

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 908 302**

51 Int. Cl.:

C07C 31/125 (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)
C07C 29/82 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 45/82 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 45/74 (2006.01)
C07C 47/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2018 E 18209425 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.01.2022 EP 3492447**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de alcoholes a partir de aldehídos**

30 Prioridad:

01.12.2017 EP 17205017

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

28.04.2022

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FRIDAG, DIRK;
FRANKE, ROBERT;
GRASS, MICHAEL;
BOECK, FLORIAN;
HECHT, CORINNA;
DERCKS, BENEDIKT;
LENZ, UDO;
HILLER, CHRISTOPH;
EHLERS, CHRISTOPH y
MÜNZNER, STEFAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 908 302 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

Procedimiento para la obtención de alcoholes a partir de aldehídos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alcoholes C_n y C_{2n} , en donde la relación de alcoholes C_n a C_{2n} se controla mediante una separación destilativa de los aldehídos empleados.

5 Los alcoholes asumen en la industria un papel importante. A menudo se utilizan como productos intermedios para la producción de aceites lubricantes, grasas, plastificantes, productos farmacéuticos, productos cosméticos y sustancias saborizantes. Además de ello, los alcoholes encuentran un empleo directo como disolvente, anticongelante o aditivo para combustible.

10 Los plastificantes se emplean en grandes cantidades para la modificación de las propiedades termoplásticas de un gran número de productos importantes a gran escala, tales como, por ejemplo, materiales sintéticos, pero también barnices, agentes de revestimiento, pastas para juntas, etc. Una clase importante de plastificantes son los plastificantes de ésteres, a los que pertenecen, entre otros, éster del ácido ftálico, éster del ácido trimelítico, éster del ácido fosfórico, etc. Los alcoholes empleados para la producción de los plastificantes de ésteres se denominan en general alcoholes plastificantes. Para la producción de plastificantes de ésteres con buenas propiedades técnicas de aplicación existe una demanda de alcoholes plastificantes con aproximadamente 5 a 12 átomos de carbono.

15 Condicionado por la discusión del ftalato en el sector de los plastificantes, aumenta la demanda de nuevos plastificantes exentos de ftalato. Sin embargo, en este caso es decisivo el que los respectivos plastificantes deban cumplir, en relación con las aplicaciones, estrechas especificaciones en relación con sus propiedades. A modo de ejemplo, se pueden mencionar aquí la viscosidad o la volatilidad de los plastificantes. En este caso, el control de las propiedades esenciales de los plastificantes depende menos de la reacción de esterificación habitualmente empleada en la producción de plastificantes, sino más bien de las materias primas empleadas, en particular de los alcoholes empleados. Factores esenciales son aquí, por ejemplo, el número de los átomos de carbono de los alcoholes empleados o de su distribución de isómeros. En este caso se proponen, por ejemplo, los alcoholes con 4, 5 o 6 átomos de carbono. Sin embargo, al mismo tiempo también es necesario producir los alcoholes C_8 , C_{10} y C_{12} descritos.

25 Una de las rutas más conocidas para producir alcoholes es la reacción de hidroformilación, en la que los alcanos se hacen reaccionar para formar aldehídos, los cuales, a continuación, se someten a una hidrogenación, con el fin de acceder a los alcoholes correspondientes (alcoholes C_n). Una excepción en este caso la constituye la hidroformilación de propeno y butenos no ramificados. Aquí, los aldehídos resultantes se someten la mayoría de las veces a una etapa de reacción adicional, la aldolización, con el fin de acceder a aldehídos insaturados de cadena larga. Estos se someten luego asimismo a una hidrogenación, y los alcoholes de cadena larga obtenidos (alcoholes C_{2n}) se emplean en su mayor parte en la producción de plastificantes con contenido en ftalato.

30 Así, el documento EP 1004563 describe la preparación de alcoholes mediante hidroformilación de una olefina, la condensación aldólica de una parte del aldehído y la subsiguiente reacción de hidrogenación. Sin embargo, de este modo no es posible un control preestablecido de la composición de los alcoholes obtenidos.

35 El documento US 21016/085621 describe un procedimiento para la preparación de n-butanol, iso-butanol y 2-etilhexanol, así como el empleo de los alcoholes generados para la producción de plastificantes.

El documento DE 69916755 T2 da a conocer un procedimiento para la preparación de alcoholes mediante hidrogenación en fase gaseosa de una mezcla de un aldehído individual con 2 a 5 átomos de carbono y un dímero del aldehído obtenido mediante condensación aldólica.

40 De ello resulta el desafío de controlar, por un lado, la distribución de isómeros de los alcoholes a preparar, pero, por otro lado, en particular, también la relación de alcoholes C_n a C_{2n} .

Misión de la presente invención es la provisión de un procedimiento que cumpla los requisitos arriba mencionados y permita el control preestablecido de la composición de los alcoholes obtenidos.

45 El problema de la presente invención se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de alcoholes C_n y C_{2n} , en donde la relación de alcoholes C_n a C_{2n} se determina mediante el control preestablecido de las corrientes de educto de la aldolización e hidrogenación.

De acuerdo con ello, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de alcoholes C_n y C_{2n} saturados con $n = 5$, que comprende las etapas de procedimiento

50 a) provisión de una mezcla de aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$, en donde la proporción de aldehídos no ramificados asciende al menos a 20 % en peso, referido a los aldehídos C_n proporcionados con $n = 5$,
 b) realización de una destilación para la separación, al menos parcial, de los aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ en una primera corriente con una mayor proporción de aldehídos lineales que la mezcla

- proporcionada en a), y en una segunda corriente con una mayor proporción de aldehídos ramificados que la mezcla proporcionada en a),
- 5 c) realización de una condensación aldólica de los aldehídos contenidos en la primera corriente con una mayor proporción de aldehídos lineales que la mezcla proporcionada en a), obteniéndose una mezcla a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados,
- d) mezclado de la mezcla obtenida en c) a base de los aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados con la segunda corriente proporcionada en b) con una proporción mayor de aldehídos C_n ramificados con $n = 5$ que la mezcla proporcionada en a),
- 10 e) hidrogenación de la mezcla obtenida en d) a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados y aldehídos C_n con $n = 5$ con hidrógeno, obteniéndose una mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} saturados y
- f) separación de la mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} .

La cadena del proceso de acuerdo con la invención permite, de manera sorprendente, la preparación de alcoholes C_n y C_{2n} saturados, los cuales pueden ser empleados directamente para la producción de plastificantes. En este caso, se ha comprobado, en particular, que la distribución de isómeros, por ejemplo de los alcoholes C_n , está configurada de modo que ésta conduce, después de la esterificación, a plastificantes que presentan un espectro de propiedades ventajoso, y el contenido en agua de los alcoholes C_n es tan bajo que estos pueden emplearse sin un tratamiento previo adicional en reacciones de esterificación o transesterificaciones de anhídridos.

La secuencia fundamental del procedimiento de acuerdo con la invención se representa en la Fig. 1. En la primera etapa, se proporciona una corriente a base de aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ (1) y se separa por destilación en una primera corriente (1a) con una mayor proporción de aldehídos lineales que la mezcla proporcionada en a), y en una segunda corriente (1b) con una proporción más elevada de aldehídos ramificados que la mezcla proporcionada en a). La primera corriente (1a) que contiene aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ con una elevada proporción de aldehídos lineales se incorpora en un reactor con el fin de llevar a cabo una condensación aldólica, obteniéndose una mezcla a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados. La corriente de producto obtenida a partir de la condensación aldólica que contiene una mezcla a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados se mezcla con la corriente (1b) obtenida en el marco de la separación destilativa que contiene aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ con una elevada proporción de aldehídos ramificados y como corriente de educto (2) se transfiere a un reactor adicional, con el fin de llevar a cabo una hidrogenación de la mezcla a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados y aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ (corriente de educto (2)) con hidrógeno, obteniéndose una mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} saturados. Mediante la separación térmica, a partir de esta mezcla se obtienen las fracciones respectivas con alcoholes C_n y C_{2n} como componentes principales.

Básicamente, se adecuan todos los aldehídos C_n con $n = 5$ conocidos por el experto en la materia, en forma pura o en forma de mezclas para el empleo en procedimientos de acuerdo con la presente invención, siendo una premisa básica que la proporción de aldehídos no ramificados ascienda al menos a 20 % en peso, referido a los aldehídos C_n empleados con $n = 5$.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean, en particular, corrientes de aldehídos de la misma longitud de cadena. La proporción de aldehídos no ramificados asciende al menos a 20 % en peso, referido a los aldehídos C_n con $n = 5$ empleados, preferiblemente al menos a 40 % en peso. En particular, la proporción de los aldehídos no ramificados asciende a 40 hasta 99,5 % en peso, de manera muy particularmente preferida la proporción de aldehídos no ramificados asciende a 95-99,5 % en peso, referido a los aldehídos C_n con $n = 5$ empleados.

Con frecuencia, en el marco de grandes procesos industriales se obtienen aldehídos de este tipo o bien sus mezclas mediante hidroformilación a partir de las correspondientes olefinas.

De manera correspondiente, en una forma de realización preferida de la presente invención, los aldehídos C_n con $n = 5$ proporcionados en la etapa a) se preparan mediante hidroformilación de olefinas isoméricas con 4 átomos de carbono con gas de síntesis en presencia de un catalizador de hidroformilación bajo la formación de los aldehídos mencionados.

Procedimientos de hidroformilación correspondientes son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en *Hidroformylation Fundamentals, Processes and Applications in Organic Synthesis* Volúmenes 1 y 2 edición 1, Franke, Börner, Wiley VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim.

Por norma general se trabaja con catalizadores de rodio o cobalto, así como con o sin aditivos estabilizantes del complejo, tales como fosfinas o fosfitos orgánicos. Las temperaturas y presiones pueden variar dentro de amplios límites, en función del catalizador o de la olefina. Una descripción de la hidroformilación de olefinas se encuentra, p. ej., en J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, Heidelberg-Nueva York, 1980, página 99 y siguientes, así como en Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Tomo 17, 4ª edición, John Wiley & Sons, páginas 902 a 919 (1996).

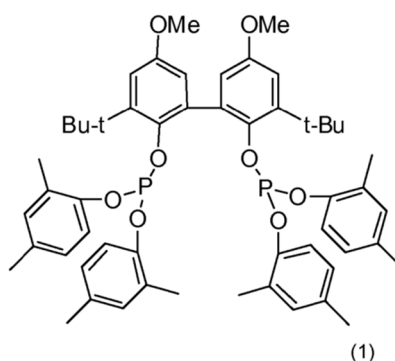
Las mezclas de reacción de la hidroformilación se liberan convenientemente primero de catalizador antes del empleo en el procedimiento de acuerdo con la invención. Cuando se ha utilizado un catalizador de cobalto, esto puede suceder

mediante alivio de presión, oxidación de los compuestos de carbonilo de cobalto que han quedado en la mezcla de hidroformilación, en presencia de agua o ácido acuoso y separación de la fase acuosa. Procedimientos de eliminación del cobalto son bien conocidos, véase, p. ej., J. Falbe, en el lugar indicado, Kirk-Othmer, en el lugar indicado, 164, 175, BASF-Verfahren.

- 5 Cuando como catalizador de hidroformilación se emplea un compuesto de rodio, éste se puede separar, p. ej., mediante evaporación en capa delgada como residuo de la destilación.

En la forma de realización preferida de la presente invención, la hidroformilación tiene lugar de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 2017/080690.

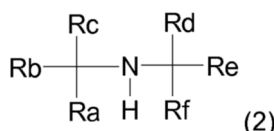
- 10 En este caso, en la hidroformilación se emplea un sistema catalítico que contiene rodio como átomo central y que está complejoado con el ligando (1):



La denominación según la IUPAC del ligando (1) es 3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetraquis(2,4-dimetilfenil)bis(fosfito).

- 15 La hidroformilación tiene lugar, en particular, a una temperatura entre 120 °C y 140 °C. La presión se encuentra preferiblemente entre $15 \cdot 10^5$ Pa y $25 \cdot 10^5$ Pa.

Con el fin de prolongar el tiempo de funcionamiento, la hidroformilación se lleva a cabo en presencia de una amina orgánica de la fórmula (2)



- 20 en donde Ra, Rb, Rc, Rd, Re y Rf representan restos hidrocarbonados iguales o diferentes que también pueden estar unidos entre sí. La amina orgánica presenta preferiblemente al menos una unidad de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Concretamente, la amina orgánica puede ser un éster di-4-(2,2,6,6-tetrametilpiridinílico) del ácido sebácico.

- 25 Se recomienda ajustar una concentración de rodio en la primera mezcla de reacción entre 1 ppm en peso y 1000 ppm en peso. La relación ligando/rodio debería oscilar entre 1:1 y 100:1, en donde junto al compuesto de organofósforo conforme a la Fórmula (1) no se ha de prever ligando adicional alguno como parte del sistema catalítico homogéneo. En el funcionamiento industrial no se ha de excluir que, en virtud de impurezas, formen complejo con el rodio otros compuestos de organofósforo que 3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetraquis(2,4-dimetilfenil)bis(fosfito) como parte del sistema catalítico. Impurezas de este tipo no se han de tener en cuenta, sin embargo, en el caso de la relación ligando/rodio indicada. Este dato se refiere únicamente al ligando (1) y de manera prevista no debe preverse ligando adicional alguno.

- 30 Los aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención se separan, al menos parcialmente, conforme a la etapa b) mediante una destilación de los aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ en una primera corriente (1a) con una mayor proporción de aldehídos lineales que la mezcla proporcionada en a), y en una segunda corriente (1b) con una mayor proporción de aldehídos ramificados que la mezcla proporcionada en a).

- 35 La división de la corriente tiene lugar a través de una columna de rectificación. Ésta está realizada según el estado de la técnica y separa la alimentación (1) en las dos corrientes individuales (1a) y (1b). Las relaciones entre (1a) y (1b) se eligen de manera que después de realizada la carga se forma la cantidad deseada de alcohol C_{2n} y alcohol C_n de la distribución de isómeros deseada.

$$\text{Corriente másica alcohol } C_{2n} \text{ (5)} = \text{Feed} * \text{Split} * (X_n_{\text{Aldol}} * \text{FeedS}_{w_n} + X_i_{\text{Aldol}} * \text{FeedS}_{w_i}) * \\ (2 * M_{Cn_al} - 18) / (2 * M_{Cn_al} + 2) * X_{\text{Hydr}} * X_{\text{Dest}}$$

$$\text{Corriente másica alcohol } C_n \text{ (4)} = \text{Feed} * \text{Split} * ((1 - X_n_{\text{Aldol}}) * \text{FeedS}_{w_n}) + \text{Feed} * (1 - \\ \text{Split}) * \text{FeedD}_{w_n} / M_{Cn_al} * M_{Cn_ol} * X_n_{\text{Hydr}} * X_n_{\text{Dest}} + \text{Feed} * \text{Split} * ((1 - \\ X_i_{\text{Aldol}}) * \text{FeedS}_{w_i}) + \text{Feed} * (1 - \text{Split}) * \text{FeedD}_{w_i} / M_{Cn_al} * M_{Cn_ol} * X_i_{\text{Hydr}} * X_i_{\text{Dest}}$$

$$\text{Corriente másica (1b)} = \text{Feed} * (1 - \text{Split})$$

$$\text{Proporción alcoholes lineales (4)} = \text{Feed} * \text{Split} * ((1 - X_n_{\text{Aldol}}) * \text{FeedS}_{w_n}) + \text{Feed} * (1 - \\ \text{Split}) * \text{FeedD}_{w_n} / M_{Cn_al} * M_{Cn_ol} * X_n_{\text{Hydr}} * X_n_{\text{Dest}} / (\text{Feed} * \text{Split} * ((1 - \\ X_n_{\text{Aldol}}) * \text{FeedS}_{w_n}) + \text{Feed} * (1 - \text{Split}) * \text{FeedD}_{w_n} / M_{Cn_al} * M_{Cn_ol} * X_n_{\text{Hydr}} * X_n_{\text{Dest}} + \\ \text{Feed} * \text{Split} * ((1 - X_i_{\text{Aldol}}) * \text{FeedS}_{w_i}) + \text{Feed} * (1 - \\ \text{Split}) * \text{FeedD}_{w_i} / M_{Cn_al} * M_{Cn_ol} * X_i_{\text{Hydr}} * X_i_{\text{Dest}})$$

- 5 Feed Zulauf = (alimentación) (1)
 Split = proporción porcentual (1a) referida a la alimentación (1)
 FeedS_{w_n} = concentración porcentual de los aldehídos lineales C_n en la corriente (1a)
 FeedS_{w_i} = concentración porcentual de los aldehídos C_n ramificados en la corriente (1a)
 10 FeedD_{w_n} = concentración porcentual de los aldehídos C_n lineales en la corriente (1b)
 FeedD_{w_i} = concentración porcentual de los aldehídos C_n ramificados en la corriente (1b)
- X_{n_Aldol} = rendimiento de producto de aldolización C_{2n} referido a los aldehídos C_n lineales en la aldolización (B)
 X_{i_Aldol} = rendimiento de producto de aldolización C_{2n} referido a los aldehídos C_n ramificados en la aldolización (B)
 15 M_{Cn_al} = masa molar de los aldehídos C_n
 X_{Hydr} = rendimiento de los productos de aldolización C_{2n} hidrogenados en los alcoholes correspondientes
 X_{Dest} = rendimiento de los alcoholes C_{2n} en la destilación
 X_{n_Hydr} = rendimiento de los aldehídos C_n lineales hidrogenados en los alcoholes correspondientes
 X_{i_Hydr} = rendimiento de los aldehídos C_n ramificados hidrogenados en los alcoholes correspondientes
 20 X_{n_Dest} = rendimiento de los alcoholes C_n lineales en la destilación
 X_{i_Dest} = rendimiento de los alcoholes C_n ramificados en la destilación

La distribución de isómeros de los alcoholes C_n puede todavía desplazarse dentro de límites a través del empleo de la separación térmica. Para ello, se cumple lo siguiente para el control de la cantidad referida solo a las corrientes másicas de alcohol C_n purificadas.

$$25 \quad M_{\text{Dest}} = -1 * (M_{\text{Zulauf}} * (\text{Prod}_{w_n} - \text{Zulauf}_{w_n}) / (\text{Dest}_{w_n} - \text{Prod}_{w_n}))$$

En este caso, se cumplen los siguientes límites

$$\text{Dest}_{w_n} < \text{Zulauf}_{w_n} < \text{Prod}_{w_n}$$

- M_{Zulauf} = corriente másica de los alcoholes C_n
 Prod_{w_n} = concentración porcentual de los aldehídos lineales producto C_n ((4) en las Figuras (2 y 3))
 30 Zulauf_{w_n} = concentración porcentual de los aldehídos lineales alimentación C_n ((8) en las Figuras (2 y 3))
 Dest_{w_n} = concentración porcentual de los aldehídos lineales destilado C_n ((10) en las Figuras (2 y 3))
 M_{Dest} = corriente másica a evacuar de los alcoholes C_n ((10) en las Figuras (2 y 3))

Todas las posiciones se refieren solo a los componentes de alcohol, no se consideran los componentes secundarios y se sustraen de las corrientes másicas.

- 35 De acuerdo con la invención, los aldehídos C_n isoméricos, con n = 5, en la corriente (1a) se transforman mediante condensación aldólica, en particular en presencia de lejía de sosa, en una mezcla a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β-insaturados. Procedimientos correspondientes se conocen, p. ej., de los documentos DE19957522A1, DE102009045139A1, DE102009001594A1.

- 40 De manera particularmente preferida, la condensación aldólica tiene lugar en un reactor de tubo, el cual contiene al menos un módulo de mezcladura que dispersa el educto aldehído en gotitas con un diámetro medio (diámetro de Sauter) de 0,2 mm a 2 mm en la fase de catalizador continua (lejía del proceso), la cual se compone de lejía de sosa

y sales de sodio de ácidos carboxílicos y presenta un contenido en sodio de 0,6 a 1,75 % en masa, así como un valor del pH en el intervalo de 12,5 a 13,5.

5 Para la formación de la lejía del proceso se utiliza lejía de sosa en el procedimiento de acuerdo con la invención. La lejía de sosa forma, junto con la lejía de retorno, la lejía del proceso. La lejía de retorno contiene, junto con hidróxido de sodio, sales de sodio de ácidos carboxílicos, principalmente de ácidos pentanoicos. Las sales de ácidos carboxílicos se han formado esencialmente mediante reacción de Cannizzaro.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el contenido en sodio de la lejía del proceso se encuentra, en la entrada al reactor, en 0,60 a 1,75 % en masa, en particular en 1,1 a 1,20 % en masa. Para el ajuste de la concentración de sodio de la lejía del proceso se alimenta en la lejía de retorno lejía de sosa con una concentración mayor que 2,5 % en masa. Con el fin de incorporar poco agua en el sistema de reacción se utiliza preferiblemente lejía de sosa con elevada concentración. En el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza preferiblemente lejía de sosa en un intervalo de concentraciones de 5 a 30 % en masa, por ejemplo de 10 % en masa.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo con un reactor de tubo, el cual presenta al menos un módulo de mezcladura, preferiblemente varios módulos de mezcladura. En particular, el número de módulos de mezcladura asciende a 1 hasta 30, muy particularmente a 10 hasta 20.

Un módulo de mezcla se entiende como un mezclador estático, es decir como un elemento constructivo el cual no tiene una demanda de energía propia directa.

20 El reactor de tubo se compone de un tubo, el cual está orientado de preferencia verticalmente. Puede ser recorrido por una corriente de abajo hacia arriba o a la inversa. Un reactor técnico puede consistir en varios tubos dispuestos en paralelo, los cuales están unidos entre sí con tubos en U.

25 Preferiblemente, en la entrada al reactor se encuentra un módulo de mezcladura. Entre los módulos de mezcladura se encuentran espacios vacíos. La proporción en volumen fuera del/de los módulos de mezcladura en el volumen total del reactor asciende a 20 hasta 80 %, en particular a 30 hasta 60 %. Los módulos de mezcladura pueden presentar separaciones iguales o diferentes entre sí. Preferiblemente, la separación entre los módulos de mezcladura disminuye en la dirección de flujo. Las separaciones de los módulos de mezcladura entre sí suponen, en función de la velocidad del tubo vacío prevista, la relación de fases entre la fase de educto y de catalizador, el progreso de la reacción y el tipo de mezclador, 0,2 a cinco veces la longitud del módulo de mezcladura, en particular, 0,5 a dos veces la longitud del módulo de mezcladura.

30 El módulo de mezcla se compone de un mezclador estático o de una disposición de varios, preferiblemente dos mezcladores estáticos.

Si el módulo de mezcladura se compone de dos mezcladores estáticos iguales, estos están preferiblemente torsionados en torno al eje longitudinal del reactor, en particular torsionados en un ángulo de 45 ° hasta 90 °. De preferencia, en el módulo de mezcladura se disponen elementos mezcladores con una separación de dos diámetros de tubo.

35 Un módulo de mezcladura puede consistir también en mezcladores estáticos de diferente tipo constructivo. Puede ser ventajoso que en el caso de un módulo de mezcladura, consiste en dos mezcladores estáticos, el primero presente un diámetro hidráulico menor que el segundo. En este caso, en el primer mezclador estático se generan en lo posible pequeñas gotitas y en el segundo mezclador estático, mediante la elección de un diámetro hidráulico mayor, se impide la coalescencia del enjambre de gotas.

40 El diámetro hidráulico de los elementos mezcladores de los módulos de mezcladura disminuye preferiblemente con la dirección de flujo.

En el reactor, los módulos de mezcladura pueden ser iguales o diferentes, es decir, pueden ser del mismo o de distinto tipo constructivo.

45 Como elementos mezcladores pueden utilizarse mezcladores estáticos, los cuales, bajo las condiciones de reacción previstas, están en condiciones de dispersar la fase orgánica en la fase de catalizador en gotitas con un diámetro de Sauter medio en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm.

Como mezcladores estáticos pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención elementos mezcladores que sean adecuados para la dispersión de dos líquidos poco viscosos, no miscibles, tal como se pueden adquirir en el comercio.

50 De acuerdo con la invención, la condensación aldólica de los aldehídos C_n se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 100 a 150 °C, en particular en el intervalo de 110 a 140 °C, muy particularmente en el intervalo de 120 a 140 °C.

La reacción puede llevarse a cabo de forma isotérmica, adiabática o politrópica en los intervalos de temperaturas mencionados. Por ejemplo, en la entrada al reactor puede estar presente una temperatura de 120 °C y en la salida del reactor una temperatura de 140 °C.

5 La presión de la reacción en el reactor se encuentra al menos a un valor tan alto que tanto la lejía del proceso como las sustancias orgánicas (educto y productos) se presentan en cada caso como fase líquida. La presión se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1,0 Mpa, preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 0,5 Mpa.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la relación cuantitativa [kg/kg] de lejía del proceso a educto se encuentra en la entrada al reactor en el intervalo de 5 a 40, en particular en el intervalo de 10 a 15.

10 La velocidad del tubo vacío media de la mezcla a base de educto y lejía del proceso (suponiendo una velocidad de circulación igual de las dos fases) en el reactor técnico se encuentra en el intervalo de 0,5 a 4 m/s, en particular en el intervalo de 1 a 2,5 m/s.

El tiempo de permanencia medio de la mezcla de reacción en el reactor asciende a 40 hasta 360s, en particular a 60 hasta 180 s.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención, las gotitas de la fase orgánica dispersadas en la lejía del proceso presentan, después de abandonar un módulo de mezclado, un diámetro de Sauter medio de 0,2 a 2 mm, en particular uno de 0,6 a 1,3 mm.

El factor de carga se encuentra en el intervalo de 0,2 a 0,8.

Los aldehídos obtenidos pueden tratarse opcionalmente antes del uso ulterior en el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Una posibilidad para ello es enfriar el producto de salida del reactor y separar la fase orgánica de la fase de lejía. Preferiblemente, la separación de fases tiene lugar en el intervalo de temperaturas de 60 a 130 °C, en particular en el intervalo de 70 a 120 °C, muy particularmente en el intervalo de 90 a 110 °C. Los tiempos de separación ascienden, en función de la temperatura elegida, a 3 hasta 10 minutos. En el caso de temperaturas por encima de 90 °C, el tiempo de separación se encuentra por debajo de 8 minutos. Como tiempo de separación se define el tiempo después del
25 cual la fase de producto valiosos orgánica es transparente y está exenta de trazas de agua heterogénea.

30 Para la separación de la fase acuosa pesada de la fase orgánica ligera pueden emplearse separadores, los cuales posibiliten la separación de fases con el único aprovechamiento de la fuerza de la gravedad. Estos denominados separadores por la fuerza de gravedad pueden realizarse también con estructuras internas como medida fomentadora de la coalescencia para el aumento de la potencia de separación. Mediante el uso de estructuras internas se acelera el proceso de coalescencia y de sedimentación. Como ayudas de la coalescencia pueden emplearse, p. ej., placas, cuerpos de relleno, empaquetaduras de material textil o separadores de lecho fibroso. Los separadores por la fuerza de gravedad pueden realizarse como recipientes situados en posición horizontal o como recipientes situados en posición vertical.

35 Alternativamente a los separadores por la fuerza de gravedad, para la separación líquido-líquido, pueden emplearse también separadores que trabajan según el principio de las centrifugas. Mediante la fuerza centrífuga en un tambor giratorio se separa con ello la fase pesada.

Con el fin de separar la fase pesada acuosa, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente separadores por la fuerza de gravedad, preferiblemente separadores por la fuerza de gravedad realizados como recipientes situados en posición horizontal con estructuras internas.

40 Una parte de la fase de lejía separada es expulsada para la separación del agua de reacción, la otra parte es devuelta al reactor. Con la corriente de expulsión se separa también una parte de los ácidos carboxílicos formados como productos secundarios (en forma de sales de sodio) y se separa hidróxido de sodio. Esta corriente puede ser aportada a una instalación de clarificación. Sin embargo, también es posible tratar esta corriente y devolverla en parte al proceso tal como se describe, por ejemplo en los documentos DE 198 49 922 y DE 198 49 924.

45 Si la fase orgánica contiene, junto a los aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados otros productos secundarios, tales como sales de ácidos carboxílicos, hidróxido de sodio y agua disuelta, entonces pueden eliminarse mediante un lavado con agua trazas de bases y una parte de las sales de ácidos carboxílicos. El extracto acuoso que resulta en este caso puede utilizarse para la preparación de la lejía de reciente aportación.

50 Los aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados obtenidos de esta manera se mezclan, conforme a la etapa d), con la segunda corriente (1b) obtenida en b) con una proporción mayor de aldehídos ramificados que la mezcla proporcionada en a), obteniéndose una corriente de educto (2).

La mezcladura de las dos corrientes parciales se garantiza mediante mezcladores estáticos o dinámicos correspondientes, tal como es conocido por el experto en la materia. En este caso, preferiblemente las dos corrientes se reúnen a través de un mezclador estático, tal como, por ejemplo, el módulo Compax™ de la razón social Sulzer. Como mezcladores dinámicos puede servir en este punto también una bomba correspondiente.

- 5 La corriente de educto (2) obtenida mediante mezcladura contiene los aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados y la fracción obtenida por destilación en la etapa b) que contiene aldehídos C_n , con $n = 5$, con una mayor proporción de aldehídos ramificados que la mezcla de partida en forma de una mezcla. Esta mezcla se hidrogena, conforme a la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención con hidrógeno, obteniéndose una mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} saturados. La hidrogenación tiene lugar asimismo según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, en el intervalo de temperaturas de 170 °C a 200 °C a una presión de $15 \cdot 10^5$ Pa a $30 \cdot 10^5$ Pa en un catalizador de soporte, el cual contiene como componentes activos al menos níquel y cobre, tal como es conocido, por ejemplo, del documento EP 3037400.

- 10 Preferiblemente, el catalizador de hidrogenación se compone de un material de soporte que se basa en dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de silicio o sus óxidos mixtos, en donde sobre este material de soporte están aplicados metales activos en la hidrogenación, en particular al menos un elemento del grupo cobre, cobalto, níquel, cromo.

Como precursor de soporte pueden emplearse óxido de aluminio, aluminosilicato, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio. Un precursor de soporte preferido es óxido de aluminio, en particular óxido de γ -aluminio. El catalizador puede contener uno o varios de los metales activos en la hidrogenación.

- 15 20 Preferiblemente, el catalizador de acuerdo con la invención contiene los metales cobre, cromo, níquel. De manera particularmente preferida, el catalizador contiene como metal activo en la hidrogenación la combinación de los tres metales cobre, cromo y níquel.

El contenido total en metales activos en la hidrogenación se encuentra, referido al catalizador reducido, en el intervalo de 1 a 40 % en masa, en particular en el intervalo de 5 a 25 % en masa, calculado como metal.

- 25 Los catalizadores de acuerdo con la invención se preparan convenientemente en una forma que ofrece durante la hidrogenación una resistencia al flujo baja, tal como, por ejemplo, tabletas, cilindros, productos extrudidos en forma de cordón o anillos. En la preparación del catalizador, el material de soporte se lleva habitualmente a una forma correspondiente. El material de soporte conformado se puede adquirir también en el comercio.

- 30 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación en catalizadores finamente divididos o conformados suspendidos, dispuestos en el lecho fijo, se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Se prefiere la hidrogenación continua en un catalizador dispuesto en un lecho fijo, en el que bajo las condiciones de reacción la fase de producto/educto se encuentra principalmente en estado líquido.

- 35 Si la hidrogenación se lleva a cabo de forma continua en un catalizador dispuesto en un lecho fijo, es conveniente transformar el catalizador a la forma activa antes de la hidrogenación. Esto puede tener lugar mediante reducción del catalizador con gases con contenido en hidrógeno según un programa de temperaturas. En este caso, la reducción puede llevarse a cabo eventualmente en presencia de una fase líquida que es conducida por encima del catalizador, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 199 33 348.

- 40 El procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención se lleva a cabo en la fase de goteo o, preferiblemente, en la fase líquida en reactores trifásicos en isocorrente, en donde el hidrógeno se distribuye finamente de manera en sí conocida en la corriente de educto/producto, líquida. En interés de una distribución uniforme del líquido, de una evacuación de calor de la reacción mejorada y de un elevado rendimiento espacio-tiempo, los reactores se hacen funcionar preferiblemente con cargas de líquido elevadas de 15 a 120, en particular de 25 a 80 m³ por m² de sección transversal del reactor vacío y hora. Si un reactor se hace funcionar de manera isotérmica y en un paso recto, entonces la carga del catalizador específica (LHSV) puede adoptar valores entre 0,1 y 10 h⁻¹.

- 45 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo con hidrógeno en un intervalo de presiones de 5 a 100 bares, preferiblemente entre 5 y 40 bares, de manera particularmente preferida en el intervalo de 10 a 25 bares. Las temperaturas de hidrogenación se encuentran entre 120 y 220 °C, en particular entre 140 y 190 °C.

El hidrógeno empleado para la hidrogenación puede contener gases inertes, tales como, por ejemplo, metano o nitrógeno. Preferiblemente, se emplea hidrógeno con una pureza mayor que 98 %, en particular mayor que 99 %.

- 50 Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden elegirse diferentes variantes de procedimiento. Puede llevarse a cabo de forma adiabática o prácticamente isotérmica, es decir, con un aumento de la temperatura menor que 10 °C, en una o varias etapas. En este último caso, todos los reactores, convenientemente reactores de tubo, pueden hacerse funcionar de forma adiabática o prácticamente isotérmica, así como uno o varios de forma adiabática

y los otros de forma prácticamente isotérmica. Además, es posible hidrogenar los compuestos de carbonilo o mezclas de compuestos de carbonilo en presencia de agua en un paso recto o con retorno del producto.

5 La hidrogenación hace reaccionar, junto a los aldehídos C_{2n} α,β -insaturados y los aldehídos de partida C_n que no han reaccionado en la aldolización, también los aldehídos C_n contenidos en la segunda corriente (1b) con una elevada proporción de aldehídos ramificados para dar los alcoholes correspondientes.

10 A la hidrogenación se le une, de acuerdo con la invención conforme a la etapa f), la separación de la mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} saturados, en donde en este caso la separación de los alcoholes C_n y de los alcoholes C_{2n} puede tener lugar a través de diferentes combinaciones de columnas de destilación clásicas o columnas de paredes de separación o combinación a base de los dos tipos de columnas mediante al menos un sistema de dos columnas o mediante al menos una columna de paredes de separación.

En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, se emplea un sistema de dos columnas o una columna con pared de separación, con el fin de obtener en ambos casos los alcoholes C_n y C_{2n} como productos valiosos.

Las distintas variantes del procedimiento se explican a continuación con mayor detalle.

15 En una forma de realización de la presente invención pasa a emplearse al menos un sistema de dos columnas. En la primera columna, los alcanos que resultan en el transcurso del procedimiento (en el caso de butenos, principalmente nonano) se recogen junto con el alcohol C_n (por ejemplo, 2-metilbutanol) y agua por encima de la cabeza. Allí tiene lugar una separación de fases, y la fase orgánica se aporta como retorno de nuevo a la columna. Mediante este secado azeotrópico, el contenido en agua se mantiene en el fondo en menos de 1000 ppm. En la segunda columna, el alcohol C_n se recoge por encima de la cabeza y, con ello, se separa de los productos de alto punto de ebullición. Mediante un correspondiente modo de funcionamiento de la columna se puede controlar adicionalmente la composición de isómeros de los alcoholes C_5 .

La Fig. 2 muestra el transcurso detallado de la separación de la mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} por medio de un sistema de dos columnas, el cual se subdivide en las siguientes sub-etapas:

- 25 I. Separación destilativa (G) de la corriente de producto bruto de la hidrogenación (3) de la etapa e) en una corriente de productos de bajo punto de ebullición (6) y en una corriente de productos de alto punto de ebullición (15). En este caso, la corriente de productos de bajo punto de ebullición (6) contiene como producto principal los alcoholes de los aldehídos de partida, sustancias adicionales o bien azeótropos que presentan un punto de ebullición menor que los alcoholes resultantes a partir de los aldehídos C_{2n} α,β -insaturados y agua heterogénea. La corriente de productos de alto punto de ebullición (15) contiene como producto principal los alcoholes que resultan de los aldehídos C_{2n} α,β -insaturados y productos de alto punto de ebullición o bien azeótropos que presentan un punto de ebullición mayor que los alcoholes C_{2n} .
- 30 II. Separación del agua heterogénea (7) de la fracción de destilado (6) a través de separadores (F).
- 35 III. Separación destilativa (H) de la fase orgánica (8) a partir de F, en una corriente de productos de bajo punto de ebullición (9) y una corriente de productos de alto punto de ebullición (12). La corriente de productos de bajo punto de ebullición (9) contiene sustancias o bien azeótropos que presentan un punto de ebullición menor que el alcohol C_n de mayor punto de ebullición y pueden contener, después de la condensación, agua heterogénea (11). La corriente de productos de alto punto de ebullición contiene principalmente los alcoholes C_n y sustancias o bien azeótropos que presentan un punto de ebullición mayor que el alcohol C_n de más alto punto de ebullición.
- 40 IV. Separación del agua heterogénea (11) mediante separación de fases (E). La fase orgánica es conducida de nuevo como retorno (19) a la columna (H). Una parte de la fase orgánica (10) resultante se retira del sistema.
- 45 V. Separación destilativa (I) de la corriente de productos de alto punto de ebullición (12) en una corriente de productos de bajo punto de ebullición (4) y en una corriente de productos de alto punto de ebullición (14). La corriente de productos de bajo punto de ebullición (4) contiene principalmente el alcohol C_n con la distribución de isómeros deseada. La corriente de productos de alto punto de ebullición (14) contiene principalmente sustancias o bien azeótropos que presentan un punto de ebullición mayor que el alcohol C_n de más alto punto de ebullición.
- 50 VI. Separación destilativa de la corriente de productos de alto punto de ebullición (15) en una corriente de productos de bajo punto de ebullición (5) que contiene los alcoholes C_{2n} y en una corriente de productos de alto punto de ebullición (18). La corriente de productos de bajo punto de ebullición (5) contiene principalmente el alcohol C_{2n} . La corriente de productos de alto punto de ebullición (18) contiene principalmente sustancias o bien azeótropos que presentan un punto de ebullición mayor que el alcohol C_n de más alto punto de ebullición.

55 Los perfiles de temperatura empleados en las columnas se adaptan en cada caso en función de la composición respectiva de la corriente de productos a partir de la hidrogenación (etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención.

Por ejemplo, la corriente de productos (3) puede presentar la siguiente composición:

| | |
|-------------------------------------|------|
| 2-propilheptenal (% en masa) | 0,9 |
| n-pentanol (% en masa) | 2,8 |
| 2-metilbutanol (% en masa) | 2,8 |
| 2-propilheptanol (% en masa) | 87,5 |
| 2-propil-4-metilhexanol (% en masa) | 4,2 |
| H ₂ O | 1,7 |

5 En el caso de esta composición, se trabaja preferiblemente a una presión de la parte superior de 0,2 bares (abs) y una pérdida de presión de 0,1 bares en la columna (G), debiéndose mantener una temperatura del fondo de 176 °C y una temperatura de la parte superior de 65 °C, o equivalentes correspondientes. En la columna (H) se trabaja, en particular, en el caso de una presión de la parte superior de 1,05 bares (abs) y una pérdida de presión de 0,03 bares, a una temperatura del fondo de 137 °C y una temperatura de la parte superior de 94 °C, o equivalentes correspondientes. En la columna (I) se han de mantener, por norma general, en el caso de una presión de la parte superior de 1,08 bares (abs) y una diferencia de presión de 0,03 bares, una temperatura del fondo de 178 °C y una temperatura de la parte superior de 134 °C o equivalentes correspondientes.

10 La columna (J) se hace funcionar a una presión de 0,15 bares (abs) y una diferencia de presión de 0,006 bares, a una temperatura del fondo de 175 °C y a una temperatura de la parte superior de 158 °C, o equivalentes correspondientes.

15 Los perfiles de temperaturas mencionados se han de considerar a modo de ejemplo. Ejecuciones adicionales, en particular en relación con composiciones de alimentación variables, están comprendidas en el marco de la presente invención.

20 En otra forma de realización, asimismo preferida, de la presente invención, pasa a emplearse al menos una columna con pared de separación. En una columna con pared de separación pueden recopilarse en una columna las operaciones de separación descritas para el sistema de dos columnas. Por la parte superior se obtiene asimismo la, por ejemplo, mezcla de alcano/2-metilbutanol/agua, se somete análogamente a una separación de fases y la fase orgánica de la columna se aporta de nuevo como retorno. A través de una salida lateral en la zona de la pared de separación se retira el alcohol C_n conforme a las especificaciones. La relación de isómeros del alcohol C_n en la salida lateral puede controlarse dentro de determinados límites a través de la disminución de producto destilado de la fase orgánica y de la proporción del alcohol en el fondo de la columna. En la Fig. 3 se representa el transcurso en el caso de emplear una columna con pared de separación (K) para la separación de la corriente de productos de bajo punto de ebullición (6).

25 En este caso, las columnas H e I representadas en la Fig. 2 están reunidas para formar una columna con pared de separación (K) (véase la Fig. 3). En el caso de la columna con pared de separación (K) se han de mantener, en el caso de una presión de la parte superior de 1,05 bares (abs) y una pérdida de presión de 0,06 bares, una temperatura del fondo de 180 °C, una temperatura de la parte superior de 118 °C y una temperatura del producto de 134 °C, o equivalentes correspondientes.

30 La Fig. 4 muestra una forma de realización preferida adicional, en la que también la separación de la corriente de producto bruto a partir de la hidrogenación e) se realiza a través de una columna con pared de separación. En este caso, a través de una salida lateral en la zona de la pared de separación se retira el alcohol C_{2n}.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se adecua de manera ventajosa para la preparación de alcoholes C_n y C_{2n} a partir de aldehídos o bien, en el caso de la hidroformilación antepuesta, a partir de olefinas.

40 En el caso de los aldehídos C_n isoméricos empleados, n es = 5. Como ya se ha expuesto anteriormente, pueden obtenerse aldehídos de este tipo mediante hidroformilación de olefinas isoméricas correspondientes. En el caso de estas últimas se trata, en particular, de olefinas con 4 átomos de carbono, a saber, butenos, en donde los isómeros de posición respectivos (en el caso de butenos) quedan abarcados por las denominaciones mencionadas. De acuerdo con la invención, en el caso de las olefinas isoméricas se trata de butenos. Estos últimos se hacen reaccionar mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para formar mezclas de pentanoles y mezclas de decanoles.

En relación con la síntesis de plastificante son de particular interés, en especial, las distribuciones de isómeros de las mezclas de pentanoles.

45 A modo de ejemplo y como forma de realización preferida, la mezcla de pentanoles obtenida contiene preferiblemente menos de 60 % en moles de n-pentanol. El contenido mínimo en n-pentanol en la mezcla de los pentanoles isoméricos se encuentra preferentemente en al menos 2 % en moles, preferiblemente en al menos 10 % en moles, más preferiblemente en más de 20 % en moles, con preferencia en más de 22,5 % en moles o incluso en más de 25 % en

5 moles, más preferiblemente en más de 27,5 % en moles, 30 % en moles o incluso en más de 35 % en moles. Junto a los radicales n-pentilo lineales, los pentanoles particularmente preferidos contienen los radicales pentilo ramificados. Un radical pentilo ramificado es preferiblemente un radical metilbutilo. De manera correspondiente, se prefiere una mezcla de pentanoles en la que los radicales pentilo ramificados se compongan en al menos un 50 % en moles, preferiblemente en al menos un 60 % en moles, más preferiblemente en al menos un 70 % en moles, preferiblemente en al menos un 80 % en moles, de manera muy particularmente preferida en al menos un 90 % en moles y, en especial, en al menos un 95 % en moles de radicales metilbutilo.

10 Es ventajoso que los radicales pentilo isoméricos ramificados presenten una proporción grande de dos radicales metilbutilo. En una forma de realización preferida, por lo tanto, al menos un 50 % en moles, preferiblemente al menos un 60 % en moles, preferiblemente al menos un 70 % en moles, más preferiblemente al menos un 80 % en moles, de manera particularmente preferida al menos un 90 % en moles, y en particular al menos un 95 % en moles de los radicales pentilo isoméricos ramificados son radicales 2-metilbutilo. Las mezclas de pentanoles preferidas contienen preferiblemente 20 a 95 % en moles, preferiblemente 30 a 85 % en moles y, en particular, 40 a 75 % en moles de radicales 2-metilbutilo, referido a todos los radicales pentilo contenidos.

15 En una forma de realización particularmente preferida, la mezcla de pentanoles se compone en al menos un 75 % en moles, más preferiblemente en al menos un 90 % en moles y, en particular, en al menos un 95 % en moles de pentanoles, los cuales contienen – preferiblemente de manera exclusiva – radicales 2-metilbutilo y/o radicales pentilo lineales, en donde la relación molar de radicales 2-metilbutilo a radicales pentilo lineales dentro de esta mezcla de pentanoles se encuentra preferiblemente en el intervalo de 99:1 a 40:60, en particular en el intervalo de 70:30 a 40:60.

20 El ajuste de las propiedades del producto deseadas, en particular de las distribuciones de isómeros anteriormente mencionadas, tiene lugar, en particular, mediante la separación en isómeros parcial descrita en la etapa b) del procedimiento de los aldehídos mediante destilación, así como los parámetros para llevar a cabo la separación mencionada en la etapa f) de la mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} mediante los sistemas de dos columnas o de columnas con pared de separación empleados.

25 También sin realizaciones adicionales, se parte del hecho de que un experto en la materia pueda aprovechar la descripción anterior en su contexto más amplio. Las formas de realización preferidas y los ejemplos se han de considerar por lo tanto únicamente como descriptivos, de ningún modo como una divulgación limitante de forma alguna.

30 En lo que sigue, se explica con mayor detalle la presente invención con ayuda de ejemplos. Formas de realización alternativas de la presente invención se pueden obtener de manera análoga.

Ejemplos:

Para la realización de los ejemplos y la determinación de los parámetros respectivos se utilizaron los siguientes supuestos básicos, referidos al sistema C_n/C_{2n}, con n = 5.

El cálculo del grado de conversión Xi1 y Xi2 tuvo lugar según la siguiente regla de cálculo:

35
$$Xi1 = \frac{\% \text{ en masa n pentanal entrada educto} - \% \text{ en masa n pentanal salida producto}}{\% \text{ en masa n pentanal entrada educto}}$$

$$Xi2 = \frac{\% \text{ en masa 2 metilbutanal entrada educto} - \% \text{ en masa 2 metilbutanal salida producto}}{\% \text{ en masa 2 metilbutanal entrada educto}}$$

El cálculo de la proporción de n-pentanal, referida a los aldehídos C5 en el producto (Sn1) tuvo lugar según la siguiente regla de cálculo:

$$Sn1 = \frac{\% \text{ en masa n pentanal salida educto}}{\% \text{ en masa n pentanal salida producto} + \% \text{ en masa 2 metilbutanal salida producto}}$$

40 El cálculo de la proporción de 2-propilheptenal, referida a los aldehídos C10 insaturados (Sn2) tuvo lugar según la siguiente regla de cálculo:

$$Sn2 = \frac{\% \text{ en masa 2 propilheptenal}}{\% \text{ en masa 2 propilheptenal} + \% \text{ en masa 4 propil 4 metilhexenal}}$$

ES 2 908 302 T3

Las composiciones materiales en los Ejemplos se determinaron mediante cromatografía de gases. Para ello se empleó un cromatógrafo de gases 7890A de la razón social Agilent con detector de ionización de llama (FID). Como columna se utilizó una HP-5 (5 % de fenil metil siloxano) 325 °C 30 m x 320 µm x 0,25 µm.

- 5 Para el análisis se empleó el siguiente programa de temperaturas: 2 min a 50 °C, luego hasta 150 °C con 10 °C/min, a continuación, con 40 °C/min hasta 250 °C con una fase de reposo de 10 min. Volumen de inyección, 0,5 µl. Temperatura del inyector 250 °C. Gas de soporte nitrógeno con un caudal de 105 ml/min y una división de 50:1.

Ejemplo 1:

Para la observación de la separación de una relación de isómeros determinada antes de la aldolización se llevaron a cabo estudios de simulación.

- 10 Para la simulación se utilizó Aspen Plus V7.3 con el método PSRK (siglas de predicho Soave-Redlich-Kwong). La columna se calcula como modelo Radfrac y se diseña de modo que sea posible una separación del producto de la parte superior con una proporción de n-pentanal de 30 % hasta 70 %. Particularmente, debe observarse una proporción de n-pentanal de 50 %. Además, el producto del fondo debe contener una proporción de 95-100 % de n-pentanal. Para alcanzar la distribución de isómeros se utiliza una columna con 50 etapas teóricas.
- 15 Para los cálculos se observa la siguiente concentración de partida, la cual es dosificada en estado líquido. Asimismo, se representan los resultados de la simulación de la columna.

| | Proporción en masa de alimentación [-] | Proporción en masa de fondo [-] | Proporción en masa de parte superior [-] |
|----------------|--|---------------------------------|--|
| n-butano | 0,00065603 | 0 | 0,011 |
| trans-2-buteno | 0,00015467 | 0 | 0,003 |
| cis-2-buteno | 0,00018928 | 0 | 0,003 |
| 2-metilbutanal | 0,03286881 | 0,004 | 0,483 |
| n-pentanal | 0,96607143 | 0,996 | 0,501 |

Ejemplo 2: Aldolización de n-pentanal incluida la condensación para dar aldehídos C10 α,β -insaturados en un reactor con agitador

- 20 Los aldehídos C10 α,β -insaturados se prepararon en un reactor con agitador. Este reactor tenía la forma de una columna de extracción con un volumen de 2,1 litros. El reactor estaba subdividido en diez cámaras de mezcladura y cada una de estas cámaras de mezcladura estaba dotada de un agitador de 4 paletas, las cuales estaban dispuestas en un árbol agitador. Una fase de catalizador se condujo en circuito a través del reactor mediante una bomba de circulación. Como fase de catalizador pasó a emplearse una solución acuosa al 2 % de lejía de sosa. El circuito del catalizador ascendió a lo largo de todos los ensayos a 80 l/h. El educto contenía 98,3 % en masa de n-pentanal, las porciones restantes hasta el 100 % se componían de componentes secundarios. El educto se aportó al circuito del catalizador poco antes de la entrada al reactor de forma continua con 8 l/h.
- 25

La mezcla de dos fases que resulta en la salida del reactor se separó en un recipiente de separación de fases en una fase de producto orgánica y en una fase de catalizador.

- 30 La instalación se hizo funcionar bajo una atmósfera de nitrógeno a una presión de 4 bares y después de un funcionamiento estacionario durante tres horas, se determinaron los siguientes resultados.

| | |
|---|------|
| Condiciones de la reacción | |
| Número de revoluciones del agitador rpm | 2000 |
| Temperatura °C | 130 |
| Composición del producto | |
| n-pentanal (% en masa) | 4,9 |
| 2-propilheptenal (% en masa) | 91,3 |
| Resto (incl. agua disuelta) | 3,8 |
| Grado de conversión | |
| n-pentanal | 0,95 |
| | |

ES 2 908 302 T3

| | |
|--|-----|
| Condiciones de la reacción | |
| Salida fase orgánica kg/h | 5,8 |
| Corriente másica pentanal kg/h | 0,3 |
| Corriente másica 2-propilheptenal kg/h | 5,8 |

Ejemplo 3: Aldolización de n-pentanal y 2-metilbutanal, incluida la condensación para dar aldehídos C10 α,β -insaturados en un tubo de circulación.

5 Los aldehídos C10 α,β -insaturados se prepararon en un tubo DN15 de tres metros de longitud con un diámetro interno de 17,3 mm. Este tubo tenía el volumen de 6,8 litros. Aproximadamente el 50 % del volumen total estaba ocupado con mezcladores estáticos con un diámetro del canal de 2 mm. Los elementos mezcladores están constituidos por laminillas ranuradas que forman canales abiertos que se entrecruzan. Los canales están dispuestos en el tubo de manera desplazados entre sí con una distancia de una longitud de mezcla de 90 °. A través de este tubo se construyó, con ayuda de una bomba, un circuito continuo de una fase de catalizador de 80 l/h. Como fase de catalizador pasó a
10 emplearse una solución acuosa al 2,1 % de lejía de sosa.

El educto contenía 98,3 % en masa de n-pentanal, las proporciones hasta el 100 % se componían de componentes secundarios. El educto se aportó al circuito del catalizador poco antes de comenzar el mezclador estático de forma continua con 8 l/h.

15 La mezcla de dos fases que resulta en la salida del reactor se separó en un recipiente de separación de fases en una fase de producto orgánica y una fase de catalizador.

La instalación se hizo funcionar bajo una atmósfera de nitrógeno a una presión de 4 bares y después de un funcionamiento estacionario durante tres horas, se determinaron los siguientes resultados.

| | |
|---|------|
| Condiciones de la reacción | |
| Temperatura °C | 130 |
| Composición del producto | |
| n-pentanal (% en masa) | 2,9 |
| 2-propilheptenal (% en masa) | 93,3 |
| Resto (incl. agua disuelta) | 2,8 |
| Grado de conversión de n-pentanal (Xi1) | 0,97 |

Ejemplo 4

20 El producto resultante del Ejemplo 3 se combinó con una mezcla de aldehídos C5, consistente en 50 % en masa de n-pentanal y 50 % en masa de 2-metilbutanal, de modo que a continuación aprox. 7,3 % de la mezcla de aldehídos C5 y 92,7 % del producto de aldolización estaban presentes en la masa de partida. A continuación, esta mezcla se sometió a una hidrogenación. Para la hidrogenación se empleó una instalación de circulación análoga al documento DE 102009045718 A1, Ejemplo 1. Análogamente a ello, se emplearon 105 g de catalizador con Cu (6 % en masa)/Ni
25 (3,1 % en masa)/Cr (0,6 % en masa) sobre Al₂O₃ como productos extrudidos en forma de cordón con un diámetro de 1,5 mm y una longitud de 3-5 mm. Las condiciones de la reacción ascendieron a 180 °C y 25 bares absolutos. La aportación de educto ascendió a 100 ml/h en el caso de una cantidad de circulación de 40 l/h y una cantidad de gas de escape de 60 NI/h.

| | 7,3 % de aldehídos C5 / 92,7 % de producto de aldolización | |
|-------------------------------------|--|----------|
| Composición | Alimentación | Producto |
| n-pentanal (% en masa) | 6,3 | 0,1 |
| 2-metilbutanal (% en masa) | 3,7 | 0,0* |
| 2-propilheptenal (% en masa) | 87,3 | 0,9 |
| 4-propil-4-metilhexanal (% en masa) | 0,0* | 0,0* |
| n-pentanol (% en masa) | 0,0* | 6,2 |
| 2-metilbutanol (% en masa) | 0,0* | 3,6 |

ES 2 908 302 T3

| | | |
|--|--|------|
| | 7,3 % de aldehídos C5 / 92,7 % de producto de aldolización | |
| 2-propilheptanol (% en masa) | 0,0* | 85.6 |
| 4-propil-4-metilhexanol (% en masa) | 0,0* | 3.6 |
| Resto | 2,7 | 3.6 |
| Proporción de n-pentanol referida a los alcoholes C5 en el producto | | 0.63 |
| Proporción de 2-propilheptanol referida a los alcoholes C10 en el producto | | 1.0 |
| * por debajo del límite de detección | | |

Ejemplo 5

- 5 Para la observación de la purificación de la corriente de producto a partir de la hidrogenación se llevaron a cabo estudio de simulación. En este caso, se separó una corriente de producto, consistente en alcoholes C10 y C5, en las distintas fracciones según la Figura 2. Para ello se utilizó Aspen Plus V7.3 con el método PSRK (predicho Soave-Redlich-Kwong). Las columnas se calcularon como modelos Radfrac y las columnas se diseñaron de modo que era posible una separación de los productos con una pureza de aprox. 99,9 %. Para alcanzar las calidades del producto están previstas cuatro columnas con diferentes especificaciones.

| | Etapas de separación teóricas |
|-------------|-------------------------------|
| Columna I | 65 |
| Columna II | 20 |
| Columna III | 10 |
| Columna IV | 55 |

- 10 Mediante la adición de agua (en la alimentación de la columna I) se favorece la separación de los productos de bajo punto de ebullición. Con el fin de que el agua no se acumule en las columnas y se forme una fase acuosa, se separa agua en la parte superior de cada una de las columnas en un decantador.

| | Alimentación | Corriente de producto 1 (alcohol a base de aldehídos α,β) | Corriente de producto 2 (alcohol a base de aldehídos de partida) |
|-------------------------------------|--------------|---|--|
| 2-propilheptenal (% en masa) | 0,9 | 0 | 0 |
| n-pentanol (% en masa) | 2,8 | 0 | 55,5 |
| 2-metilbutanol (% en masa) | 2,8 | 0 | 44,4 |
| 2-propilheptanol (% en masa) | 87,5 | 95,4 | 0 |
| 2-propil-4-metilhexanol (% en masa) | 4,2 | 4,6 | 0 |
| H ₂ O | 1,7 | 0 | 0 |

Ejemplo 6

- 15 Alternativamente a la separación con 4 columnas, la separación puede llevarse a cabo con ayuda de columnas con pared de separación (asimismo con Aspen Plus V7.3, PSRK y Radfrac simulado). Si, p. ej., las columnas 2 y 3 se reemplazan por una columna con pared de separación de 31 etapas, el alcohol de los aldehídos de partida puede ser retirado como fracción media.

- 20 La pared de separación se extiende en este caso a lo largo de 14 de las 31 etapas de separación. El producto se evacua en la 15ª etapa. La corriente de vapor que incide desde abajo sobre la pared de separación se añade en partes

iguales a los dos segmentos de la columna, mientras que, por el contrario, el 75 % de la corriente de líquido se conduce al lado del producto y el 25 % al lado de la alimentación.

Si el producto de la parte superior de la columna 1 se conduce a la columna con pared de separación, resulta la siguiente distribución de producto:

| | Alimentación a la columna con pared de separación | Producto (corriente lateral de la columna con pared de separación) |
|-------------------------------------|---|--|
| H ₂ O (% en masa) | 7,4 | 0 |
| n-pentanol (% en masa) | 39,3 | 66,9 |
| 2-metilbutanol (% en masa) | 39,5 | 33,1 |
| 2-propilheptanol (% en masa) | 0 | 0 |
| 2-propil-4-metilhexanol (% en masa) | 0,6 | 0 |
| 2-propilheptenal (% en masa) | 13,2 | 0 |

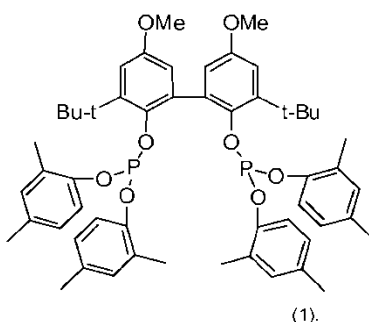
5 Los resultados demuestran que es posible un control de las cantidades de alcohol C_n y de alcohol C_{2n} con el modo de proceder descrito y también se puede controlar de manera correspondiente la distribución de isómeros C_n.

Lista de símbolos de referencia

- 1 producto de hidroformilación
- 10 1a corriente con una mayor proporción de aldehídos lineales que el producto de hidroformilación
- 1b corriente con una mayor proporción de aldehídos ramificados que el producto de hidroformilación
- 2 mezcla a base de producto de aldolización y corriente con una proporción mayor de aldehídos ramificados que el producto de hidroformilación
- 15 3 producto de hidrogenación (con n = 5 en esencia agua, butano, buteno, aldehídos C₅, 2-metilbutanol, pentanol, nonano, aldehídos C₁₀ α,β-insaturados, aldehídos C₁₀, alcoholes C₁₀ α,β-insaturados, alcoholes C₁₀, oligómeros C₁₀₊ con más de 10 átomos de carbono)
- 4 alcohol C_n (con n = 5, en esencia 2-metilbutanol, pentanol)
- 5 alcohol C_{2n} (con n = 5, en esencia alcoholes C₁₀)
- 20 6 corriente ligera de alcohol C₁₀ empobrecida con porciones de agua heterogénea (con n = 5, en esencia agua (heterogénea), butano, buteno, aldehídos C₅, 2-metilbutanol, pentanol, nonano, aldehídos C₁₀ α,β-insaturados, aldehídos C₁₀, alcoholes C₁₀ α,β-insaturados)
- 7 fase acuosa
- 8 fase orgánica alcohol C₁₀ empobrecida con agua homogénea (con n = 5, en esencia agua (homogénea), butano, buteno, aldehídos C₅, 2-metilbutanol, pentanol, nonano, aldehídos C₁₀ α,β-insaturados, aldehídos C₁₀, alcoholes C₁₀ α,β-insaturados)
- 25 9 corriente ligera (con n =5, en esencia agua (homogénea), butano, buteno,, aldehídos C₅, 2-metilbutanol, pentanol, nonano)
- 10 fase orgánica con agua homogénea (con n = 5, en esencia agua (homogénea), butano, buteno, aldehídos C₅, 2-metilbutanol, pentanol, nonano)
- 30 11 fase acuosa
- 12 corriente de productos de alto punto de ebullición (con n = 5, en esencia 2-metilbutanol, pentanol, aldehídos C₁₀ α,β-insaturados, aldehídos C₁₀, alcoholes C₁₀ α,β-insaturados)
- 14 corriente de productos de alto punto de ebullición (con n = 5, en esencia, aldehídos C₁₀ α,β-insaturados, aldehídos C₁₀, alcoholes C₁₀ α,β-insaturados)
- 35 15 corriente de productos de alto punto de ebullición (con n = 5, en esencia alcoholes C₁₀, oligómeros C₁₀₊ con más de 10 átomos de carbono)
- 18 corriente de productos de alto punto de ebullición (con n = 5, en esencia, oligómeros C₁₀₊ con más de 10 átomos de carbono)
- 19 retorno
- 40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de alcoholes C_n y C_{2n} saturados con $n = 5$, que comprende las etapas de procedimiento
- 5 a) provisión de una mezcla de aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$, en donde la proporción de aldehídos no ramificados asciende al menos a 20 % en peso, referido a los aldehídos C_n proporcionados con $n = 5$,
- b) realización de una destilación para la separación, al menos parcial, de los aldehídos C_n isoméricos con $n = 5$ en una primera corriente con una mayor proporción de aldehídos lineales que la mezcla proporcionada en a), y en una segunda corriente con una mayor proporción de aldehídos ramificados que la mezcla proporcionada en a),
- 10 c) realización de una condensación aldólica de los aldehídos contenidos en la primera corriente con una mayor proporción de aldehídos lineales que la mezcla proporcionada en a), obteniéndose una mezcla a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados,
- d) mezclado de la mezcla obtenida en c) a base de los aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados con la segunda corriente proporcionada en b) con una proporción mayor de aldehídos C_n ramificados con $n = 5$ que la mezcla proporcionada en a),
- 15 e) hidrogenación de la mezcla obtenida en d) a base de aldehídos C_n y C_{2n} α,β -insaturados y aldehídos C_n con $n = 5$ con hidrógeno, obteniéndose una mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} saturados y
- f) separación de la mezcla a base de alcoholes C_n y C_{2n} .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los aldehídos C_n empleados en la etapa a), con $n = 5$, se prepararon mediante hidroformilación de olefinas isoméricas con 4 átomos de carbono con gas de síntesis en presencia de un catalizador de la hidroformilación, bajo formación de los aldehídos mencionados.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que en la hidroformilación se emplea un sistema catalítico que contiene rodio como átomo central y que está complejoado con el ligando (1):



- 25 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la condensación aldólica en la etapa c) se lleva a cabo en presencia de lejía de sosa.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la condensación aldólica de los aldehídos C_n conforme a la etapa c) tiene lugar en un reactor de tubo, el cual contiene al menos un módulo de mezclado que dispersa el educto aldehído en gotitas con un diámetro medio (diámetro de Sauter) de 0,2 mm a 2
- 30 mm en la fase de catalizador continua (lejía del proceso), la cual se compone de lejía de sosa y sales de sodio de ácidos carboxílicos y presenta un contenido en sodio de 0,6 a 1,75 % en masa, así como un valor del pH en el intervalo de 12,5 a 13,5.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la condensación aldólica de los aldehídos C_n se lleva a cabo conforme a la etapa c) en el intervalo de temperaturas de 100 a 150 °C.
- 35 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la presión de la reacción en el reactor en el caso de la condensación aldólica de los aldehídos C_n conforme a la etapa c) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1,0 Mpa.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la hidrogenación conforme a la etapa e) se encuentra en el intervalo de temperaturas de 170 °C a 200 °C a una presión de $15 \cdot 10^5$ Pa a $30 \cdot 10^5$ Pa
- 40 en un catalizador de soporte, el cual contiene como componentes activos al menos níquel y cobre.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la hidrogenación conforme a la etapa e) se lleva a cabo con hidrógeno en un intervalo de presiones de 5 a 100 bares y las temperaturas de hidrogenación se encuentran entre 120 y 220 °C.

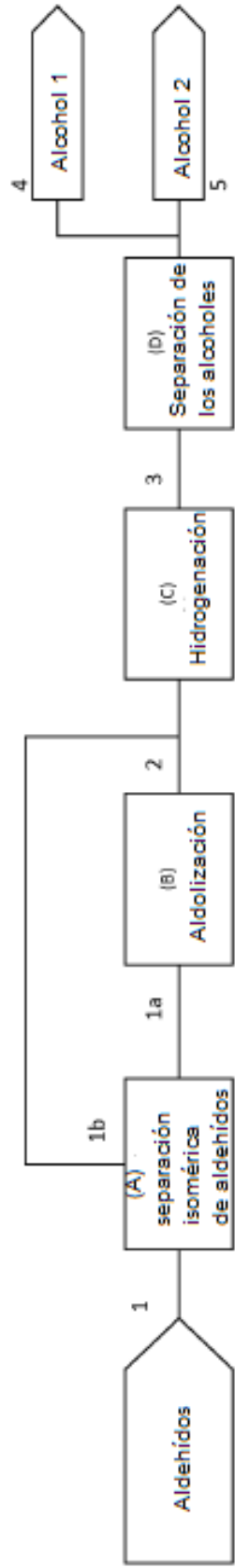


Fig. 1

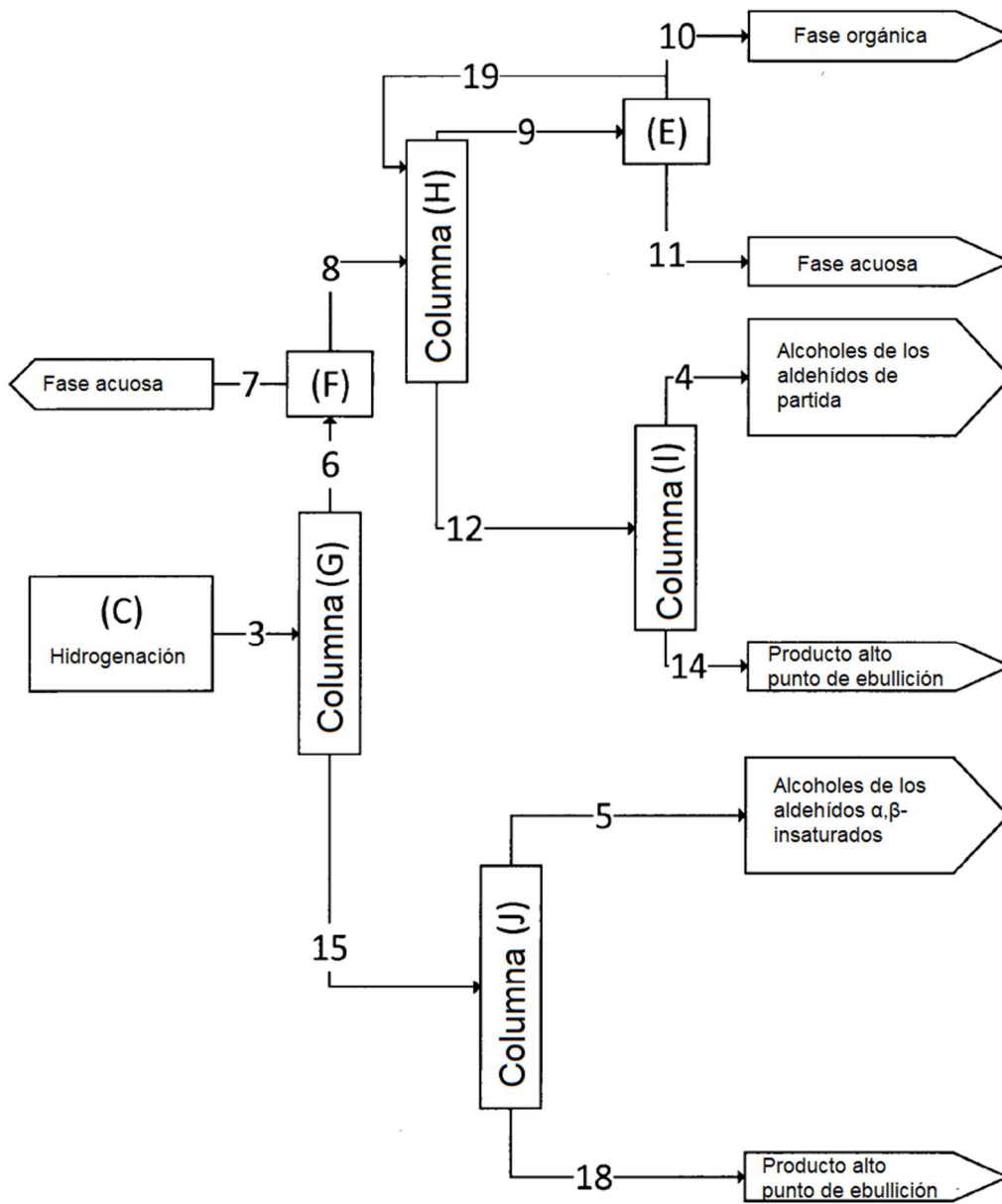


Fig. 2

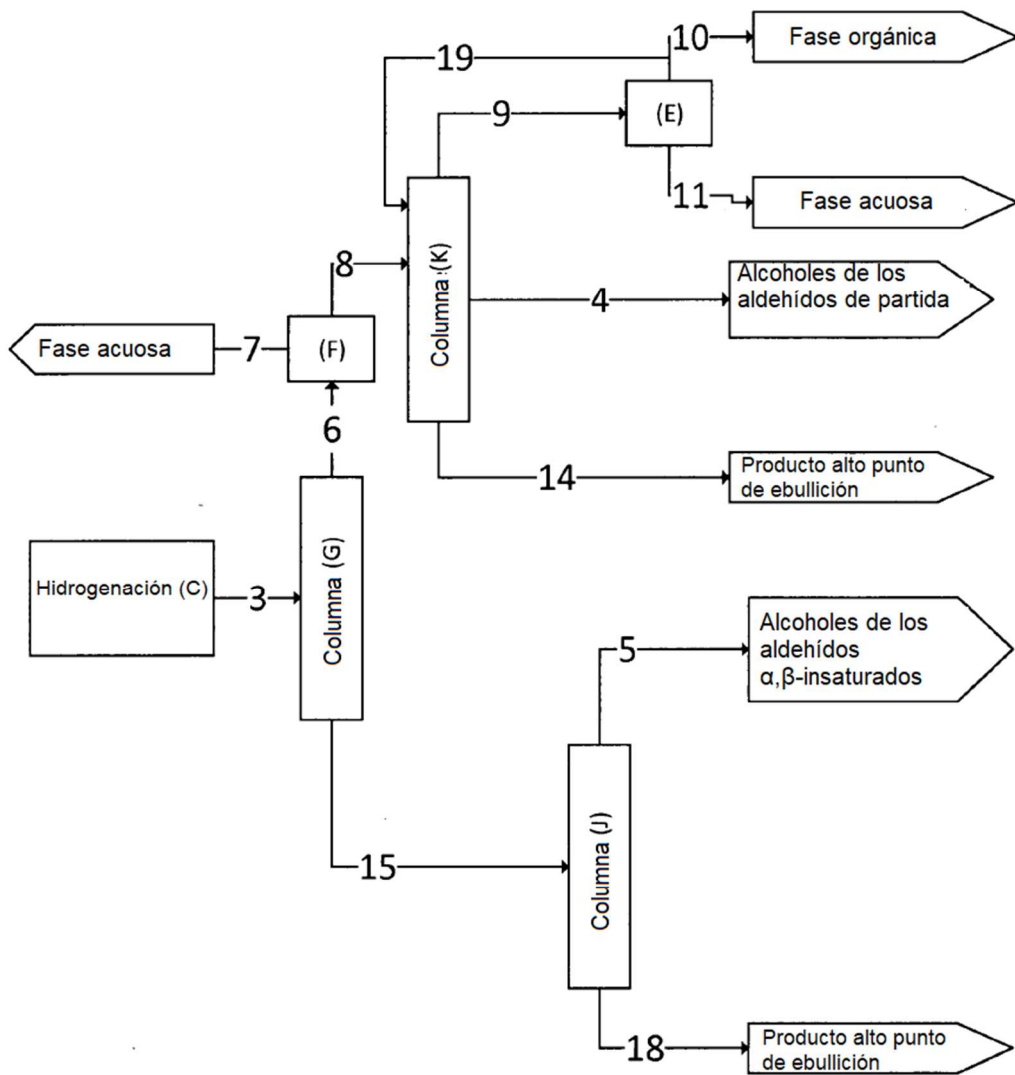


Fig. 3

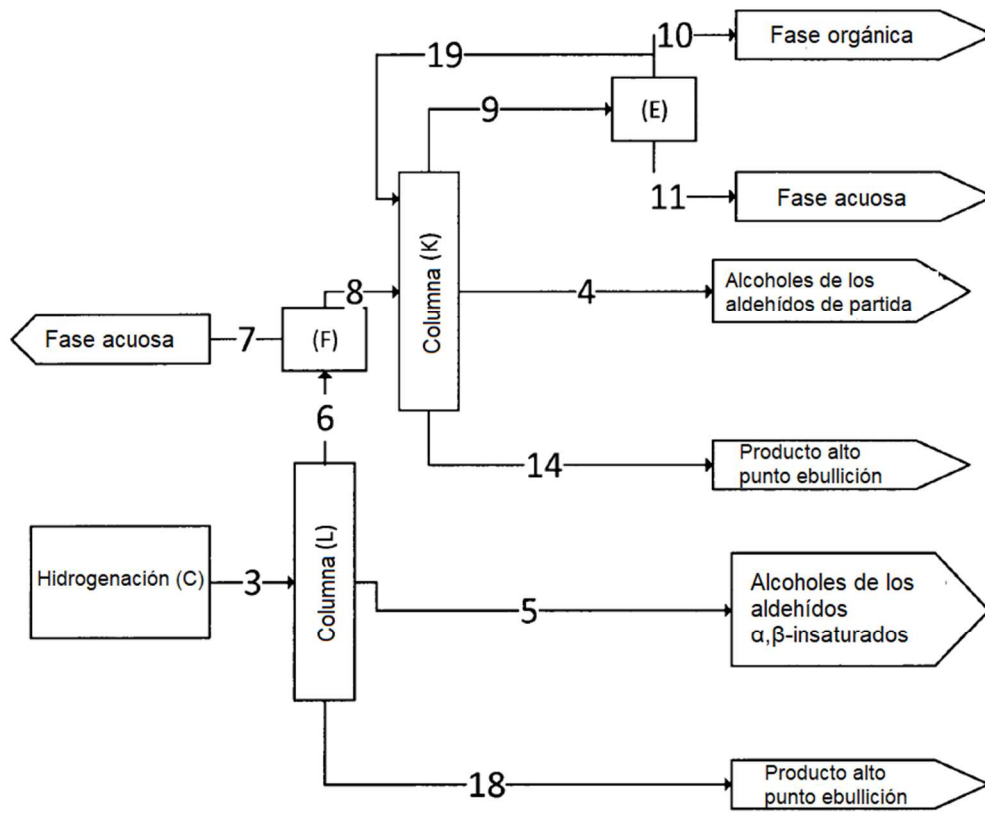


Fig. 4