primer sistema de postratamiento 30 y el punto de control d) para hidrogenar la salida del primer sistema de postratamiento 30, y los separadores aguas abajo de la columna de alcoholes 43 y la columna de destilación de alcoholes 44 para eliminar los subproductos de las corrientes respectivas.

Los resultados de la simulación se muestran a continuación en la Tabla SL3.

Tabla SL3

Control	a	b	d	e	g	h
Temperatura en °C	125	125	125	52,3	111,5	174,9
Presión en bar	3	1,013	1,013	0,4	1,013	1,013
Flujo en moles en kmol/h	137,6	324,0	164,1	64,8	115,0	78,7
Flujo másico en kg/h	11002	21624	16056	1262	8398	9884
Flujo másico en kg/h						
Alcohol C2	0,15	0,34	0,05	0,34	0,12	0
Alcohol c3	316,9	1824,9	345,7	32,9	1252,3	0,278
Alcohol C4	6363,8	12308,3	4119,5	77,7	5315,5	26,7
Alcohol C5	2607,1	3426,3	1999,4	2,1	1225,8	941,9
Alcohol C6	1681,9	632,4	1051,1	2,0	52,6	998,5
Alcohol C7	0	78,0	250,11	0,06	0,52	249,5

Control	a	b	d	e	g	h
Alcohol C8	0	674,7	4452,4	0,46	0,18	4451,2
Alcohol C9	0	121,91	1755,4	0,02	0,001	1754,9
Alcohol C10	0	66,2	1441,6	0,07	0	1441,2
C2H6	0	2,57	0,004	3,994	0	0
H2O	0	981,3	80,6	1133,4	9,14	0
Etileno	0	0	0	0	0	0
Butanal	0	2,90	0	4,02	0,11	0
Buten-1-ol	32,15	1506,4	558,4	5,89	541,6	18,6
2-Etil hexenal	0	1,96	0,87	0,001	0,07	0,80
2-Etil hexanal	0	0,17	1,06	0,001	0,18	0,88

En este ejemplo, se incluye un reactor (reactor de hidrogenación de acabado adicional) entre los puntos c y d. La conversión de butanal en butanol, 2-etilhexenal en 2-etilhexanol y de este último en 2-etilhexanol se asumió como una conversión parcial en algunos casos. Los resultados muestran que el procedimiento aún puede ser eficaz si hay aldehídos presentes en el material de partida, inyectados por ejemplo dentro del circuito o formados por la reacción. Los aldehídos no se acumulan y se hacen reaccionar en el reactor o se hidrogenan a alcoholes. En esta simulación, los aldehídos ligeros, que también son intermedios de reacción que reaccionan rápidamente, tales como el n-butanal presente en la corriente g, se convierten en el reactor 10, donde se han alimentado, inyectado o formado. Si no se convierten, estos aldehídos más ligeros tenderían a acumularse en el circuito entre el mezclador-decantador líquido-líquido (o decantador) 41 y la columna 43 de alcoholes. Esto podría evitarse devolviéndolos parcial o totalmente al reactor tras retirarlos del circuito por separación o purga. Los aldehídos más pesados, tales como el 2-etil hexenal y el 2-etil hexanal, tienden a abandonar el reactor por la salida 12. Por lo tanto, en ausencia de un reactor de acabado de hidrogenación, la mayoría de ellos abandona el procedimiento por la corriente de producto h, contaminándolo de ese modo. Cuando su concentración excede las tolerancias, se debe implementar un reactor de acabado para convertirlos en alcoholes mediante una hidrogenación entre el punto c y el punto d en condiciones suficientemente estrictas.

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito en la presente memoria en lo que se cree que son las realizaciones más prácticas y preferidas, se reconoce que muchas alternativas, modificaciones y variaciones serán evidentes para los expertos en la técnica. Por consiguiente, se pretende que las realizaciones ilustrativas de la invención expuestas en la presente memoria sean ilustrativas y no limitantes en modo alguno. Se pueden realizar varios cambios sin apartarse del alcance de la presente invención como se define en las siguientes reivindicaciones.

Lista de signos de referencia

100	sistema de ingeniería de procedimientos para una síntesis de alcoholes de Guerbet a partir de una mezcla de alcoholes primarios.
10	reactor
11	puerto de alimentación
12	puerto de descarga
13	salida de vapor
14	entrada de reflujo
15	puerto de entrada base
16	puerto de entrada del catalizador
20	unidad de separación de agua
21	puerto de entrada de vapor
22	puerto de salida de alcohol
23	puerto de salida de agua
30	primer sistema de postratamiento
40	segundo sistema de postratamiento
41	configuración mezclador-decantador líquido-líquido
42	columna de agua
43	columna de alcoholes
44	sistema de separación/columna de destilación de alcoholes
50	instalación de pretratamiento
200	método simplificado para sintetizar alcoholes de Guerbet a partir de una mezcla de alcoholes

S201-S208 primarios
pasos básicos del procedimiento

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una mezcla de alcoholes de Guerbet, comprendiendo el método:
 - proporcionar un material de partida que comprende uno o más alcoholes primarios de fórmula RCH_2CH_2OH , donde R es hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 14 átomos de carbono;
 - proporcionar una base;
 - proporcionar un catalizador;
 - mezclar el material de partida con la base y el catalizador (S201) y calentar la mezcla de reacción así obtenida a una temperatura de procedimiento por encima del punto de ebullición del agua en las condiciones de reacción mientras se elimina el agua resultante de la condensación y deshidratación de los alcoholes primarios así obtenidos (S202);
 - eliminar al menos parte de la mezcla de reacción (S203);
 - separar los alcoholes de Guerbet deseados de la parte eliminada de la mezcla de reacción (S204, S205, S206); y
 - devolver los otros alcoholes, y opcionalmente otros intermedios de la parte eliminada de la mezcla de reacción a la mezcla de reacción (S207)
 - compensar la mezcla de reacción eliminada mediante la adición de cantidades apropiadas de material de partida, base y catalizador de nueva aportación a la mezcla de reacción.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de partida contiene adicionalmente alcoholes primarios en los que el átomo de carbono en posición beta está unido a dos o tres grupos alquilo, alcoholes secundarios, cetonas y aldehídos, y se añade hidrógeno a la mezcla de reacción o se retira parte de la mezcla de reacción.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el material de partida contiene al menos dos alcoholes primarios seleccionados del grupo que comprende n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol.
4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde la base se selecciona del grupo que consiste en terc-butóxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y bases heterogéneas, que opcionalmente se pueden dopar.
5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador es un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo seleccionado del grupo que consiste en $Pd(OAc)_2$, Pd/C, Pt/C, Cu-Zn-O, Cu-Cr-O, hidrotalcitas e hidroxilapatitas dopadas con metales, Ni Raney y Ni-MgO/SiO₂.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el catalizador es un catalizador sólido heterogéneo proporcionado en un lecho fijo, o un lecho fluidificado en suspensión, o un lecho móvil.
7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde los alcoholes devueltos a la mezcla de reacción tienen un punto de ebullición más bajo que los alcoholes de Guerbet deseados.
8. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura del procedimiento corresponde al punto de ebullición del material de partida en las condiciones de reacción.
9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento de reacción se realiza a una presión en el intervalo de 1 a 20 bar.
10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de partida se trata previamente con respecto a la eliminación de componentes ácidos y/o componentes éster y/o agua antes de ser alimentado a la mezcla.
11. El uso de un sistema para sintetizar alcoholes de Guerbet para el método como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo el sistema:
 - un reactor (10) adaptado para recibir el material de partida, una base y un catalizador para formar una mezcla de reacción, y para calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior al punto de ebullición del agua en las condiciones de reacción para obtener una condensación de Guerbet y un procedimiento de deshidratación;
 - una unidad de separación de agua (20) conectada al reactor (10) y adaptada para recibir del reactor (10) vapor que se desprende en el progreso del procedimiento de condensación de Guerbet, y para eliminar el agua del vapor;
 - un sistema de postratamiento (30, 40) conectado al reactor y adaptado para recibir del reactor (10) al menos parte de la mezcla de reacción, separando los alcoholes de Guerbet deseados de la parte eliminada de la mezcla de reacción y devolviendo el otros alcoholes, y opcionalmente otros intermedios de la parte eliminada de la mezcla de reacción al reactor (10),

en donde el reactor (10) está adicionalmente adaptado para recibir cantidades adicionales apropiadas de material de partida, base y catalizador de nueva aportación que compensan la mezcla de reacción eliminada.

- 5 12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el reactor es uno de un reactor de tanque agitado, un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil y un reactor de lecho fluidificado.
- 10 13. El uso de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en donde el sistema de postratamiento comprende un primer sistema de postratamiento (30) adaptado para separar un componente catalítico y un componente alcalino de la parte de la mezcla de reacción recibida del reactor (10), y un segundo sistema de postratamiento (40) conectado al primer sistema de postratamiento (30) y adaptado para separar los alcoholes de Guerbet deseados de la parte de la mezcla de reacción tratada por el primer sistema de postratamiento y devolver los otros alcoholes de esa mezcla al reactor (10).
- 15 14. El uso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el segundo sistema de postratamiento (40) comprende una configuración de mezclador-decantador líquido-líquido (41) adaptada para recibir la mezcla de reacción tratada por el primer sistema de postratamiento (30) y para proporcionar una separación de fases de los componentes presentes en la mezcla, una columna de alcoholes (43) adaptada para recibir los componentes principalmente alcohólicos que contienen la fase de la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido (41) y para secar los componentes alcohólicos, y una columna de destilación de alcoholes (44) conectada a la columna de alcoholes (43) y al reactor (10), y que se adapta para separar los alcoholes de Guerbet deseados de los componentes alcohólicos secos y para devolver los alcoholes secos restantes al reactor (10).
- 20 15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el segundo sistema de postratamiento (40) comprende además una columna de agua (42) adaptada para recibir la fase que contiene principalmente agua de la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido (41), agua separada de esa fase, y devolver el agua a la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido (41).
- 25 16. El uso de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en donde la unidad de separación de agua (20) está adicionalmente adaptada para devolver los componentes de vapor diferentes del agua separada al reactor (10), y para proporcionar los alcoholes estáticos que contienen agua separada a la configuración de mezclador-decantador líquido-líquido (41).
- 30 17. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, que comprende adicionalmente una instalación de pretratamiento (50) adaptada para eliminar componentes ácidos y/o componentes éster y/o agua del material de partida antes de suministrar el material de partida al reactor (10).
- 35

Figura 1

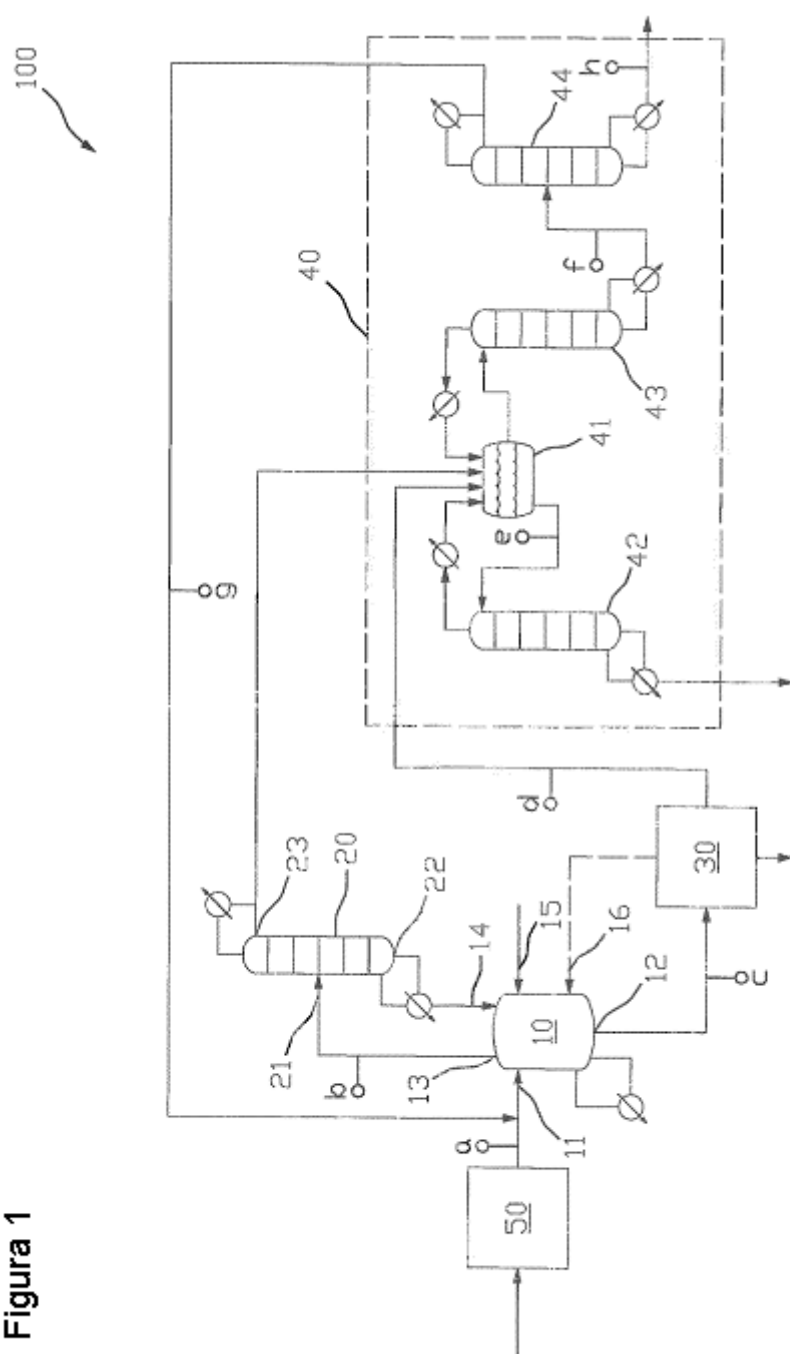


Figura 2

