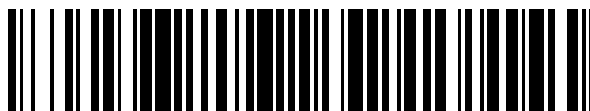


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 543**

51 Int. Cl.:

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 29/90 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2015 PCT/EP2015/054619**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15135830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2015 E 15709452 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3116845**

54 Título: **Método para la degradación de formiatos**

30 Prioridad:

12.03.2014 EP 14159198

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

27.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PINKOS, ROLF;
MARION, NICOLAS y
KRONEMAYER, HELMUT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

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

ES 2 691 543 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

Método para la degradación de formiatos

La invención se refiere a un proceso para la degradación de formiatos por medio de un catalizador que contiene lantano en mezclas que contienen formiato y al uso del catalizador para la finalidad mencionada anteriormente.

5 Para los fines de la invención, se entenderá que las mezclas de sustancias que contienen formiatos se refieren a mezclas particulares de sustancias que contienen compuestos de carbonilo que se han formado, por ejemplo, mediante una reacción aldólica de alcanonas o alcanales con formaldehído, tal como, por ejemplo, metilalcanal, y sus correspondientes productos de hidrogenación. Estos productos contienen no solo los compuestos de carbonilo antes mencionados sino también los formiatos.

10 En el documento WO 2004/092097 A1 se describen la preparación de metilalcanales y un método para su hidrogenación usando un catalizador de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El documento WO 2011/141470 A1 describe la reacción de isobutiraldehído con formaldehído acuoso en presencia de trimetilamina para dar hidroxipivalaldehído (HPA). El efluente de reacción que contiene HPA se hidrogena con un catalizador de hidrogenación para dar neopentilglicol (NPG). No se describen catalizadores que contengan lantano.

15 El documento WO 2007/006719 describe otro proceso para la hidrogenación de compuestos de carbonilo (incluyendo aldehídos e hidroxialdehídos tales como hidroxipivalaldehído), en particular de ácidos carboxílicos y sus derivados, usando como catalizador un catalizador $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ de óxido metálico-Cu. La hidrogenación se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 50 a 350 ° C y a una presión de 3 a 350 bar; en los ejemplos, se seleccionó una presión de 200 bar a temperaturas de 210 ° C y 190 ° C. Se logran altos rendimientos y selectividad. No se menciona la formación de subproductos.

20 El documento CN 103 449 970 A describe la hidrogenación de hidroxipivalaldehído obtenido por la condensación de isobutiraldehído con formaldehído en presencia de una amina terciaria a un pH de 7,5 a 10, una temperatura de 110 a 140 ° C, una presión de 2 a 5 MPa absoluta, en presencia de cobre y que contiene catalizador de lantano soportado en SiO_2 .

25 El documento WO 2011/061185 describe el uso de un catalizador de hidrogenación soportado que contiene cobre como metal de hidrogenación y Al_2O_3 y óxido de lantano como material de soporte, que se usa para la hidrogenación de compuestos de carbonilo. Antes de usarse en la hidrogenación, el catalizador se basicifica a $\text{pH} > 10$, por ejemplo, con pretratamiento con solución de hidróxido de sodio. La hidrogenación se lleva a cabo generalmente a una temperatura en el intervalo de 50 a 350 ° C y una presión de 3 a 350 bar. Se muestran ejemplos con hidrogenaciones a 200 ° C y 100 ° C y presiones de 200 y 90 bar.

30 Debido al pretratamiento básico del catalizador, este proceso tiene la desventaja de que la selectividad se reduce en un 1-2% en la hidrogenación de dimetilolbutiraldehído a trimetilolpropano. La formación de subproductos no será discutida.

35 Debido al formaldehído como reactivo en la aldolización, los productos formados contienen, además de los compuestos de carbonilo deseados, formiatos cuya presencia se origina en el ácido fórmico contenido en el formaldehído y/o en las reacciones de Cannizzaro durante la reacción con el formaldehído.

40 Estos formiatos pueden interferir en las etapas posteriores, por ejemplo, por formación de CO durante la hidrogenación y/o por esterificación del producto, lo que puede conducir a pérdidas de rendimiento o problemas de pureza en el producto final. Además, los formiatos pueden liberar, por ejemplo, ácido fórmico durante el tratamiento por destilación, lo que puede conducir a una corrosión no deseada y requiere el uso de materiales costosos.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento mediante el cual sea posible degradar completamente o al menos parcialmente los formiatos contenidos en las mezclas. Un objeto adicional de la invención es que, en la medida de lo posible, no se forme monóxido de carbono (CO) durante la degradación de los formiatos.

45 La invención proporciona por lo tanto un proceso para la degradación de formiatos en mezclas que contienen formiato, que se caracteriza porque se hacen reaccionar las mezclas que contienen formiato en presencia de al menos un catalizador heterogéneo que contiene lantano, a una temperatura de 80 a 180 ° C y una presión de 0,1 a 60 bar, y las mezclas que contienen formiato tienen un pH de 6,5 a 10, en donde

50 • el catalizador es un catalizador de óxido de lantano/cobre/óxido de cobre/óxido de aluminio que contiene de 4 a 15% en peso de lantano, calculado como La_2O_3 con base en el peso total del catalizador, y

• la mezcla que contiene formiato contiene compuestos de carbonilo formados por una reacción aldólica de alcanales con formaldehído y/o sus correspondientes productos de hidrogenación, y

- se degrada al menos el 50% en peso de los formiatos.

5 Ejemplos de compuestos de carbonilo son, por ejemplo, metilalcanales formados por una reacción aldólica de alcanales con formaldehído. Además, en el proceso de acuerdo con la invención también se pueden usar sus productos de hidrogenación correspondientes. Se entiende que los productos de hidrogenación en particular son aquellos en los que el grupo aldehído o ceto de los compuestos de carbonilo se ha reducido a alcohol.

El método de la invención es adecuado en general para uso antes, durante o después de la hidrogenación de las mezclas que contienen formiato mencionadas anteriormente. El procedimiento de acuerdo con la invención se usa preferiblemente durante o después, en particular preferiblemente durante una hidrogenación.

10 Para los fines de la presente invención, se entiende que formiato es ácido fórmico o sus sales o ésteres de ácido fórmico con alcoholes. Estas son preferiblemente sales derivadas de ácido fórmico y aminas, preferiblemente de aminas terciarias, preferiblemente, por ejemplo, trimetilamina, metildietilamina, dimetiletilamina, trietilamina. El componente alquilo de la amina también puede ser de cadena más larga y/o cíclico.

15 El contenido de formiato (medido o calculado como ácido fórmico) en la mezcla de sustancias usada de acuerdo con la invención puede ser de hasta 20000 ppm en peso, preferiblemente de 10 a 8000 ppm, en particular preferiblemente de 100 a 3000 ppm.

En las condiciones de acuerdo con la invención, los formiatos contenidos en la mezcla de sustancias usada de acuerdo con la invención se degradan al menos 50%, preferiblemente al menos 70%, en particular preferiblemente al menos 80%.

20 El pH de la mezcla que contiene formiato se determina en una solución acuosa que contiene al menos 50% en peso de agua. Esto significa que las mezclas que contienen formiato que contienen menos del 50% en peso de agua se diluyen correspondientemente con agua hasta un 50% de contenido de agua. Si la mezcla no se mezcla completamente, el pH se determina a partir de la fase acuosa. Para mezclas que contienen formiato que tienen un contenido de agua > 50%, el pH se determina a partir de esta misma mezcla.

25 De acuerdo con la invención, la solución acuosa de la mezcla de sustancias que contiene formiato, la denominada solución de alimentación, tiene un pH en el intervalo de 6,5 a 10, preferiblemente de 7 a 9,5, en particular preferiblemente de 7,5 a 9. La determinación del pH se lleva a cabo en la solución de alimentación antes de alcanzar el catalizador o antes del contacto de la solución de alimentación con el catalizador. Si el pH cae por debajo de 6,5, la vida útil del catalizador es limitada; a valores de pH de > 10, tienen lugar reacciones secundarias indeseables.

30 El ajuste del pH se lleva a cabo preferiblemente mediante la dosificación de la base. De nuevo, se prefiere una amina terciaria. Si la provisión de la mezcla que contiene formiato utilizada de acuerdo con la invención, la denominada corriente de alimentación, mediante una reacción aldólica se lleva a cabo en presencia de una amina terciaria, se prefiere particularmente usar la misma amina para el ajuste del pH.

35 De acuerdo con la invención, se utiliza un catalizador de óxido de lantano/cobre/óxido de cobre/óxido de aluminio, en lantano, por ejemplo como La_2O_3 o en forma de una estructura espinela. En particular muy preferiblemente, al menos 30% en peso, basado en la cantidad total de lantano presente en el catalizador, está presente como La_2O_3 o en una estructura de espinela.

La proporción en peso de lantano (calculada como La_2O_3), con base en el peso total del catalizador, está en el rango de 4 a 15%.

40 Los catalizadores que contienen lantano también contienen cobre. El cobre puede usarse como óxido de cobre (calculado como CuO) en una cantidad de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 20 a 75% en peso, en particular preferiblemente de 30 a 70% en peso, muy en particular preferiblemente de 40 a 65% en peso, con base en el peso total del catalizador. Las cantidades indicadas de CuO se refieren al contenido antes de la activación del catalizador con hidrógeno. El óxido de cobre puede ser al menos 99% en peso por precipitación a partir de un precursor soluble tal como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 2% en peso, más preferiblemente al menos 3% en peso, lo más preferiblemente al menos 5% en peso de CuO se puede usar como cobre en polvo o copos de cobre, con base en el peso total del catalizador. En este caso, el cobre elemental introducido antes del uso del catalizador se convierte mediante calcinación en aire en óxido de cobre.

50 El catalizador usado de acuerdo con la invención puede contener, además de óxido de lantano, cobre, óxido de cobre y óxido de aluminio, también otros materiales, tales como por ejemplo, cemento en polvo, carbón activado o materiales de óxidos derivados de Si, Al, Zr, Ti o mezclas de los mismos. Estos materiales pueden estar presentes en una cantidad de 0,5-80% en peso, con base en cada caso en el peso total del catalizador, en el catalizador de acuerdo con la invención. Se da preferencia al carbono y al SiO_2 .

55 El cemento utilizado es preferiblemente un cemento de óxido de aluminio. En particular preferiblemente, el cemento de óxido de aluminio consiste esencialmente en óxido de aluminio y óxido de calcio. Además, se puede usar un cemento con base en óxido de magnesio/óxido de aluminio y óxido de calcio/óxido de aluminio/óxido de hierro.

Ejemplos de catalizadores que contienen lantano particularmente preferidos adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención y su preparación se pueden encontrar en la patente de los Estados Unidos WO 2007/006719 (Páginas 5-8, 13-14).

- 5 Muy particularmente preferidos según la invención son aquellos catalizadores que contienen lantano que también son capaces de hidrogenar compuestos que contienen carbonilo para dar los alcoholes correspondientes. Ejemplos de catalizadores adecuados también están en WO 2007/006719 (Páginas 5-8, 13-14).

Se da preferencia particular a aquellos catalizadores que comprenden o consisten en:

4 hasta 15% en peso de óxido de lantano,

40 hasta 65% en peso de óxido de cobre,

- 10 15 al 30% en peso de óxido de aluminio y

5 a 20% en peso de cobre

donde la suma de dichos materiales es 100% en peso.

En este caso, las composiciones de los catalizadores mencionadas anteriormente se refieren a su composición antes de la calcinación con aire.

- 15 Entre los catalizadores mencionados anteriormente, se da particular preferencia a un catalizador que comprende o consiste en (antes de ser calcinado con aire):

58 % en peso CuO,

22 % en peso Al₂O₃,

5 % peso La₂O₃,

- 20 15 % en peso Cu.

El catalizador generalmente se seca a temperaturas de 50 a 150 ° C, preferiblemente a 120 ° C y luego opcionalmente se calcina durante 2 horas a generalmente 200 a 600 ° C, especialmente a 300 a 500 ° C, preferiblemente con aire.

- 25 El catalizador seco y calcinado descrito anteriormente puede someterse a un tratamiento con agua en ebullición y/o vapor antes de su uso en el proceso de la invención, mediante lo cual se logra una alta estabilidad del cuerpo moldeado utilizado como catalizador y al mismo tiempo se incrementa la actividad de hidrogenación y selectividad del catalizador. El tratamiento del agua y/o el tratamiento con vapor del catalizador se puede llevar a cabo como en WO 2007/006719 (Páginas 5 y 6) ya descrito. El tratamiento se lleva a cabo preferiblemente con agua en ebullición y/o vapor, en particular preferiblemente con agua en ebullición.

- 30 Después del tratamiento con agua y/o vapor, el catalizador se seca generalmente de nuevo a temperaturas generalmente de 50 a 300 ° C, y opcionalmente se calcina.

El tratamiento con agua o vapor del catalizador descrito anteriormente puede llevarse a cabo antes o después de la activación del catalizador descrita a continuación.

Un postratamiento del catalizador con una solución base que tiene un pH > 10, como en WO 2011/061185, es inadecuado para el método de la invención y, por lo tanto, se excluye explícitamente de la protección.

- 35 El catalizador utilizado de acuerdo con la invención se activa antes del uso con gases reductores tales como hidrógeno o mezclas que contienen hidrógeno, preferiblemente con hidrógeno, a presión atmosférica en el intervalo de 20 a 250°C, más preferiblemente de 100 a 230°C.

La activación del catalizador puede llevarse a cabo en el reactor en donde se lleva a cabo el método de la invención. También es posible activar el catalizador en otro lugar antes de la incorporación al reactor. Se prefiere, después de la activación, hacer reaccionar este catalizador con una sustancia líquida inerte tal como, por ejemplo, agua o mezclas de agua y alcoholes tales como neopentilglicol o isobutanol para recubrimiento de la superficie para, por ejemplo, pasivarla contra el aire. En ambos casos, este catalizador puede usarse para la activación después de la incorporación al reactor sin tratamiento adicional.

- 45 El procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 90 a 150°C, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 130°C. La presión está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 50 bar, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 45 bar.

Si es apropiado, el nuevo procedimiento para la descomposición de los formiatos también se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno. Si se pretende hidrogenar adicionalmente durante la conversión catalítica de la mezcla de sustancias que contienen formiatos, el proceso según la invención es especialmente preferido en general a una presión

esencialmente determinada por hidrógeno en el intervalo de 3 a 60 bar, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente desde 8 hasta 45 bar. Las presiones anteriores son presiones absolutas.

En el proceso de acuerdo con la invención, la descomposición de los formiatos no produce CO, sino CO₂ e hidrógeno. Este hidrógeno puede usarse para hidrogenar grupos carbonilo.

- 5 Una ventaja del método según la invención es, por lo tanto, que no tiene lugar ninguna desactivación o envenenamiento del catalizador con CO.

Si el catalizador que contiene lantano se usa de acuerdo con la invención no solo para la degradación del formiato sino también para la hidrogenación de carbonilo, tiene sorprendentemente una actividad más alta y un resultado de vida más largo que un catalizador que no contenga lantano. Los catalizadores que contienen lantano usados de acuerdo con la invención, por lo tanto, no solo se caracterizan porque pueden degradar los formiatos, sino que también son más activos y robustos que los catalizadores correspondientes sin lantano, lo que genera una vida más larga.

10

Las mezclas que contienen formiato utilizadas de acuerdo con la invención son, en particular, el efluente de reacción de la reacción aldólica de un aldehído que tiene de 2 a 24 átomos de carbono con formaldehído, tal como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos WO 98/28253 A1 y más en detalle en la WO 2004/092097 A1 y específicamente para isobutiraldehído en WO 2011/141470 A1. El aldehído utilizado en la reacción aldólica generalmente reacciona con 1 a 8 veces la cantidad de formaldehído en presencia de una amina terciaria para formar un metilalcanal. Los productos de la reacción aldólica producidos en la reacción contienen al menos un grupo metilol. De acuerdo con la invención, el metilalcanal es preferiblemente hidroxipivalaldehído o 2,2-bis-hidroximetilbutanal. El producto de reacción que contiene metilalcanal contiene formiatos como subproducto.

15

La mezcla que contiene formiato, en particular el efluente de reacción que contiene metilalcanal previamente descrito, se alimenta después para a la degradación de los formiatos formados, según el método de la invención.

20

De acuerdo con una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el metilalcanal se puede hidrogenar simultáneamente.

Los metilalcanales hidrogenados preferidos tienen al menos 2 grupos metilol. De particular importancia son metilalcanales hidrogenados utilizados técnicamente de acuerdo con la invención tales como neopentilglicol (NPG) o trimetilolpropano (TMP).

25

En el proceso de acuerdo con la invención, en general, una carga de catalizador (kg de alimentación/litro de catalizador por hora) se ajusta de 0,01 a 100, preferiblemente entre 0,05 y 50, en particular preferiblemente entre 0,1 y 30. Generalmente, debe entenderse que la alimentación significa una mezcla de alcanal, formiato, opcionalmente agua y opcionalmente alcohol, que tiene un pH de 6,5 a 10.

30

La carga transversal (m³ Alimentación/m² área por hora), cuando se realiza continuamente el método de acuerdo con la invención, está entre 0,1 y 300.

Si el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin hidrogenación adicional, las presiones en la sección transversal están preferiblemente en el rango inferior, es decir, entre 0,1 y 50, preferiblemente entre 0,5 y 30. Si el método de la invención se lleva a cabo con hidrogenación adicional, las presiones en la sección transversal están preferiblemente entre 10 y 300, más preferiblemente entre 10 y 100, ya que en reacciones fuertemente exotérmicas, al menos en un primer reactor, técnicamente a menudo se trabaja con el rendimiento del producto para la disipación de calor.

35

En general, parte de la alimentación es agua, por ejemplo en el intervalo de % en peso de 0,5 a 80%, preferiblemente entre 1 y 60%, en particular preferiblemente entre 5 y 50%.

40

Como reactores, se pueden usar todos los reactores que sean adecuados en principio para el manejo de catalizadores sólidos. Ejemplos son reactores operados de forma discontinua o continua en los que se suspende el catalizador. Sin embargo, se prefieren los reactores que fluyen continuamente, por ejemplo, cuando se van a producir cantidades superiores a 50 toneladas por año, en las cuales se fija el catalizador. En este caso, se pueden usar todas las geometrías técnicamente utilizables de un catalizador, por ejemplo, tabletas, hebras, trilóbulos, tabletas huecas, etc. El diámetro mínimo preferido de estos cuerpos conformados es de 0,5 mm, de forma particularmente preferible de 1 mm.

45

Se puede usar un reactor, pero son posibles varios, ya sea en paralelo o preferiblemente dispuestos uno detrás del otro.

Si también se desea hidrogenar además de la degradación del formiato de acuerdo con la invención, se prefiere usar un primer reactor con circulación de líquido externo con un intercambiador de calor externo, seguido de un segundo reactor que se impulsa en un paso recto. En principio, es irrelevante para la degradación de formiato si los reactores funcionan en modo líquido o en modo de goteo, sin embargo, para lograr una mejor conversión de hidrogenación, se prefiere el goteo.

50

El gas resultante en la reacción se descarga a través del gas de escape. Si la reacción se opera a presión, la mayor parte del gas escapa (> 80%), por ejemplo, en un denominado separador de presión, en donde el líquido y el gas se separan entre sí y el gas se despresuriza. El gas residual disuelto generalmente se elimina a presión ambiente o en la destilación subsiguiente.

- 5 Otro objeto de la invención es el uso de al menos un catalizador heterogéneo que contiene lantano para la degradación de formiatos en mezclas que contienen formiatos que tienen un pH de 6,5 a 10, a una temperatura de 80 a 180 ° C y una presión de 0, 1 a 60 bar. El catalizador, los formiatos, las mezclas que contienen formiato, la presión y la temperatura son como se describió anteriormente.

- 10 En los siguientes ejemplos, se explica con más detalle el método de la invención, aunque no debe considerarse limitado por estos.

Ejemplos

El contenido de formiato se determinó en cada caso mediante cromatografía de intercambio iónico (IC). El catalizador de Cu/Al₂O₃ se preparó análogamente a WO95/32171 A1, Ejemplo E; el catalizador que contiene lantano de acuerdo con el documento WO 2007/006719 A1, Ejemplo 2.

- 15 Los catalizadores se activaron antes del uso. Se calentó bajo nitrógeno a presión atmosférica hasta 180 ° C y luego se mezcló la corriente de nitrógeno al 10% en volumen de hidrógeno. Después de 2 horas, el contenido de hidrógeno se aumentó gradualmente en un 20% por hora hasta el 100%.

El procedimiento del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo fue el siguiente:

- 20 En un reactor (1) tubular (10 m de longitud), el catalizador (87 g, pastillas de 3 x 3 mm) se activó como se describió anteriormente y luego se hizo funcionar en modo de goteo a 40 bar y a temperaturas crecientes de 98 a 105°C. El flujo de hidrógeno fue de 10 litros estándar NL/hora. Se recogió el efluente y se hidrogenó después de un análisis en otro reactor (2) con cada uno de los mismos catalizadores activados (87 g) como en el primer reactor a 103 ° C y 40 bar.

El contenido de formiato en la alimentación fue de aproximadamente 1500 ppm en peso.

- 25 Composición de la alimentación de (% en peso): NPG aproximadamente 65%, hidroxipivaldehído aproximadamente 5%, agua aproximadamente 25%, pH 8.1. Otros componentes tales como isobutiraldehído, trimetilamina, metanol, formaldehído, isobutanol son menos del 5% en total.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Catalizador	Carga alimentación/litro cat. x h kg	Carga transversal m ³ Alimentación/m ² x h	Tiempo de actividad	Conversión de HPA	Contenido de formiato en ppm en peso
Ejemplo 1	análogo WO2007/006719			1 mes		
Reactor (1)		4,25	19		88%	1000
Reactor (2)		0,90	4		100 %	200
Reactor (1)		7,0	32	2 meses más	77%	1100
Reactor (2)		1,5	6,5		100 %	500
Reactor (1)		4,25	19	3 Meses +1 semana	87%	1000
Reactor (2)		0,90	4		100 %	200
Ejemplo comparativo 1	análogo WO95/32171			1 mes		

ES 2 691 543 T3

	Catalizador	Carga alimentación/litro cat. x h kg	Carga transversal m ³ Alimentación/m ² x h	Tiempo de actividad	Conversión de HPA	Contenido de formiato en ppm en peso
Reactor (1)		4,25	19		85%	1500
Reactor (2)		0,90	4		100 %	1300
Reactor (1)		7,0	32	2 meses más	66%	1500
Reactor (2)		1,5	6,5		100 %	1400
Reactor (1)		4,25	19	3 Meses +1 semana	75 %	1500
Reactor (2)		0,90	4		100 %	1500

Se puede ver que el catalizador que no contiene lantano (Ejemplo comparativo 1) se desactiva claramente después de 3 meses de operación y casi no degrada el formiato, mientras que el catalizador que contiene lantano usado en el proceso de acuerdo con la invención todavía tiene una excelente actividad después de 3 meses.

- 5 La hidrogenación recogida del Ejemplo 1 o el ejemplo comparativo con 200 ppm de formiato o 1300 ppm de formiato se separaron en una destilación en una fracción de cabeza predominantemente hidratada y una fracción de fondos que contiene NPG predominante. En la fracción de agua encontrada en la destilación de los efluentes del Ejemplo 1, formiato al 0,1% en forma de sal de amina de ácido fórmico o formiato de NPG. La destilación de los efluentes del Ejemplo Comparativo 1 proporcionó formiato al 1% en forma de sal de amina de ácido fórmico o formiato de NPG.

10 Ejemplos 2 y 3

En un reactor (1) tubular (10 m de longitud), el catalizador (87 g, pastillas de 3 x 3 mm) se activó como se describió anteriormente y luego se hizo funcionar en modo de goteo a la presión y temperaturas dadas de acuerdo con la Tabla 2. El flujo de hidrógeno fue de 10 NL/hora. El efluente se recogió y se hidrogenó después de un análisis en otro reactor (2) en el mismo catalizador activado (87 g) que en el primer reactor.

- 15 El contenido de formiato en la alimentación fue de aproximadamente 1500 ppm en peso. Alimentación de composición (% en peso): NPG aproximadamente 65%, hidroxipivaldehído aproximadamente 5%, agua aproximadamente 25%, pH 8.1. Otros componentes tales como isobutiraldehído, trimetilamina, metanol, formaldehído, isobutanol son menos del 5% en total.

Los resultados se resumen en la Tabla 2.

20

Tabla 2

	catalizador	Carga alimentación/litro cat x h kg	Carga transversal m ³ Alimentación/m ² x h	Presión bar	T ° C	conversión de HPA	Contenido de formiato en ppm
Ejemplo 2	análogo WO2007/006 719						
Reactor (1)		4,25	19	10	98-105	65 %	700
Reactor (2)		0,90	4	10	103	100 %	20
Ejemplo 3							

	catalizador	Carga alimentación/litro kg cat x h	Carga transversal m ³ Alimentación/m ² x h	Presión bar	T ° C	conversión de HPA	Contenido de formiato en ppm
Reactor (1)	Análogo a WO WO2007/006 719	4,25	19	40	120	90 %	800
Reactor (2)		0,90	4	40	120	100 %	50

Ejemplo 4

5 Se hizo reaccionar 1 kg de la hidrogenación recogida del Ejemplo comparativo 1 con aproximadamente 1500 ppm de formiato en un experimento discontinuo con 200 ml del catalizador que contiene lantano activado (de acuerdo con WO WO 2007/006719 A1, Ejemplo 2) a 90°C. Después de 30 minutos, se encontraron aproximadamente 250 ppm de formiato en forma de sal de amina de ácido fórmico o formiato de NPG en el efluente de hidrogenación, después de 1 hora, todavía se encontraron 70 ppm de formiato.

Los ejemplos anteriores muestran que, con el método de la invención, es posible reducir eficazmente los formiatos al 50% o más.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para descomponer formiatos en composiciones de materia que contienen formiato, que comprende hacer reaccionar composiciones de materia que contienen formiato en presencia de al menos un catalizador heterogéneo que comprende lantano y a una temperatura de 80 a 180 ° C y una presión de 0,1 a 60 bar, en donde las composiciones de materia que contienen formiato tienen un pH de 6,5 a 10,
- 5 en donde el catalizador es un catalizador de óxido de lantano/cobre/óxido de cobre/óxido de aluminio, que comprende del 4 al 15% en peso de lantano considerado como La_2O_3 y con base en el peso total del catalizador, y
- la composición de materia que contiene formiato comprende compuestos de carbonilo formados por una reacción aldólica de alcanales con formaldehído y/o sus correspondientes productos de hidrogenación, y
- 10 al menos el 50% en peso de formiato se descompone.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la descomposición de los formiatos se efectúa en presencia de hidrógeno.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la descomposición de los formiatos se efectúa en presencia de una amina terciaria.
- 15 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición de materia que contiene formiato comprende compuestos que comprenden al menos dos grupos metilol.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de materia que contiene formiato comprende hidroxipivaldehído y neopentilglicol.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el catalizador consiste en:
- 20 4 a 15% en peso de óxido de lantano,
40 al 65% en peso de óxido de cobre,
15 al 30% en peso de óxido de aluminio, y
5 al 20% en peso de cobre,
en donde dichos materiales suman 100% en peso.
- 25 7. Uso de al menos un catalizador heterogéneo que contiene lantano para la degradación de formiatos a partir de mezclas que contienen formiatos que tienen un pH de 6,5 a 10, a una temperatura de 80 a 180 ° C y una presión de 0,1 a 60 bar, en donde el catalizador es un catalizador de óxido de lantano/cobre/óxido de cobre/óxido de aluminio que contiene de 0,5 a 15% en peso de lantano, calculado como La_2O_3 , basado en el peso total del catalizador, y
- 30 la composición de mezclas que contiene formiato comprende compuestos de carbonilo formados por una reacción aldólica de alcanales con formaldehído y/o sus correspondientes productos de hidrogenación, y
al menos el 50% en peso de formiato se descompone.