



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0720831-6 A2



(22) Data de Depósito: 10/12/2007
(43) Data da Publicação: 05/03/2014
(RPI 2252)

(51) Int.Cl.:
C07C 45/75
C07C 29/141
C07C 47/19
C07C 31/20
C07C 31/22
C07C 31/24

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR
COMPOSTOS DE POLIMETIOL

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 05/01/2007 EP 07100160.6

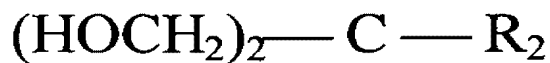
(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Jeffrey T. Andress, Maria Guixa Guardia,
Michael Steiniger, Stefan Rittinger, Steffen Maas, Stephan Schlitter,
Tilman Sirch, Todd C. Spengeman

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063570 de
10/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/080767 de
10/07/2008



“PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSTOS DE POLIMETILOL”

DESCRIÇÃO

A invenção diz respeito a um processo para preparar compostos de polimetilol, geralmente também referidos como poliálcoois, tais como o neopentil glicol ou o trimetilolpropano.

Entre os poliálcoois mencionados, o neopentil glicol (“NPG”) e o trimetilolpropano (“TMP”), por exemplo, são usados no setor de plásticos para a produção de revestimentos superficiais, uretanos e poliésteres. Eles são usualmente preparados industrialmente pelo processo de Cannizzaro. Para preparar o trimetilolpropano por este processo, o n-butiraldeído é reagido com um excesso de formaldeído na presença de uma base inorgânica. Um equivalente de um formiato inorgânico é formado ao mesmo tempo como um coproduto. A separação do sal do trimetilolpropano é complicada e incorre em despesa adicional. Além disso, o sal inorgânico tem de ser processado e purificado se ele tiver de ser utilizado de uma maneira benéfica, e a formação do coproduto representa uma perda das quantidades estequiométricas do hidróxido de sódio e do formaldeído usados. Além disso, os rendimentos com base no n-butiraldeído nesta reação inorgânica de Cannizzaro são insatisfatórios, uma vez que os constituintes de elevado ponto de ebulição que não podem ser utilizados ainda são formados no decurso da reação.

Problemas similares como indicado quanto ao trimetilolpropano se acham presentes na preparação de outros poliálcoois tais como o trimetiloletano (do n-propanal e formaldeído) ou trimetilolbutano (do n-pentanal e formaldeído) ou neopentil glicol (do isobutiraldeído e formaldeído). Para evitar estas desvantagens, a WO 98/28253 apresentou um processo para preparar poliálcoois, em que os aldeídos tendo de 2 a 24 átomos de carbono são primeiramente condensados com formaldeído em uma reação de aldol com o uso de aminas terciárias como catalisadores, para formar os alcanais correspondentes, e estes são subsequentemente hidrogenados nos

poliálcoois correspondentes (processo de hidrogenação). Este processo é baixo em coproduto. Após o primeiro estágio, os aldeídos não reagidos e parte da base de amina são geralmente separados do metilolalcanal mediante destilação, e recirculados. Os resíduos de destilação compreendem os produtos da aldolização, isto é, os metilolalcanaís, por exemplo o hidroxipivalaldeído (“HPA”), junto com água, os sais de ácido fórmico da base usada e o próprio ácido fórmico. Neste processo, o metilolalcanal é obtido como uma intensidade de 20 a 70 % em peso de solução aquosa.

Se os álcoois poliídricos, tais como o pentaeritritol, o neopentil glicol (“NPG”) ou o trimetilolpropano (“TMP”) tiverem de ser preparados das soluções aquosas de metilolalcanal, estas soluções têm de ser hidrogenadas.

Esta hidrogenação é geralmente realizada nas temperaturas acima dos 80 °C. As redissociações do grupo de metilol ao aldeído livre e também a formação de éter, éster e acetal são observadas no reator de hidrogenação. Estas reações secundárias levam a baixas seletividades de hidrogenação e a baixos rendimentos de álcool poliídrico.

Além disso, muitos catalisadores de hidrogenação não são estáveis sob estas condições. Em particular, os catalisadores com base nos óxidos de cobre, como são conhecidos das EP-A 44 444 e DE-A 19 57 591, perdem continuamente a atividade de hidrogenação na presença destas soluções aquosas de metilolalcanal sob condições de hidrogenação, sua vida de operação decresce e, no pior caso, eles se tornam inutilizáveis.

Foi reconhecido que o ácido fórmico, que se acha presente no formaldeído como um resultado do seu método de produção ou que tenha sido formado como subproduto do formaldeído por meio de uma reação de Cannizzaro durante a reação do aldol, é decomposto no CO₂ e H₂ ou no CO e H₂O no decurso da hidrogenação. O CO e o CO₂ podem ser detectados no desprendimento de gás da hidrogenação. Foi observado agora que o índice de decomposição do ácido fórmico é dependente da temperatura e da idade do

catalisador.

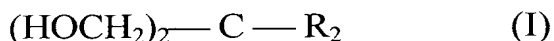
CO e CO₂ foram observados serem venenos catalisadores que têm um efeito adverso sobre a atividade de hidrogenação, em particular os catalisadores de cobre. A adição deliberada do CO ou do CO₂ ao hidrogênio
5 leva a uma redução significativa no atividade de hidrogenação do catalisador de cobre, mesmo quando a pressão parcial do H₂, a quantidade absoluta do H₂ e o pH no reator de hidrogenação tenham sido mantidos constantes.

A atividade de hidrogenação reduzida do catalisador pode ser compensada através de pelo menos parte do tempo pelo aumento da
10 temperatura de redução. Entretanto, uma desvantagem é que as reações secundárias aumentam com as temperaturas de reação em elevação e resultam não apenas em empregos aumentados mas também em produto contaminado. Assim, por exemplo, uma reação de retroandol tem lugar quando a temperatura aumenta na hidrogenação do hidroxipivalaldeído ou do
15 dimetilolbutaral nos álcoois correspondentes NPG e TMP. Os aldeídos aqui formados são hidrogenados nos subprodutos indesejáveis (no caso do NPG, isobutanol e metanol são formados desta maneira e, no caso do TMP, 2-metilbutanol, 2-etil-1,3-propaodiol e metanol são formados) e o rendimento é reduzido correspondentemente. No caso da síntese de NPG, a formação
20 aumentada do acetal cíclico do NPG e do HPA é observada em temperaturas elevadas. Este subproduto não pode ser separado do HPG por destilação e, portanto, leva a um produto desejado menos puro. Além disso, as altas temperaturas promovem a reação térmica de Tishchenko do HPA para formar o glicol éster neopentílico do ácido hidroxipivalínico (HPN). Devido a estas
25 reações secundárias, o aumento da temperatura como um meio de manter a atividade de hidrogenação de um catalisador constante é limitado por fatores econômicos tais como o rendimento e a pureza do produto.

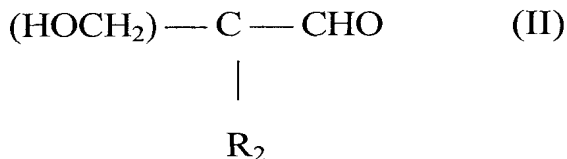
Foi, portanto, um objeto da invenção prover um processo para preparar compostos de polimetilol pela condensação de aldeídos com

formaldeído em uma reação de aldol com o uso de aminas terciárias como catalisador, para formar os alcanais correspondente e sua subsequente hidrogenação, como se tornou conhecido, por exemplo, da WO 98/28253, a qual é aqui expressamente incorporada como referência, em que a redissociação dos alcanais de metilol que tenham sido formados é amplamente suprimida, a formação dos éteres, ésteres e acetais é amplamente impedida e um efeito positivo é exercido sobre a vida de operação do catalisador. Além disso, o processo deve tornar possível a obtenção dos álcoois poliídricos com boas seletividades de hidrogenação e rendimentos.

Este objeto é alcançado por um processo em que os compostos de polimetilol desejados da fórmula (I)



em que cada um dos radicais R é, independentemente um do outro, um outro grupo de metilol ou um grupo de alquila tendo de 1 a 22 átomos de carbono ou um grupo de arila ou aralquila tendo de 6 a 22 átomos de carbono, são preparados pela condensação dos aldeídos tendo de 2 a 24 átomos de carbono com formaldeído em uma reação de aldol com o uso de aminas terciárias como catalisadores para formar alcanais da fórmula (II)



em que os radicais R têm, cada um independentemente, um dos significados acima mencionados, e são subsequentemente hidrogenados, em que a reação de aldol é realizada com o uso de uma solução aquosa de formaldeído tendo um conteúdo de ácido fórmico de menos do que 150 ppm, preferivelmente < 100 ppm, preferivelmente < 50 ppm.

O formaldeído industrialmente disponível é usualmente vendido no mercado em solução aquosa nas concentrações de 30, 37 e 49 % em peso. Este formaldeído de graduação técnica contém ácido fórmico como

um resultado de sua produção por desidrogenação do metanol. Este conteúdo de ácido fórmico aumenta ainda durante a armazenagem do formaldeído de graduação técnica. Foi observado que o uso de uma solução aquosa de formaldeído tendo um conteúdo de ácido fórmico que seja muito reduzido de acordo com a invenção, possibilita longas vidas de operação dos catalisadores de hidrogenação junto com um bom rendimento a ser obtido.

Preferência é dada ao uso de um formaldeído ou de uma solução aquosa de formaldeído que tenha sido tratada com trocadores de íons básicos comerciais. Os trocadores de ânions possíveis são gel de base forte, de base fraca e de base média, ou trocadores de íons macroporosos por si conhecidos. Estes são, por exemplo, trocadores de ânions tendo uma estrutura de poliestireno reticulada com divinilbenzeno e conduzindo grupos amino terciários como grupos funcionais. Os trocadores iônicos com base em ácido acrílico ou ácido metacrílico reticulados com divinilbenzeno ou resinas preparadas pela condensação do formaldeído e do fenol, são também possibilidades.

Exemplos específicos de possíveis trocadores de ânions são os produtos comerciais Ambersep[®] 900, Amberlyst[®] e Amberlite[®] da Rohm and Haas, Filadélfia, USA, e também Lewatit[®] da Lanxess, Leverkusen.

Na realização do processo da invenção, que será descrito por meio de exemplo, para a preparação do neopentil glicol sem ficar a ele restrito, o isobutiraldeído é primeiramente reagido com uma solução aquosa de formaldeído tendo um conteúdo de ácido fórmico de menos do que 150 ppm, preferivelmente de menos do que 100 ppm, preferivelmente de menos do que 50 ppm e um catalisador na forma de uma amina terciária em uma reação de aldol. Isto resulta em uma mistura de hidroxipivalaldeído, isobutiraldeído não reagido e formaldeído, e também o catalisador de amina mencionado e, possivelmente, água.

A mistura de reação mencionada é subsequentemente

alimentada a um aparelho de destilação em que ela é separada nos constituintes facilmente voláteis e menos voláteis. As condições de destilação são selecionadas de modo que uma fração de baixo ponto de ebulição compreendendo isobutiraldeído, formaldeído, possivelmente água e parte do catalisador de amina como componentes significativos é formada. Esta fração de baixo ponto de ebulição é usada novamente na realização da reação do aldol, como descrito acima.

Após a fração de baixo ponto de ebulição ter sido removida, um produto residual relativamente não volátil consistindo essencialmente de hidroxipivalaldeído e água e também parte do catalisador de amina, permanece no processamento indicado por destilação.

Tendo em vista o conteúdo reduzido de ácido fórmico, de acordo com a invenção, da solução aquosa de formaldeído, a formação pronunciada de subprodutos de éteres e de acetais não necessita ser de preocupação.

O hidroxipivalaldeído obtido deste modo é então cataliticamente hidrogenado por meio de hidrogênio de uma maneira por si conhecida, para formar neopentil glicol.

Como uma alternativa ao modo de operação descrito acima, o processo da invenção pode também ser realizado com a mistura de reação obtida na reação de aldol alimentada em um separador de fase, ao invés de um aparelho de destilação e uma separação da mistura de reação em uma fase aquosa e uma fase orgânica ocorrendo neste separador de fase. É aqui possível usar os aparelhos de separação de fase costumeiramente usados para as separações de líquido-líquido, como descritos em Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edição, volume 2, pp. 560-565, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

A reação de aldol é geralmente realizada em uma temperatura de 5 a 100 °C, preferivelmente de 15 a 80 °C, e o tempo de permanência é

geralmente estabelecido de 0,25 a 12 horas, dependendo da temperatura.

Na reação de aldol, a relação molar do isobutiraldeído recém-adicionada à quantidade de formaldeído adicionada, é vantajosamente de 1:2 a 1:5, preferivelmente de 1:2 a 1:3,5. A quantidade de catalisador de amina terciária adicionada na reação de aldol é, à base no isobutiraldeído adicionado, geralmente de 0,001 a 0,2 equivalente, preferivelmente de 0,01 a 0,07 equivalente, isto é, a amina é usada em quantidades catalíticas.

A destilação subsequente para separar a mistura de reação em uma fração de baixo ponto de ebulição e o produto residual, é geralmente realizada em 50 a 200 °C, preferivelmente de 90 a 160 °C, e uma pressão geralmente de 0,1 mbar a 10 bar, preferivelmente de 0,5 a 5 bar, em particular na pressão atmosférica.

Isto dá um produto de aldolização que consiste essencialmente de metilolalcanal, tal como o hidroxipivalaldeído ou, dependendo dos compostos de partida usados, o alcanal correspondente. Isto serve como alimentação da hidrogenação e é cataliticamente hidrogenado em um reator de hidrogenação adequado.

Os catalisadores que podem ser usados de acordo com a invenção são catalisadores que são adequados para hidrogenações e, preferivelmente, compreendem pelo menos um metal de transição, grupos 8 a 12 da Tabela Periódica dos Elementos, por exemplo Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, An, Zn, Cd, Hg, preferivelmente Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt, particularmente preferível Cu, preferivelmente sobre um material de suporte costumeiro, particularmente preferível sobre um dos óxidos de titânio, zircônio, háfnio, silício e/ou alumínio. Os catalisadores que podem ser usados de acordo com a invenção podem ser produzidos por métodos conhecidos da técnica anterior para produzir tais catalisadores suportados. Preferência é dada ao uso de catalisadores suportados compreendendo cobre sobre um material de suporte compreendendo óxido de alumínio ou dióxido de titânio na

presença ou na ausência de um ou mais dos elementos magnésio, bário, zinco e cromo. Tais catalisadores e sua produção são conhecidos da WO 99/44974. Além disso, os catalisadores suportados compreendendo cobre, como são descritos, por exemplo, na WO 95/32171, e os catalisadores apresentados nas

5 EP-A 44 444 e DE 19 57 591 são também adequados para a hidrogenação de acordo com a invenção.

A hidrogenação pode ser realizada em bateladas ou de forma contínua, por exemplo em um tubo do reator enchido com um leito catalisador, com a solução de reação sendo passada através do leito

10 catalisador, por exemplo no modo de fluxo descendente ou de fluxo ascendente, como descrito nas DE-A 19 41 633 ou DE-A 20 40 501. Pode ser vantajoso recircular uma subcorrente de saída da reação, se apropriado com resfriamento, e passá-la através do leito catalisador fixo novamente. Da mesma forma, pode ser vantajoso realizar a hidrogenação em uma pluralidade

15 de reatores conectados em série, por exemplo em 2 a 4 reatores, com a reação de hidrogenação sendo realizada apenas até uma conversão parcial de, por exemplo, 50 a 98 % nos reatores individuais a montante do último reator e a hidrogenação estando completa apenas no último reator. Pode, aqui, ser vantajoso esfriar a saída de hidrogenação do reator precedente antes de entrar

20 no reator seguinte, por exemplo por meio de dispositivos de esfriamento ou por injeção de gases frios tais como o hidrogênio ou o nitrogênio, ou introdução de uma subcorrente de solução de reação fria.

A temperatura de hidrogenação situa-se geralmente na faixa de 50 a 180 °C, preferivelmente de 90 a 140 °C. A pressão de hidrogenação

25 empregada é geralmente de 10 a 250 bar, preferivelmente de 20 a 120 bar.

A alimentação da hidrogenação é misturada com a corrente de amina terciária da entrada no reator de hidrogenação até que a saída de hidrogenação tenha um pH de 7 a 9. É também possível abastecer a alimentação de hidrogenação com a amina terciária separadamente no reator e

ali misturá-las.

De outra forma, é possível empregar quaisquer métodos de hidrogenação e usar catalisadores de hidrogenação, como são costumeiros para a hidrogenação dos aldeídos, e são descritos em detalhes na literatura padrão.

O neopentil glicol bruto obtido desta maneira pode ser purificado por destilação de uma maneira costumeira.

O processo da invenção pode ser realizado com ou sem a adição de solventes orgânicos ou solubilizantes. A adição de solventes ou de solubilizantes pode comprovar ser vantajosa, especialmente quando aldeídos de cadeia longa sejam usados como materiais de partida. O uso de solventes que formem misturas anisotrópicas adequadas de ponto de ebulição mínimo com os compostos de baixo ponto de ebulição nas destilações individuais do processo da invenção, podem possibilitar que o consumo de energia nestas destilações seja reduzido e/ou que a separação dos compostos de baixos pontos de ebulição dos compostos de elevado ponto de ebulição por destilação seja tornada mais fácil.

Solventes adequados são, por exemplo, os éteres cíclicos e acíclicos tais como THF, dioxano, éter terc-butil metílico ou álcoois tais como o metanol, o etanol ou o 2-etilexanol.

Os procedimentos de reação descritos quanto à reação de aldolização podem ser realizados em uma pressão geralmente de 1 a 30 bar, preferivelmente de 1 a 15 bar, particularmente preferível de 1 a 5 bar, vantajosamente sob a pressão autógena do sistema de reação em questão.

O novo processo pode ser aplicado virtualmente a todos os alcanais tendo um grupo de metileno na posição α relativa ao grupo de carbonila. É possível usar aldeídos alifáticos que tenham de 2 a 24 átomos de carbono e possam ser lineares ou ramificados ou compreendam grupos alicíclicos como materiais de partida. É da mesma forma possível usar

aldeídos aralifáticos como materiais de partida, contanto que eles contenham um grupo de metileno na posição α relativa ao grupo de carbonila. Em geral, é feito uso de aldeídos de aralquila tendo de 8 a 24 átomos de carbono, preferivelmente de 8 a 12 átomos de carbono, por exemplo fenilacetaldéido, como materiais de partida. Preferência é dada aos aldeídos alifáticos tendo de 2 a 12 átomos de carbono, por exemplo 3-etilbutanal, 3-n-propilbutanal, 3-isopropilbutanal, 3-n-butilbutanal, 3-isobutilbutanal, 3-sec-butilbutanal, 3-terc-butilbutanal e também os correspondentes -n-pentanais, -n-hexanais, -n-heptanais; 4-etilpentanal, 4-n-propilpentanal, 4-isopropilpentanal, 4-n-butilpentanal, 4-isobutilpentanal, 4-sec-butilpentanal, 4-terc-butilpentanal, os correspondentes -n-hexanais, -n-heptanais; 5-etil-n-hexanal, 5-n-propil-n-hexanal, 5-isopropil-n-hexanal, 5-n-butil-n-hexanal, 5-isobutil-n-hexanal, 5-sec-butil-n-hexanal, 5-terc-butil-n-hexanal, os correspondentes -n-heptanais; 3-metil-hexanal, 3-metil-heptanal; 4-metilpentanal, 4-metil-heptanal, 5-metil-hexanal, 5-metil-heptanal; 3,3,5-trimetil-n-pentila, 3,3-dietilpentila, 4,4-dietilpentila, 3,3-dimetil-n-butila, 3,3-dimetil-n-pentila, 5,5-dimetil-heptila, 3,3-dimetil-heptila, 3,3,4-trimetilpentila, 3,4-dimetil-heptila, 3,5-dimetil-heptila, 4,4-dimetil-heptila, 3,3-dietil-hexila, 4,4-dimetil-hexila, 4,5-dimetil-hexila, 3,4-dimetil-hexila, 3,5-dimetil-hexila, -dimetil-hexila, 3,4-dietil-hexila, 3-metil-4-etilpentila, 3-metil-4-etil-hexila, 3,3,4-trimetilpentila, 3,4,4-trimetilpentila, 3,3,4-trimetil-hexila, 3,4,4-trimetil-hexila, aldeído de 3,3,4,4-tetrametilpentila, e; em particular n-alcanais C_2 - C_{12} .

Além do neopentil glicol acima mencionado, cuja preparação foi aqui descrita em termos de seus essenciais e por meio de exemplo, preferência é também dada ao uso de n-butiraldeído para preparar trimetilolpropano, acetaldeído para preparar pentaeritritol, propionaldeído para preparar trimetiloletano e n-pentanal para preparar trimetilolbutano.

Aminas terciárias que são adequadas para a condensação de aldeídos com formaldeído, são aminas por si conhecidas, como descrito, por

exemplo, nas DE-A 28 13 201 e DE-A 27 02 582. Preferência particular é dada às tri-n-alkilaminas tais como as trietilamina, a tri-n-propilamina, a tri-n-butilamina e, em particular, a trimetilamina.

O processo da invenção proporciona altos rendimentos, com base tanto no aldeído de partida quanto no formaldeído, e conduz a perdas muito pequenas do catalisador de amina. A invenção é ilustrada abaixo com o auxílio de exemplos.

EXEMPLOS

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE ÁCIDO FÓRMICO

O conteúdo de ácido fórmico do formaldeído em ppm (partes por milhão) foi determinado acidimetricamente com o uso de uma solução aquosa de NaOH (0,01 mol/litro). A determinação foi realizada com o uso de um sistema de titulação Metrohm TiNet com Titrino 736GP com Dosimat E685, um eletrodo de vidro combinado Metrohm (6.0210.100) e um sensor de temperatura Metrohm PT100/PT1000.

46 g de formaldeído na forma de uma solução aquosa de 49 % de intensidade foram diluídos em 100 ml com água de HPLC na temperatura ambiente. A amostra foi titulada dinamicamente com solução de NaOH até o ponto final (EP1) em pH 6 a 6,5.

O conteúdo de ácido fórmico foi calculado de acordo com:

$$\frac{\text{Consumo (EP1) em ml (NaOH)} \times 460}{\text{peso em g}} = \text{ppm de HCOOH}$$

HIDROGENAÇÃO DE HIDROXIPIVALALDEÍDO EM NEOPENTIL GLICOL

EXEMPLO COMPARATIVO: ALIMENTAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO A

a) Aldolização

1,1 mol de isobutiraldeído foi agitado com 1 mol de formaldeído na forma de uma solução de 49 % de intensidade em peso tendo

um conteúdo de 1,5 % em peso de metanol e 200 ppm de ácido fórmico e 4 % molares de trimetilamina, com base no isobutiraldeído, em 75 °C, por 1 hora. A solução de reação foi concentrada por eliminação por destilação os baixos ebulidores tais como o isobutiraldeído e parte da água na pressão atmosférica.

5 Os resíduos obtidos compreendiam 75 % em peso do hidroxipivalaldeído, 20 % em peso de água e cerca de 5 % em peso de outros componentes orgânicos secundários.

EXEMPLO 1

ALIMENTAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO B

10 Uma solução aquosa de formaldeído, tendo um conteúdo de 49 % em peso de formaldeído, 1,5 % em peso de metanol e 200 ppm de ácido fórmico, foi passada através do trocador de íons básico comercial Ambersep[®] 900 OH da Rohm and Haas Company, Filadélfia, USA. Após este tratamento, o conteúdo de ácido fórmico foi determinado por meio de titulação e
15 observado ser de 10 ppm.

HIDROGENAÇÃO DAS ALIMENTAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO A e B

a) Ativação do catalisador

150 ml de um catalisador de Cu/Al₂O₃, como descrito no
20 Exemplo 1 da EP 44444, foram ativados em 190 °C em um reator de tubos pela passagem de uma mistura de 5 % em volume de hidrogênio e 95 % em volume de nitrogênio (volume total: 50 litros/hora padrão) através do catalisador na pressão atmosférica por 24 horas.

HIDROGENAÇÃO

25 A mistura descrita acima como alimentação de hidrogenação A serviu como uma solução de partida. A alimentação de hidrogenação é passada a jusante em uma pressão de H₂ de 37 bar através do reator aquecido a 105 °C. O WHSV foi de 0,2 kg de hidroxipivalaldeído/(l_{cat}.^{*}h). Um pH de 7,9 na saída da hidrogenação foi estabelecido pela adição de trimetilamina na

forma de uma solução de 15 % de intensidade em peso à alimentação de hidrogenação. Parte da saída de hidrogenação é misturada de volta na alimentação (modo de reciclo). Uma conversão média de 95,3 % em um pH médio de 8,8 foi obtida através de vários dias.

- 5 A alimentação foi subsequentemente mudada através da alimentação de hidrogenação B de acordo com a invenção. A conversão média neste ajuste foi de 95,9 %.

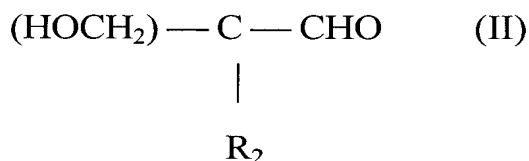
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar compostos de polimetilol da fórmula

(I)



em que cada um dos radicais R é, independentemente um do outro, um outro grupo metilol ou um grupo alquila tendo de 1 a 22 átomos de carbono ou um grupo arila ou aralquila tendo de 6 a 22 átomos de carbono, pela condensação dos aldeídos tendo de 2 a 24 átomos de carbono com formaldeído em uma reação de aldol com o uso de aminas terciárias como catalisadores para formar alcanais da fórmula (II)



em que os radicais R, cada um independentemente, tem um dos significados acima mencionados, e a subsequente hidrogenação do último, caracterizado pelo fato de que a reação de aldol é realizada com o uso de uma solução aquosa de formaldeído tendo um conteúdo de ácido fórmico de < 150 ppm.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação do aldol é realizada com o uso de uma solução aquosa de formaldeído tendo um conteúdo de ácido fórmico de < 100 ppm.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o propionaldeído é convertido em trimetiloletano, o n-butiraldeído é convertido em trimetilolpropano, o acetaldeído é convertido em pentaeritritol, ou o isobutiraldeído é convertido em neopentil glicol.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada continuamente.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

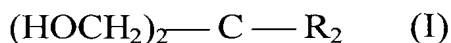
a 4, caracterizado pelo fato de que as aminas terciárias são usadas como catalisadores em uma quantidade tal que um pH de 5 a 12 seja estabelecido na mistura de reação.

5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a trimetilamina é usada como catalisador.

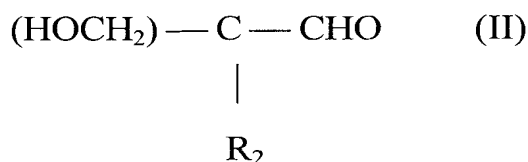
RESUMO

“PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSTOS DE POLIMETILOL”

A invenção diz respeito a um processo para preparar compostos de polimetilol da fórmula (I),



5 em que R é, em cada caso independentemente, um outro grupo de metilol ou um grupo de alquila tendo de 1 a 22 átomos de carbono ou um grupo de arila ou aralquila tendo de 6 a 22 átomos de carbono, pela condensação de aldeídos tendo de 6 a 24 átomos de carbono em uma reação de aldol com formaldeído, com o uso de aminas terciárias como um
10 catalisador para dar alcanais da fórmula (II)



em que R é, em cada caso independentemente como definido acima, e a sua subsequente hidrogenação. O que é especial e inventivo acerca deste processo é que a reação do aldol é realizada com uma solução aquosa de formaldeído tendo um conteúdo de ácido fórmico de < 150 ppm e,
15 preferivelmente, < 100 ppm. Neste processo, a formação de subprodutos pode vantajosamente ser evitada de uma maneira controlada, portanto aumentando o rendimento do composto de polimetilol desejado.