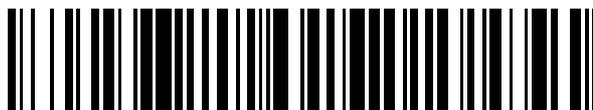


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 159**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/50** (2006.01)  
**C07C 45/66** (2006.01)  
**C07C 45/75** (2006.01)  
**C07C 51/235** (2006.01)  
**C07C 51/44** (2006.01)  
**C07C 53/126** (2006.01)  
**C07C 47/02** (2006.01)  
**C07C 47/19** (2006.01)  
**C07C 47/21** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2014 PCT/EP2014/003056**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082043**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2014 E 14799349 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3077357**

54 Título: **Método para la producción de ácido 2-metilo-butírico con un contenido reducido de ácido 3-metilo-butírico a partir de flujos secundarios que se producen durante la producción de ácidos de pentano**

30 Prioridad:

**05.12.2013 DE 102013020320**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.11.2018**

73 Titular/es:

**OXEA GMBH (100.0%)  
Otto-Roelen-Strasse 3  
46147 Oberhausen, DE**

72 Inventor/es:

**THEUERKAUF, JENS y  
STRUTZ, HEINZ**

74 Agente/Representante:

**COBO DE LA TORRE, María Victoria**

ES 2 692 159 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 producción de ácido 2-metilo-butírico con un contenido reducido de ácido 3-metilo-butírico a partir de flujos secundarios que se producen durante la producción de ácidos de pentano

(0001) La invención presente hace referencia a un método para la producción de ácido 2-metilo-butírico con un contenido reducido de ácido 3-metilo-butírico a partir de flujos secundarios, que se producen durante la producción de ácidos de pentano. Los ácidos de pentano, también denominados ácidos valéricos, han adquirido una importancia económica como productos intermedios en la química industrial orgánica. Se presentan en cuatro distintos isómeros de constitución como ácidos n-pentano lineares, ácidos 2-metilo-butíricos ramificados, ácidos 3-metilo-butíricos ramificados, así como el ácido piválico altamente ramificado. Los ácidos de pentano pueden usarse como tales, por ejemplo, para la producción de sustancias aromatizantes. Junto a éstos, los ésteres de los ácidos de pentano con poliolos como materias lubricantes han adquirido una importancia que va en aumento. De este modo, los ácidos de pentano pueden ser procesados en una forma de isómeros pura o como mezcla de isómeros (Weissermel, Arpe, Química Orgánica Industrial, 3ª Edición, Empresa de Editorial VCH, Weinheim, 1988, página 218; Schneidmeir, Revista de Químicos, Año 96 (1972), Nº 7, páginas 383-387). Los ácidos de pentano isoméricos se producen técnicamente mediante oxidación de los correspondientes pentanales o en el caso del ácido piválico mediante hidrocarboxilación. (Enciclopedia de Ullmann de la Química Industrial, 6ª Edición, 2003, Editorial Wiley-WCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Volumen 6, Páginas 495-503).

(0002) Los compuestos de partida pentanales son producidos técnicamente mediante la transformación de butenos con gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de compuestos de metal de transición. Se denomina la reacción de olefinas con gas de síntesis también como reacción de hidroformilación u oxo-reacción y se obtienen en la hidroformilación del buteno-1 junto con el n-aldehído n-pentanal de cadena linear también ciertas proporciones de iso-aldehído 2-metilobutanal (Enciclopedia de Ullmann de la Química Industrial, 6ª Edición, 2003, Editorial Wiley-WCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Volumen 2, Páginas 73-74; Vol. 25, páginas 286-289).

(0003) Los butenos se obtienen técnicamente mediante la disociación de vapor de nafta. Normalmente, del corte del buteno de la disociación de nafta primeramente 1,3-butadieno bajo la formación del refinado I y a continuación se separa el isobuteno bajo la formación del refinado II (Weissermel, Arpe, Química Orgánica Industrial, 3ª Edición, Empresa de Editorial VCH, Weinheim, 1988, páginas 71-79). Para la posterior reacción de hidroformilación se emplea en su mayor parte refinado II, en la cual se puede permitir una proporción restante de isobuteno mínima. En casos particulares, también puede procesarse el refinado I con una proporción de isobuteno alta, en ciertos casos, también un refinado II enriquecido con buteno-1, que también se define como refinado III.

(0004) La reacción de hidroformilación se puede llevar a cabo tanto en presencia como también en ausencia de compuestos que forman complejos, por ejemplo, en presencia de compuestos de fósforos orgánicos. Según el documento EP 0 366 089 A2 se trabaja en una solución orgánica homogénea bajo catálisis de rodio-tri-fenilofosfina. Habida cuenta que en general se procura conseguir una proporción lo más alta posible de n-pentanal frente a 2-metilobutanal en la mezcla de pentanal formada, la reacción de hidroformilación se lleva a cabo a menudo en presencia de complejos de metal de transición homogéneos, disueltos, que primeramente posibilitan una isomerización del buteno-2 en buteno-1, que entonces, en su mayor parte, es hidroformilada a n-pentanal. Para la hidroformilación isomerizadora de una mezcla de butenos lineares, los catalizadores de complejos de rodio adecuados se describen, por ejemplo, en el documento DE 102 25 282 A1, en el cual los ligandos de complejos poseen una estructura de xanteno.

(0005) Los catalizadores de complejos de rodio a base de ligandos de bis-fosfito junto con aminas secundarias impedidas estéricamente, que igualmente son adecuadas para la hidroformilación isomerizante de una mezcla de butenos lineales, se tratan en el documento DE 10 2008 002 187 A1. También las variantes del método en dos etapas son conocidas, por ejemplo, según DE 43 33 324 A1, DE 42 10 026 A1, DE 101 08 474 A1 y DE 101 08 475. En la primera etapa se convierte preferiblemente el buteno-1, mientras que en la segunda etapa el gas de escape con contenido en buteno-2 de la primera etapa se hidroformila a una mezcla de n-pentanal y 2-metilobutanal. Según el documento DE 43 33 324 A1 y DE 101 08 474 A1 puede llevarse a cabo la primera etapa de hidroformilación también en presencia de catalizadores de complejos de rodio solubles en agua. En este tipo de método de reacción está presente una solución de catalizador líquida, acuosa junto a la solución de reacción líquida, orgánica, que después de abandonar la zona de hidroformilación pueden ser separados de modo sencillo entre sí mediante la separación de fases. A causa de la existencia de una fase acuosa y una fase orgánica, líquida, este tipo de método de reacción se denomina también método heterogéneo o método de dos fases.

(0006) Según la composición de la mezcla del empleo de buteno y según las condiciones de reacción en la etapa de hidroformilación se obtiene una mezcla de pentanal con proporciones cambiantes de n-pentanal, 2-metilobutanal, 3-metilobutanal y cantidades menores de pivaldehído, que usualmente se destilan. A causa de la pequeña diferencia del punto de ebullición entre 2-metilobutanal (92º C a una presión normal) y 3-metilobutanal (92,5º C a una presión normal) no se puede separar completamente el 3-metilobutanal con una complejidad de destilación razonable del 2-metilobutanal y el 2-metilobutanal que se obtiene se usa con un contenido restante de 3-metilobutanal normalmente mayor que 0,2 % en peso, referido a la proporción orgánica, para la producción de ácido 2-metilo-butírico. Para empleos especiales, por ejemplo, para la producción de materiales aromatizantes o

especiales materiales de lubricación, sin embargo, se demanda una calidad de ácido 2-metilo-butírico, con la cual el contenido restante de ácido 3-metilo-butírico está bajo 0,2 % en peso, referido a la proporción orgánica. Un contenido restante mucho más bajo de ácido 3-metilo-butírico bajo 0,2 % en peso es importante, dado el caso, también para las mezclas de ácido n-pentano/ácido 2-metilo-butírico. Por ello, existe la necesidad de un método para la producción de ácido 2-metilo-butírico con un contenido restante reducido de ácido 3-metilo-butírico a partir de los flujos secundarios que se producen en la producción del ácido de pentano.

(0007) La invención presente consiste por ello en un método para la producción de ácido 2-metilo-butírico con un contenido reducido de ácido 3-metilo-butírico a partir de los flujos secundarios que se producen en la producción de ácidos de pentano. Se caracteriza por que,

a) se convierte una mezcla que contiene butenos en presencia de compuestos de metal de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos con monóxido de carbono e hidrogeno a una temperatura aumentada y una presión aumentada en una mezcla de pentanal;

b) se separa la mezcla que se obtiene según el paso a) en un flujo de material enriquecido con 2-metilobutanal y 3-metilobutanal y un flujo de material enriquecido con n-pentanal;

c) se convierte la mezcla que se obtiene según el paso a) en un flujo de material enriquecido con 2-metilobutanal y 3-metilobutanal con formaldehído;

d) se trata el producto de transformación obtenido según el paso c) con un medio de oxidación; y

e) se elimina destilativamente del producto de transformación obtenido según el paso d), los ácidos 2-metilo-butírico con un contenido restante de ácido 3-metilo-butírico de menos de 0,2 % en peso, referido a la proporción orgánica,

con el requisito de que después de la transformación con formaldehído según el paso c), se separa la fase orgánica, y lo hidrogena selectivamente en presencia de un catalizador de hidrogenación con hidrógeno a una temperatura aumentada y con una presión aumentada y trata la descarga de hidrogenación obtenida después de la separación del catalizador de hidrogenación con un medio de oxidación según el paso d).

(0008) Las sustancias empleadas para el método conforme a la invención son mezclas de hidrógeno de carbono, que normalmente no contienen o contienen pequeñas cantidades de varios compuestos no saturados y compuestos de acetilos, y al menos, una de las olefinas cis-buteno-2, trans-buteno-2 y buteno-1. Además, en la mezcla empleada pueden estar presentes proporciones cambiantes de isobuteno. Semejantes mezclas empleadas están a disposición técnicamente como refinado I, refinado II o refinado III.

(0009) La hidroformilación de buteno puede llevarse a cabo en una variante homogénea en el medio de reacción orgánico con catalizadores de metal de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos diluidos según la variante no modificada o modificada con ligandos de complejos. En el medio de reacción orgánico han demostrado ser especialmente efectivos como disolventes, los compuestos de condensación de los pentanales de alta ebullición, especialmente, los trimeros, que se producen como productos secundarios en la hidroformilación, así como sus mezclas con los pentanales a ser producidos, de manera que no es obligatoriamente necesaria una adición de disolvente. En algunos casos, sin embargo, ha demostrado ser adecuada una adición de disolvente. Como disolventes se emplean compuestos orgánicos, en los cuales el material original, el producto de reacción y el catalizador son disolubles. Ejemplos de dichos compuestos son los hidrógenos de carbono aromáticos, como el benzol y el toluol ó los xilenos y mesitilos isoméricos. Otros disolventes usuales son el aceite parafínico, el ciclohexano, n-hexano, n-heptano o n-octano, éter como tetrahidrofurano, cetona o texanol® de la empresa Eastman. Si se trabaja en la variante homogénea en presencia de ligandos complejos, son adecuados triarilfosfina, como trifenilfosfina (EP 0 366 089 A2), difosfina, por ejemplo, aquéllos a base de la estructura de xanteno (DE 102 25 282 A1), fosfita, como está descrito, por ejemplo, en US 4,599,206, ó difosfita, por ejemplo, como está descrito en EP 0 213 639 A2 y DE 10 2008 002 187 A1. También mezclas de ligandos de complejos, por ejemplo, de triarilfosfinas con fosfitas o difosfitas, como se conoce en WO 2010/117391 A1, pueden emplearse en la reacción de hidroformilación.

(0010) Mediante la selección de la composición de la mezcla empleada de buteno y de las condiciones de hidroformilación, se puede controlar la proporción de n-pentanal respecto a 2-metilobutanal.

(0011) Si se pretende conseguir una proporción lo mayor posible de n-pentanal frente a 2-metilobutanal en la mezcla de hidroformilación, junto a un flujo de empleo rico en buteno-1 se recomienda el uso de catalizadores de metal de transición modificados, que primeramente ocasionan una isomerización del contenido restante de buteno-2 en buteno-1, que entonces es hidroformilado en su mayor parte a n-pentanal. En una configuración del método conforme a la invención se pueden emplear los catalizadores de hidroformilación conocidos en DE 102 25 282 A1 con ligandos complejos a base de la estructura de xanteno o los catalizadores de hidroformilación conocidos en EP 0 213 639 A2 ó DE 10 2008 002 187 A1 a base de difosfita impedida estéricamente.

(0012) Pueden estar contenidas proporciones altas de n-pentanal también en una variante del método en dos

etapas, lo cual es conocido en DE 101 08 474 A1 y DE 101 08 475. En la primera etapa, igualmente, según la variante heterogénea se puede llevar a cabo en presencia de agua con ligandos de complejos diluibles en agua, por ejemplo, con fosfinas sulfonadas, como trifenilofosfina con distintos grados de sulfonación, reacciona en su mayor parte buteno-1 en alta selectividad respecto a n-pentanal y el gas de escape enriquecido con buteno-2 se transforma a continuación en una segunda etapa bajo condiciones isomerizantes en una mezcla de pentanal con una alta proporción de n-pentanal. Gracias a la unión de los flujos de sustancia de la primera y segunda etapa de hidroformilación, se puede producir una mezcla de pentanal con una alta proporción de n-pentanal respecto a 2-metilobutanal.

(0013) Si se quiere conseguir una proporción más alta de 2-metilobutanal en la mezcla de pentanal, por ejemplo, a causa de las circunstancias del mercado, o si resulta a causa de la composición de la mezcla de empleo de buteno, se trabaja preferiblemente en ausencia de ligandos de complejos según el método no modificado. De este modo, se forma el catalizador de hidroformilación activo a partir del metal de transición o del componente de metal de transición y monóxido de carbono. En la literatura de los expertos se supone que el compuesto de metal de transición  $\text{HM}(\text{CO})_4$  es la especie de metal de transición activa catalíticamente en la catálisis de metal de transición no modificada.

(0014) Con un contenido de isobuteno en aumento en la mezcla de empleo de buteno aumenta también la proporción de 3-metilo-butanal en el producto de hidroformilación.

(0015) En la variante modificada, la relación molar del metal de transición respecto al ligando de complejo es en general de 1:1 hasta 1:1000, sin embargo, también puede estar por encima. Preferiblemente, se emplea el metal de transición y el ligando de complejo en una relación molar de 1:3 hasta 1:500, preferiblemente de 1:50 hasta 1:300. La reacción de hidroformilación modificada de la mezcla de buteno se lleva a cabo, normalmente, a temperaturas de 50 hasta 160°C y presiones de 0,2 hasta 15 MPa. La concentración del metal de transición es, en general, de 10 hasta 700 ppm, preferiblemente de 25 hasta 500 ppm, referido a la mezcla de reacción.

(0016) Si se trabaja según la variante no modificada, se emplea el metal de transición en cantidades menores, en general, en una cantidad de 1 hasta 100 ppm, preferiblemente, de 2 hasta 30 ppm, referido a la cantidad de buteno empleada. Se trabaja adecuadamente a presiones altas, en el ámbito de 5 hasta 70 MPa, preferiblemente de 5 hasta 60 MPa y especialmente de 10 hasta 30 MPa. Temperaturas de reacción adecuadas se mueven en el ámbito de 50 hasta 180°C, preferiblemente de 50 hasta 150°C, y especialmente, de 100 hasta 150°C.

(0017) La composición del gas de síntesis puede variar en un amplio margen. En general, se emplean mezclas, en las cuales la relación molar del monóxido de carbono respecto al hidrógeno es de 5:1 hasta 1:5. Normalmente, esta relación es de 1:1 o varía de este valor a favor del hidrógeno sólo un poco. La mezcla que contiene butenos lineares puede ser añadida como tal o en una solución con disolventes orgánicos, como hidrógeno carburado, a la zona de reacción.

(0018) Preferiblemente, se usan, como metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, hierro o rutenio, y especialmente, rodio y cobalto. El catalizador de metal de transición modificado o no modificado se forma bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación a partir de los compuestos de metal de transición empleados, como sus sales, como cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, pentanoatos o 2-etilo-hexanoato, sus calcogenuros, como óxidos o sulfuros, sus compuestos de carbonilo, como  $\text{M}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{M}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , sus compuestos de metal de transición orgánicos, como carbonilo-acetilo-acetonatos ó ciclo-octadienilo-acetatos ó ciclo-octadienilo-cloruros. De este modo, el compuesto de metal de transición puede emplearse como sustancia sólida o adecuadamente en solución. Como compuesto de metal de transición, que se usa como etapa previa del catalizador, son adecuados, especialmente, rodio-pentanoato, rodio-acetato, rodio-2-etilo-hexanoato o cobalto-pentanoato, cobalto-acetato o cobalto-2-etilo-hexanoato o  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  ó  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  ó compuestos de ciclo-pentadienilo-rodio, rodio-acetilo-acetonato ó rodio-di-carbonilo-acetilo-acetonato. Preferiblemente, se emplean óxido de rodio, y especialmente, acetato de rodio, rodio-2-etilo-hexanoato y rodio-pentanoato.

(0019) Sin embargo, también es posible preformar el catalizador de metal de transición en una etapa de pre-carbonilación primeramente y a continuación añadirlo a la verdadera etapa de hidroformilación. Las condiciones de la preformación se corresponden, en general, con las condiciones de la hidroformilación.

(0020) La etapa de hidroformilación puede llevarse a cabo tanto de forma discontinua como también continua. La separación de la mezcla de pentanal formada del catalizador de hidroformilación se produce según el método convencional, por ejemplo, mediante destilación en el procedimiento del método homogéneo o mediante la separación de fases sencilla de la solución del catalizador acuosa en el procedimiento del método heterogéneo o de dos fases.

(0021) El catalizador de metal de transición se devuelve, dado el caso, después de la adición del compuesto de metal de transición nuevo, así como, dado el caso, del ligando nuevo, en el caso de que se trabaje según el método modificado, y después de la retirada de una parte de los productos de condensación de aldehídos que se forman en el transcurso de la reacción en la zona de reacción.

- (0022) Los requisitos según una determinada composición de la mezcla de pentanal obtenida respecto a los isómeros n-pentanal, 2-metilo-butanal y 3-metilo-butanal se rigen por las condiciones del mercado y pueden ser controladas por la composición de la mezcla de buteno empleada, así como por la elección de las condiciones de hidroformilación. A menudo, se pretende conseguir una mezcla de pentanal que, en general, contiene, al menos, 85% mol de n-pentanal, menos de un 15% mol de 2-metilo-butanal y dependiendo del contenido de isobuteno, menos de 5% mol de 3-metilo-butanal, preferiblemente, menos de 1% mol, y especialmente, menos de 0,2% mol de 3-metilo-butanal, respectivamente referidos a la suma de los pentanales. Pero también son requeridos por el mercado mezclas de pentanal con una proporción mayor de 2-metil-butanal.
- (0023) La mezcla de pentanal obtenida después de la etapa de hidroformilación y después de la separación del catalizador, que también puede ser observada como producto de hidroformilación en bruto, se separa a continuación en un flujo de material volátil ligero enriquecido con 2-metilo-butanal y 3-metilo-butanal y en un flujo de material volátil, más pesada enriquecido con n-pentanal, adecuadamente mediante destilación. La destilación del producto de hidroformilación en bruto se lleva a cabo según el método convencional en una columna de destilación. Para enriquecer, a ser posible, el n-pentanal puro en un flujo de material volátil, más pesada, la precisión de separación en la destilación se elige, en general, de tal modo que el flujo de material obtenido volátil, más ligero enriquecido con 2-metilo-butanal y con 3-metilo-butanal contiene igualmente aun cantidades de n-pentanal. Su composición exacta depende de la composición de la mezcla de buteno empleado, de las condiciones de hidroformilación y de las condiciones de destilación, por ejemplo, la composición de este flujo de material volátil puede ser de 80 hasta 85% mol de 2-metilo-butanal, de 10 hasta 14% mol de n-pentanal y 1 hasta 10% mol de 3-metilo-butanal, referido al contenido de pentanal. Según el contenido de isobuteno en la mezcla de buteno empleada, el contenido de 3-metilo-butanal puede ser, sin embargo, también mayor o menor. En el flujo de material volátil, más pesada, se concentra el n-pentanal prácticamente libre de los demás isómeros de pentanal.
- (0024) Mientras que el n-pentanal con un punto de ebullición de 103°C a presión normal puede ser separado de este flujo de material volátil mediante otra destilación convencional en otra columna con 10 hasta 100 platos como producto de una pureza mayor, el 2-metilo-butanal, que tiene un punto de ebullición de 92°C a una presión normal, y el 3-metilo-butanal, que entra en ebullición a una presión normal de 92,5°C, poseen una diferencia de punto de ebullición demasiado pequeña para una separación suficiente, en un esfuerzo de destilación razonable. Esta otra destilación para la separación del n-pentanal puede llevarse a cabo de forma opcional.
- (0025) Conforme a la invención, el flujo de material volátil, más ligero obtenido después de la destilación del producto de hidroformilación en bruto, con el componente principal de 2-metilo-butanal y los contenidos restantes de 3-metilo-butanal y n-pentanal se mezcla con formaldehído. El tratamiento de aldehídos sustituidos por  $\alpha$ -alquilo con formaldehído para retirar las cantidades restantes de aldehídos con dos átomos de hidrogeno en el átomo de carbono  $\alpha$ -permanente respecto al grupo de carbonilo en el curso de la limpieza se designa también reacción de metilización, y es conocido por el estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en DE 3842186 A1 y DE 3744212 A1.
- (0026) La mezcla que contiene 2-metilobutanal, 3-metilobutanal y n-pentanal se convierte con formaldehído en presencia de un catalizador de aldolización, normalmente, una mezcla de una amina secundaria, por ejemplo, una amina de la fórmula general  $R^1-NH-R^2$ , en la cual  $R^1$  y  $R^2$  son iguales o distintos y que representan restos de alquilo con 1 hasta 12, preferiblemente 3 hasta 5 átomos de carbono, y un ácido de monocarbono con 1 hasta 10 átomos de carbono o un ácido de di-carbono o un ácido de poli-carbono con 2 hasta 10 átomos de carbono. Preferiblemente, se usa como catalizador de aldolización una mezcla de di-n-butilo-amina y n-ácido butírico. Otros catalizadores de aldolización para el paso de metilización, sin embargo, no se excluyen. El formaldehído se usa en una forma sólida, como paraformaldehído, o adecuadamente como solución acuosa en una concentración usual en el comercio, como 30 hasta 50% en peso, y la proporción molar del formaldehído respecto a la suma de aldehídos con dos átomos de hidrógeno en el átomo de carbono  $\alpha$ -permanente respecto al grupo de carbonilo es de 1 hasta 2.
- (0027) La transformación se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 0 hasta 100°C con una presión propia o una ligera sobrepresión. Como reactores son adecuados, en la técnica del método químico, agregados usuales, como depósitos de agitación, cascadas de depósitos de agitación, bombas de mezcla o tubos de corriente. Tanto un procedimiento de reacción por etapas, como también un procedimiento de reacción continuo son posibles. Son adecuados especialmente en el procedimiento de reacción continuo tubos de corriente, por ejemplo, un tubo de flujo dispuesto verticalmente u horizontalmente o un tubo de flujo curvado varias veces. El tubo de flujo puede ser puesto en marcha como tubo vacío, sin embargo, puede contener igualmente cuerpos de llenado o piezas adicionales para la mezcla intensiva de la fase orgánica con la fase acuosa, por ejemplo, anillos Raschig, anillo de Pall, hélices, desviadores o mezcladoras estáticas o paquetes de mezcladora. Los elementos de mezclado estáticos están disponibles comercialmente y se ofrecen, por ejemplo, como mezcladoras de Sulzer o de Kennick. Ha demostrado ser una carga para el tubo de flujo con la mezcla de la fase orgánica que contiene 2-metilo-butanal, 3-metilo-butanal, así como n-pentanal y una solución de formaldehído acuoso de 0,1 hasta 10  $h^{-1}$  preferiblemente, de 0,1 hasta 5  $h^{-1}$ , y especialmente, de 0,1 hasta 3  $h^{-1}$  referido al volumen del reactor y al tiempo.
- (0028) La mezcla que sale del recipiente de reacción se conduce a un separador de fases, en el que se separa la fase orgánica de la fase acuosa.

- (0029) En la metilización se forma primeramente a partir del formaldehído y de la amina secundaria en el medio ácido una sal de Mannich, que preferiblemente con 3-metilo-butanal y n-pentanal se deshidrogena a través de la formación del derivado de  $\alpha$ -metilol en iso-propilo-acroleína y n-propilo-acroleína, mientras que 2-metilo-butanal permanece invariable. La iso-propilo-acroleína posee un punto de ebullición de 108,5°C a una presión normal y la n-propilo-acroleína entra en ebullición a 117°C a una presión normal y ambos productos de metilización pueden ser separados del 2-metilo-butanal destilativamente según el método convencional. El contenido de 3-metilo-butanal en el 2-metilo-butanal separado está, en general, por debajo de 0,2% en peso, referido a la proporción orgánica. Dado el caso, se hay a continuación de nuevo una destilación fina del 2-metilo-butanal.
- (0030) El 2-metilo-butanal obtenido, purificado se oxida a continuación en un ácido de 2-metilo-butírico. La oxidación del ácido 2-metilo-butanal es conocido (Enciclopedia de Ullmann de la Química Industrial, 6ª Edición, 2003, Editorial Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Vol. 6, páginas 497-502) y se lleva a cabo preferiblemente en la fase líquida, por ejemplo, en reactores de tubo, que están provistos de un suelo de flujo, aunque no quedan excluidas otras configuraciones del método como la oxidación en la fase gaseosa. Como medios de oxidación son adecuados los compuestos convencionales adecuados para la oxidación de los aldehídos alifáticos, como oxígeno, mezclas de gas que contienen oxígeno, ozono, mezclas de gas que contienen ozono, peróxidos, perácidos, sales de metal de perácidos o metales de transición en altos grados de oxidación, por ejemplo, permanganato potásico, bióxido de manganeso. A causa de la buena disponibilidad se usa como medio de oxidación, de un modo adecuado, hidrógeno molecular o mezclas de gas que contienen oxígeno molecular. Otros componentes de este tipo de mezclas gaseosas son los gases inertes, por ejemplo, el nitrógeno, los gases nobles y el dióxido de carbono. La proporción de los componentes inertes de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno es de hasta 60% en volumen, especialmente de 30 hasta 80% en volumen. Los medios de oxidación preferibles son el oxígeno y el aire.
- (0031) La oxidación puede llevarse a cabo o bajo la adición de catalizador o en ausencia de catalizadores. Como catalizadores son adecuados los metales de transición o los compuestos de metales de transición, que pueden ser añadidos en cantidades pequeñas, como por ejemplo, de 0,1 hasta 5 ppm, calculado como metal de transición y referido al aldehído empleado, como titanio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio o cobre. Semejante procedimiento del método se describe, por ejemplo, en DE 100 10 771 C1 ó DE 26 04 545 A1.
- (0032) Igualmente, la transformación se puede llevar a cabo en presencia de sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos más débiles. Especialmente en la oxidación de aldehídos  $\alpha$ -ramificados, en los cuales el átomo de carbono contiguo al átomo de carbono de carbonilo porta la ramificación, el estado de la técnica recomienda la presencia de pequeñas cantidades de carboxilatos de metal alcalinos para la mejora de la selectividad (DE 950 007, DE 100 10 771 C1). Adecuadamente, la oxidación se lleva a cabo en presencia de 1 hasta 30 mmol, preferiblemente de 1 hasta 8 mmol, por mol de aldehído, calculado como metal alcalino o alcalinotérreo. También se puede usar una combinación de carboxilatos de metal alcalinos o alcalinotérreos con compuestos de metal de transición, como se trata en EP 1 854 778 A1.
- (0033) No es necesario emplear los carboxilatos de metal alcalinos o alcalinotérreos como compuesto uniforme. También es posible usar mezclas de estos compuestos, y sin embargo se usa adecuadamente 2-metilo-butiratos. Preferiblemente, se emplean, sin embargo, compuestos uniformes, por ejemplo, butiratos de litio, de potasio, de sodio, de calcio o bario-2-metilo-butirato.
- (0034) En general, se produce una solución que contienen un metal alcalino o alcalinotérreo-2-metilo-butiratos mediante neutralización de una solución acuosa que contiene el componente de metal alcalino o alcalinotérreo con un exceso de ácido 2-metilo-butírico y añade esta solución al 2-metilo-butanal a ser oxidado. Como compuestos de metal alcalinos o alcalinotérreos son adecuados, especialmente, los hidróxidos, los carbonatos o los carbonatos de hidrógeno.
- (0035) Sin embargo, también es posible, producir el metal alcalino o alcalinotérreo 2-metilo-butírico en la mezcla de reacción, en tanto que se añaden los compuestos de metal alcalinos o alcalinotérreos, que bajo las condiciones de reacción se transforman en 2-metilo-butiratos. Por ejemplo, se pueden emplear los hidróxidos de metal alcalinos o alcalinotérreos, los carbonatos de metal alcalinos o alcalinotérreos, los carbonatos de hidrógeno de metal alcalinos o alcalinotérreos o los óxidos de metal alcalinos o alcalinotérreos en la reacción de oxidación. Su adición puede llevarse a cabo o en forma sólida o como solución acuosa.
- (0036) La transformación con los medios de oxidación, preferiblemente, con oxígeno o gases que contienen oxígeno se lleva a cabo en un ámbito de temperatura de 20 hasta 100°C. Preferiblemente, se trabaja entre 20 y 80°C, especialmente entre 40 y 80°C. La temperatura constante o variable puede ser adaptada a los requerimientos individuales del material de partida y a las circunstancias de la reacción.
- (0037) La transformación de los reactivos se lleva a cabo preferiblemente a una presión atmosférica. El uso de una presión aumentada, sin embargo, no queda excluida. Normalmente, se trabaja en un ámbito de presión atmosférica hasta 1,5 MPa, preferiblemente, a una presión atmosférica de hasta 0,8 MPa.
- (0038) El paso de oxidación puede llevarse a cabo por etapas o de forma continua. Es posible en ambos casos un

retroceso de los reactivos no empleados.

5 (0039) Los ácidos obtenidos se destilan a continuación destilativamente a un producto conforme a las especificaciones. La pureza de los ácidos 2-metilo-butíricos es, en general, de más de 99,7 % en peso y el contenido restante de ácido 3-metilo-butírico de menos de 0,2 % en peso, referido a la proporción orgánica. El ácido 2-metilo-butírico de esta calidad es adecuado de modo sobresaliente como componente de ácido para la producción de materias lubricantes de éster y como materias aromatizantes.

10 (0040) Según el método conforme a la invención, después de la transformación del flujo de material volátil enriquecido con 2-metilo-butanal y 3-metilo-butanal, que contiene igualmente aun cantidades restantes de n-pentanal, con el formaldehído en presencia del catalizador de aldolización según el paso c) separa la fase orgánica de la fase acuosa e hidrogena selectivamente la fase orgánica en presencia de un catalizador de hidrogenación con hidrógeno a una temperatura elevada y una presión elevada. De este modo, se satura el enlace doble en la posición  $\alpha$ ,  $\beta$  relativa al átomo de carbono de carboxilo manteniendo el grupo de aldehído, de manera que como resultado de la hidrogenación selectiva se obtiene una mezcla que contiene 2-metilo-butanal no modificado, 2-metilo-pentanal de la hidrogenación selectiva de n-propilo-acroleína, así como 2,3-di-metilo-butanal de la hidrogenación selectiva de iso-propilo-acroleína. La hidrogenación selectiva se lleva a cabo, del modo conocido, en catalizadores portados o no portados, que contienen como componentes de hidrogenación activos paladio, platino, rodio y/o níquel. Preferiblemente, se trabaja con catalizadores de paladio a temperaturas de 120 hasta 180°C, preferiblemente 140 hasta 160°C y a una presión de 1,5 hasta 5 MPa, preferiblemente, a 2 hasta 3 MPa.

25 (0041) El producto que se obtiene de la hidrogenación se separa del catalizador de hidrogenación, dado el caso, y a continuación, dado el caso, se oxida después de la separación de los productos de ebullición ligeros y pesados. Las condiciones de oxidación se corresponden con las condiciones anteriormente mencionadas. Se obtiene una mezcla de ácido en bruto, que junto con ácido 2-metilo-butírico, punto de ebullición 177°C, contiene además ácido 2-metilo-pentano, punto de ebullición 196°C, y ácido 2,3-di-metilo-butírico, punto de ebullición 191°C, respectivamente a una presión normal. Después de la destilación bajo condiciones convencionales se obtiene ácido 2-metilo-butírico con una pureza de más de 99,7 % en peso y con un contenido restante de ácido 3-metilo-butírico de menos de 0,2% en peso, referido a la proporción orgánica.

30 (0042) En una configuración del método conforme a la invención, después de la separación del catalizador de hidrogenación, se destila el producto de la hidrogenación selectiva de forma fraccionada. El 2-metilo-butanal, como componente volátil, más ligero, se separa del 2-metilo-pentanal, y dado el caso, del 2,3-di-metilo-butanal existente. Las fracciones de aldehído separadas se tratan a continuación según las condiciones descritas anteriormente con un medio de oxidación. Después de la limpieza destilativa se obtiene ácido 2-metilo-butírico con un contenido restante de ácido 3-metilo-butírico de menos de 0,2% en peso, referido a la proporción orgánica. Como fracción separada el ácido 2-metilo-pentano obtenido, que puede contener igualmente aún ácido 2,3-di-metilo-butírico.

40 (0043) El método conforme a la invención posibilita la producción de ácido 2-metilo-butírico de alta calidad a partir de flujos secundarios, que se producen en la producción de pentanales. A causa del contenido restante mínimo de ácido 3-metilo-butírico, el ácido 2-metilo-butírico obtenido se adecúa de forma sobresaliente como compuesto de ácido en componentes de ésteres. Los compuestos de ésteres con bajos monoalcoholes se emplean para la producción de sustancias aromatizantes, mientras que los compuestos de ésteres de poliolos se usan para la producción de sustancias lubricantes sintéticas.

45 (0044) El ácido 2-metilo-butírico altamente puro con un contenido de ácido 3-metilo-butírico menor que 0,2% en peso puede ser procesado igualmente con ácido n-pentano altamente puro a una mezcla de ácido altamente puro, que se puede definir también como ácido iso-pentano.

## REIVINDICACIONES

1ª.- Método para la producción de ácido 2-metilo-butírico con un contenido reducido de ácido 3-metilo-butírico a partir de flujos secundarios que se producen durante la producción de ácidos de pentano, que se caracteriza por que

- 5
- a) una mezcla que contiene butenos lineares en presencia de compuestos de metal de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos con monóxido de carbono e hidrógeno a una temperatura elevada y una presión elevada se transforma en una mezcla de pentanal;
- 10 b) la mezcla que se obtiene según el paso a) se separa en un flujo de material enriquecido con 2-metilo-butanal y 3-metilo-butanal y en un flujo de material enriquecido con n-pentanal;
- c) el flujo de material enriquecido según el paso b) con 2-metilo-butanal y 3-metilo-butanal con formaldehído se transforma;
- 15 d) se trata el producto de transformación según el paso c) con un medio de oxidación; y
- e) se elimina destilativamente el producto de transformación, obtenido según el paso d), de ácido 2-metilo-butírico con un contenido restante de ácido 3-metilo-butírico menor que 0,2% en peso, referido a la proporción orgánica;

20 con la condición, de que después de la transformación con formaldehído según el paso c) se separa destilativamente la fase orgánica y en presencia de un catalizador de hidrogenación se hidrata con oxígeno a una temperatura elevada y una presión elevada y el producto de hidrogenación que se obtiene después de la separación del catalizador de hidrogenación se trata con un medio de oxidación según el paso d).

25 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que la transformación con formaldehído según el paso c) se produce en presencia de una amina secundaria y un ácido mono-carbónico, ácido di-carbónico o ácido poli-carbónico.

30 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que el producto de hidrogenación obtenido se destila de forma fraccionada después de la separación del catalizador de hidrogenación y las fracciones separadas se tratan con un medio de oxidación según el paso d).

35 4ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, que se caracteriza por que como amina secundaria se usa una alquilo-amina de la fórmula  $R^1-NH-R^2$ , en la cual  $R^1$  y  $R^2$  son iguales o distintos y que representan restos de alquilo con 1 hasta 12, preferiblemente, de 3 hasta 5 átomos de carbono.

5ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, que se caracteriza por que se usa un ácido de monocarbono con 1 hasta 10 átomos de carbono o un ácido de di-carbono o poli-carbono con 2 hasta 10 átomos de carbono.

40 6ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, que se caracteriza por que la oxidación en el paso d) se produce en presencia de carboxilatos de metal alcalinos o alcalinotérreos.

45 7ª.- Método según la reivindicación 6ª, que se caracteriza por que como carboxilatos de metal alcalinos o alcalinotérreos se usan carboxilatos de litio, de potasio, de sodio, de calcio o de bario.

8ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 7ª, que se caracteriza por que en el paso d) se oxida en la fase líquida.

50 9ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, que se caracteriza por que en el paso d) se usa el oxígeno o gases que contienen oxígeno como medio de oxidación.

10ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 9ª, que se caracteriza por que en el paso c) se lleva a cabo la transformación con formaldehído de forma continua en un tubo de flujo.