

PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE CITRAL Y PRODUCTOS RELACIONADOS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a procesos para preparar 3-metil-2-butenal (prenal), para preparar 3-metil-2-buten-1-ol (prenol), para preparar acetato de diprenilo de prenal, así como para preparar 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (cital), en donde el contenido de aldehído en una o más corrientes de reactivos se mantienen por debajo de los umbrales. Además, la presente invención se refiere a corrientes de productos obtenibles de prenal, prenol, acetato de diprenilo de prenal, así como cital. En particular, la presente invención se refiere a tales procesos mediante el uso de isoprenol como educto. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso mejorado para preparar prenol a partir de isoprenol, para preparar prenal a partir de isoprenol, para preparar acetato de diprenilo de prenal a partir de isoprenol, así como a un proceso mejorado para la preparación de cital a partir de isoprenol.

De acuerdo con la invención, un proceso para la preparación de 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (cital) comprende hacer reaccionar al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener isoprenol (etapa a). El isoprenol obtenido en la etapa a) se isomeriza para obtener prenol al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo (etapa b). Además, el prenal se obtiene mediante al menos una de las etapas c-i) y c-ii): c-i) someter el isoprenol obtenido en la etapa a) a deshidrogenación oxidativa para obtener prenal y/o isoprenal; c-ii) oxidar el prenol obtenido en la etapa b) para obtener prenal. Además, el prenol obtenido en la etapa b) se condensa con el prenal obtenido en la etapa c) para obtener acetal de diprenilo de prenal (etapa d). Además, el acetal de diprenilo de prenal obtenido en la etapa d) se somete a condiciones de escisión para obtener cital a través de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno (etapa e). La etapa c-i) se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una relación en peso de aldehídos con respecto a isoprenol de menos de 0,04.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Prenal, prenol, acetato de diprenilo de prenal y cital son compuestos químicos que pueden utilizarse como productos o como eductos para numerosas reacciones adicionales. Los compuestos químicos mencionados anteriormente pueden obtenerse

a partir de reacciones mediante el uso de isoprenol como educto y/o producto intermedio.

El prenol se busca como intermediario para la síntesis de aromas, vitaminas y carotenoides. Su preparación mediante la isomerización de isoprenol sobre catalizadores adecuados es conocida por las personas del oficio de nivel medio y se ha descrito ampliamente en la literatura.

El isoprenol puede isomerizarse a 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) en presencia de hidrógeno y un catalizador, donde el catalizador utilizado es en particular un catalizador de lecho fijo que contiene paladio y selenio o telurio o una mezcla de selenio y telurio sobre un soporte de sílice. De J. Am. Chem. Soc., 85 (1963), páginas 1549 a 1550, la isomerización de un alcohol insaturado con un compuesto de carbonilo de un metal del grupo VIII. El grupo de catalizadores de la Tabla periódica de los elementos es muy conocido. Este proceso produce numerosos subproductos y derivados, por ejemplo, los aldehídos correspondientes.

DE-C-19 01 709 describe un proceso para la preparación de compuestos de buten-2-ol-4 en donde los compuestos de buten-1-ol-4 se hacen reaccionar en presencia de paladio o compuestos de paladio e hidrógeno. Sin embargo, cuando se utiliza paladio puro en presencia de hidrógeno, el enlace doble de los compuestos se hidrogena en gran medida y se forma un producto saturado.

Además, se forman como subproductos compuestos de bajo punto de ebullición tal como hidrocarburos y aldehídos, por ejemplo, mediante hidrogenólisis e isomerización. La hidrogenación del enlace doble no es conveniente, ya que para algunos butenoles solamente existen pequeñas diferencias en el punto de ebullición entre el producto de inicio sin reaccionar y el producto de hidrogenación. Por ejemplo, el punto de ebullición de 3-metil-3-buten-1-ol a 1020 mbar es 131,5 °C, mientras que el punto de ebullición del correspondiente producto de hidrogenación, 3-metil-1-butanol, es 130,9 °C. Esto dificulta la separación del producto de hidrogenación del producto de inicio mediante destilación.

Un proceso para la isomerización de compuestos de 3-buten-1-ol a los correspondientes compuestos de 2-buten-1-ol se conoce de DE-A 27 51 766, donde la isomerización se lleva a cabo en presencia de paladio y selenio o telurio como catalizador e hidrógeno. Se utiliza paladio y selenio sobre carbón activado como catalizador. Otros soportes que se pueden utilizar incluyen sulfato de bario, gel de sílice, alúmina y zeolitas. Los catalizadores también se pueden utilizar sin soportes. Se forman proporciones relativamente altas de compuestos de punto de ebullición ligeros,

tales como isopreno y metilbutenos. Las isomerizaciones catalíticas conocidas se llevan a cabo de manera discontinua, por ejemplo, en un tanque agitado en modo de suspensión. Sin embargo, dado que la isomerización de enlace doble de butenoles sustituidos es una reacción de equilibrio, no se obtiene una conversión completa de sustancias, sino que siempre permanece una porción del material de inicio, que debe separarse de los subproductos formados para su uso posterior. Para llevar a cabo la isomerización de manera más económica, debería ser posible llevar a cabo la reacción de manera continua y debería conducir a una proporción mínima de productos de hidrogenación o de compuestos de bajo punto de ebullición.

EP-A 841 090 describe un proceso para la producción continua de compuestos de 2-buten-1-ol mediante la isomerización de compuestos de 3-buten-1-ol, donde la cantidad de productos de hidrogenación y compuestos de punto de ebullición ligeros es muy baja. El catalizador utilizado es un catalizador de lecho fijo que contiene paladio y selenio o telurio o una mezcla de selenio y telurio sobre un soporte de sílice y que tiene un área de superficie BET de 80 a 380 m²/g y un volumen de poro de 0,6 a 0,95 cm³/g en el diámetro de poro varía de 3 nm a 300µm, donde de 80 a 95 % del volumen de poro se encuentra diámetro de poro varía de 10 a 100 nm.

Existe una necesidad continua de procesos que mantengan una alta conversión y selectividad en el tiempo y eviten la desactivación del catalizador.

El prenol tiene una función importante en la producción de citral.

El citral es un intermediario valioso para la producción de diversas composiciones odoríferas y fragancias, tales como geraniol. Además, el citral también ha cobrado importancia como material de inicio para la producción de vitaminas, especialmente vitamina A.

WO 2008/037693 divulga un método para producir citral. Dicho método implica las siguientes etapas:

- a) 3-metil-3-buten-1-ol (isoprenol) se produce a partir de isobutileno y formaldehído;
- b) 3-metil-2-butenal (prenal) y 3-metil-3-butenal (isoprenal) se producen a partir de 3-metil-3-buten-1-ol (isoprenol) mediante deshidrogenación oxidativa por medio de un gas que contiene oxígeno sobre un catalizador de soporte de plata;
- c) el 3-metil-2-butenal (prenal) adicional se produce a partir de una mezcla que contiene 3-metil-3-butenal (isoprenal) mediante isomerización;
- d) 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) se produce a partir de 3-metil-3-buten-1-ol (isoprenol) mediante isomerización;

- e) el acetal insaturado 3-metil-2-butenal-diprenilacetal se produce a partir de 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) y 3-metil-2-butenal (prenal) mediante el uso de un catalizador ácido; y
- f) 3,7-dimetil-octa-2,6-dieno-al (citral) se obtiene a partir de 3-metil-2-butenal-diprenilacetal mediante escisión y posterior redistribución.

Este proceso complejo de múltiples etapas es propenso a reacciones secundarias no deseadas que reducen el rendimiento de citral alcanzable. Dicho de otro modo, las etapas individuales presentan una selectividad menor de 100 % y la cantidad de subproductos formados puede ser mayor que la deseada. Tales subproductos reducen la selectividad deseada de la conversión y generalmente deben eliminarse del producto citral antes de su uso posterior. Se requiere una cantidad sustancial de energía para separar los subproductos del citral y normalmente se producen pérdidas significativas de citral. Tales pérdidas pueden hacer que el uso de una secuencia de reacción que de otro modo sería ventajosa sea comercialmente poco atractivo.

Todavía existe una necesidad insatisfecha de procesos de preparación de prenal, prenol, acetato de diprenilo de prenal y citral con una selectividad mejorada y/o rendimientos mejorados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Sorprendentemente, los procesos para la preparación de prenal, prenol, acetato de diprenilo de prenal, así como citral se pueden mejorar al mantener el contenido de aldehído por debajo de umbrales bastante bajos en una o más corrientes de reactivos, en particular una o más corrientes de reactivos al llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa de isoprenol a prenal y/o isoprenal y/o al llevar a cabo la isomerización de isoprenol a prenol.

En un primer aspecto, un objeto de la invención es proporcionar un proceso mejorado para la preparación de 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) a partir de 3-metil-3-buten-1-ol (isoprenol) mediante isomerización que mantiene una alta conversión y selectividad a lo largo del tiempo y evita la desactivación del catalizador.

Sorprendentemente, se descubrió ahora que la presencia de aldehídos, especialmente formaldehído y/o prenal, en la corriente de reactivos es perjudicial para la actividad y selectividad del proceso y puede acelerar la desactivación y/o contaminación del catalizador en la isomerización de isoprenol a prenol.

En el primer aspecto, la invención por lo tanto se refiere a un proceso para la

preparación de 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) al poner una corriente de reactivos que comprende 3-metil-3-buten-1-ol (isoprenol) en contacto con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo, preferentemente en presencia de hidrógeno, para obtener una corriente de productos que contiene prenol, caracterizado por mantener en la corriente de reactivos una concentración de aldehídos de menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,4 % en peso, en particular menos de 0,3 % en peso, o menos de 0,25 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm, o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

En formas de realización aun más preferidas, la concentración de aldehídos se mantiene a menos de 0,2 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

En un segundo aspecto, un objeto de la invención es recomendar un proceso mejorado para la preparación de citral.

En términos generales, la invención proporciona un proceso para la preparación de 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral) que comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener isoprenol;
- b) isomerizar isoprenol para obtener prenol;
- c) convertir isoprenol o prenol en prenal, lo que implica isomerización y una deshidrogenación oxidativa en cualquier orden;
- d) condensar prenol con prenal para obtener acetal de diprenilo de prenal;
- e) someter acetal de diprenilo de prenal a condiciones de escisión para obtener citral a través de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno.

En particular, el segundo aspecto de la invención proporciona un proceso para la preparación de 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral) que comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener isoprenol;
- b) isomerizar el isoprenol obtenido en la etapa a) para obtener prenol al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo, preferentemente en presencia de

hidrógeno;

- c) proporcionar prenal mediante al menos una de c-i) y c-ii):
 - c-i) someter el isoprenol obtenido en la etapa a) a deshidrogenación oxidativa para obtener prenal y/o isoprenal al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador heterogéneo de deshidrogenación oxidativa, en presencia de oxígeno molecular y opcionalmente isomerizar al menos parte del isoprenal a prenal;
 - c-ii) oxidar el prenol obtenido en la etapa b) para obtener prenal al poner una corriente de reactivos que comprende prenol en contacto con al menos un oxidante y al menos un catalizador de oxidación, preferentemente en presencia de una fase líquida;
- d) condensar el prenol obtenido en la etapa b) con el prenal obtenido en la etapa c) para obtener acetal de diprenilo de prenal; y
- e) someter el acetal de diprenilo de prenal obtenido en la etapa d) a condiciones de escisión para obtener citral a través de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno.

El proceso cumple la siguiente condición 1) y preferentemente la siguiente condición 2), o el proceso cumple al menos una de las siguientes condiciones 1) y 2):

- 1) La etapa c-i) se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una relación en peso de aldehídos con respecto a isoprenol de menos de 0,04.
- 2) La etapa b) se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una concentración de aldehídos de menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,4 % en peso, en particular menos de 0,3 % en peso o menos de 0,25 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, y, opcionalmente, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

En un aspecto adicional, un objeto de la invención es proporcionar un proceso mejorado para la preparación de prenal.

En términos generales, la invención proporciona un proceso para la preparación de prenal que comprende una etapa de someter isoprenol a deshidrogenación oxidativa para obtener prenal y/o isoprenal al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador

heterogéneo de deshidrogenación oxidativa, en presencia de oxígeno molecular y opcionalmente isomerizar al menos parte del isoprenal a prenal, en donde la etapa se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una relación en peso de aldehídos con respecto a isoprenol de menos de 0,04.

Sorprendentemente, como se comprobó de manera experimental, tal proceso para la preparación de prenal es particularmente beneficioso. Puede proporcionar una alta selectividad de la reacción a prenal y a la vez mantener altos rendimientos.

En aun otro aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de acetal de diprenilo de prenal.

En términos generales, la invención proporciona un proceso para la preparación de acetal de diprenilo de prenal que comprende la etapa de condensar prenal con prenol, en donde al menos uno de prenal y/o prenol se puede obtener (o se obtiene) de acuerdo con un proceso de la presente invención.

Como lo demuestran los hallazgos experimentales, tal proceso para la preparación de acetal de diprenilo de prenal es particularmente beneficioso. Puede proporcionar una alta selectividad de la reacción a acetal de diprenilo y a la vez mantener altos rendimiento.

Preferentemente, cuando se prepara prenal, prenol, acetal de diprenilo de prenal o citral, el isoprenol puede obtenerse a partir de la reacción de al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener el isoprenol.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a corrientes de productos de prenal, prenol, acetal de diprenilo de prenal y citral que se pueden obtener (o que se obtienen) a partir de un proceso de la presente invención. En una forma de realización preferida, se puede obtener (o se obtiene) una corriente de productos que contiene prenol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25. En una forma de realización preferida, se puede obtener (o se obtiene) una corriente de productos que contiene prenal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 13 a 16. En una forma de realización preferida, se puede obtener (o se obtiene) una corriente de productos que contiene acetal de diprenilo de prenal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, 10 a 17 y 26 a 30. En una forma de realización preferida, se puede obtener (o se obtiene) una corriente de productos que contiene citral de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32. Como se demostró experimentalmente, las corrientes de productos puede contener los respectivos productos con una selectividad particularmente alta. Por lo tanto, los productos que se pueden obtener (o que se obtienen) pueden presentar

características especiales y técnicamente beneficiosas.

Definiciones

Como se usa en la presente y de aquí en adelante, la expresión "concentración de aldehídos en la corriente de reactivos" se refiere a la concentración total de aldehídos existentes en la corriente de reactivos. Los aldehídos incluyen aquellos intrínsecos al proceso de preparación de isoprenol y aquellos formados mediante oxidación e isomerización. Por lo tanto, los aldehídos generalmente incluyen formaldehído y/o prenatal. En una forma de realización, los aldehídos cuya concentración se determina son la suma de formaldehído y prenatal. Por lo tanto, si formaldehído y prenatal son los únicos aldehídos existentes en la corriente de reactivos, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos es la suma de las respectivas concentraciones de formaldehído y prenatal.

Como se usa en la presente y de aquí en adelante, el término "ppm" se refiere a partes por millón (ppm, 10^{-6}).

Como se usa en la presente, "fuente de formaldehído" se refiere a cualquier fuente que contiene formaldehído o que sea capaz de escindir el formaldehído. Las fuentes de formaldehído incluyen soluciones acuosas de formaldehído y oligómeros o polímeros de formaldehído, tal como paraformaldehído.

En toda la memoria descriptiva, las expresiones "% en peso" y "por ciento en peso" se usan como sinónimos.

Como se usa en la presente y de aquí en adelante, la expresión "corriente de reactivos" se refiere a una corriente que comprende un reactivo o reactivos consumidos en el curso de una reacción química. En este sentido, la corriente de reactivos puede comprender además solventes, catalizadores, aditivos y/o cualquier otra sustancia implicada en la reacción química.

Como se usa en la presente y de aquí en adelante, la expresión "corriente de isoprenol sin reaccionar" se refiere a una corriente que se deriva de un proceso de isomerización de isoprenol y comprende isoprenol sin reaccionar del proceso de isomerización de isoprenol. En este sentido, la corriente de isoprenol sin reaccionar puede comprender además solventes, catalizadores, aditivos y/o cualquier otra sustancia implicada en el proceso de isomerización de isoprenol.

Como se usa en la presente y de aquí en adelante, la expresión "corriente de isoprenol crudo" se refiere a una corriente de productos de un proceso de producción de isoprenol de la cual se ha eliminado el isobutileno sin reaccionar. La eliminación de

aldehídos, tal como formaldehído y/o prenal, se logra en una unidad de purificación después de la síntesis de isoprenol. A continuación se describe con más detalle un método preferido para recuperar aldehídos de una corriente de isoprenol crudo a la que se agrega una corriente de isoprenol sin reaccionar.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El primer aspecto y el segundo aspecto de la invención se analizan con más detalle a continuación.

Primer aspecto de la invención: Isomerización de isoprenol

Se descubrió que el deterioro de las propiedades del catalizador está relacionado con la presencia de aldehídos, especialmente formaldehído y/o prenal en la corriente de reactivos. El formaldehído se considera generalmente el más fundamental de estos aldehídos. Se cree que las reacciones de ensuciamiento del catalizador, como la condensación y la polimerización, son las principales reacciones implicadas en la formación de carbono o coque en el catalizador. Se cree que esta formación de carbono implica la condensación térmica de aldehídos, por ejemplo, formaldehído y/o prenal, o de estos aldehídos con los hidrocarburos olefínicos isoprenol. En presencia del catalizador, los productos de condensación primarios tienden a sufrir reacciones de deshidrogenación y polimerización, y a depositarse en el catalizador para luego someterse a deshidrogenación y descomposición adicional hasta que se forman depósitos carbonosos.

Se supone que uno de los mecanismos de contaminación del catalizador implica una deshidrogenación catalítica o no catalítica de aldehídos, especialmente formaldehído y/o prenal, a monóxido de carbono, que se quimisorbe en el catalizador y bloquea los centros activos.

Otra causa de desactivación del catalizador, que puede producirse en combinación con la causa de contaminación del catalizador mencionada anteriormente, es la formación de paraformaldehído o trioxano que puede depositarse, en forma de sólidos, sobre el catalizador y proteger las superficies catalíticamente activas del isoprenol que se está procesando. Esto conduce a una desactivación progresiva del catalizador.

De acuerdo con la invención, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos se mantiene, por lo tanto, a un cierto nivel o menos, es decir, menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,4 % en peso, en particular menos de 0,3

% en peso o menos de 0,25 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm, o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

En formas de realización aun más preferidas, la concentración de aldehídos se mantiene a menos de 0,2 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

Preferentemente, los aldehídos existentes en la corriente de reactivos comprenden formaldehído. También preferentemente, los aldehídos existentes en la corriente de reactivos comprenden prenatal además de formaldehído.

Con mayor preferencia, los aldehídos existentes en la corriente de reactivos consisten en prenatal y formaldehído. En ciertos casos, los aldehídos existentes en la corriente de reactivos consisten en formaldehído.

Preferentemente, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos es de menos de 0,5 % en peso, o 0,4 % en peso, o 0,3 % en peso, con mayor preferencia menos de 0,25 % en peso, o 0,2 % en peso, incluso con mayor preferencia menos de 0,15 % en peso, incluso con aun mayor preferencia menos de 0,1 % en peso, igual a o menor de 0,08 % en peso o menor de 0,05 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, pero de al menos 10 ppm en función del peso total de la corriente de reactivos. En otra forma de realización, la concentración de aldehídos es menor de 0,025 % en peso, mucho menor de 0,02 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos. En una forma de realización, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos. Las personas del oficio de nivel medio apreciarán que cualquiera de los límites superiores de concentración de aldehído se puede combinar con cualquiera de los límites inferiores de concentración de aldehído, en donde en ciertas formas de realización el aldehído es formaldehído, prenatal, o formaldehído y prenatal.

También preferentemente, la concentración de formaldehído en la corriente de reactivos es de menos de 0,5 % en peso, o 0,4 % en peso, o 0,3 % en peso, con mayor preferencia menos de 0,25 % en peso, o 0,2 % en peso, incluso con mayor preferencia menos de 0,15 % en peso, incluso con aun mayor preferencia menos de

0,1 % en peso, igual a o menor de 0,08 % en peso o menor de 0,05 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, pero de al menos 10 ppm en función del peso total de la corriente de reactivos. En otra forma de realización, la concentración de formaldehído es menor de 0,025 % en peso, mucho menor de 0,02 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de formaldehído en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

Si los aldehídos existentes en la corriente de reactivos comprende o consiste en formaldehído, la concentración de formaldehído en la corriente de reactivos es preferentemente es de menos de 0,5 % en peso o menos de 0,4 % en peso o menos de 0,3 % en peso, con mayor preferencia menos de 0,25 % en peso, o 0,2 % en peso, incluso con mayor preferencia menos de 0,15 % en peso, incluso con aun mayor preferencia menos de 0,1 % en peso o menos de 0,05 % en peso, con máxima preferencia menos de 0,025 % en peso o menos de 0,02 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm, o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

Preferentemente, la concentración de prenal en la corriente de reactivos es de menos de 0,3 % en peso, con mayor preferencia menos de 0,2 % en peso, incluso con mayor preferencia menos de 0,15 % en peso, en particular menos de 0,1 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, pero no menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

Por lo tanto, en formas de realización preferidas, los aldehídos en la corriente de reactivos consisten en o comprenden formaldehído y la concentración de formaldehído es de menos de 0,5 % en peso o menos de 0,4 % en peso o menos de 0,3 % en peso, con mayor preferencia menos de 0,25 % en peso, o 0,2 % en peso, incluso con mayor preferencia menos de 0,15 % en peso, incluso con aun mayor preferencia menos de 0,1 % en peso, igual a o menor de 0,08 % en peso o menor de 0,05 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, pero de al menos 10 ppm en función del peso total de la corriente de reactivos. En otra forma de realización, la concentración de formaldehído es de menos de 0,025 % en peso, con mayor preferencia menos de 0,02 % en peso, en función del peso total de la corriente

de reactivos, pero no menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos. En una forma de realización, la concentración de formaldehído es igual a o menor de 0,08 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, pero opcionalmente es al menos 10 ppm en función del peso total de la corriente de reactivos.

En una forma de realización, los aldehídos existentes en la corriente de reactivos consiste en prenal y formaldehído y, por lo tanto, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos corresponde a la suma de las concentraciones de prenal y formaldehído, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos, es decir, la suma de las concentraciones de prenal y formaldehído es de menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,4 % en peso, en particular menos de 0,3 % en peso o menos de 0,2 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

En un grupo de las formas de realización preferidas, la relación en peso de los aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído, con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos se ajusta a un cierto nivel o menos, es decir, menos de 0,04, preferentemente menos de 0,03, en particular menos de 0,02 o menos de 0,01. En formas de realización aun más preferidas, la relación en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, con respecto a isoprenol se ajusta a menos de 0,002 o menos de 0,001. En una forma de realización, la relación es menor de 0,0009.

Las expresiones "mantener en la corriente de reactivos" y "ajustar en la corriente de reactivos" o "se mantiene en la corriente de reactivos" o "se ajusta en la corriente de reactivos" con respecto a los niveles de aldehído en la corriente de reactivos se utilizan indistintamente en la presente.

Sin embargo, reducir la relación en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos más allá de cierto punto, lleva a un punto de rendimientos decrecientes rápidamente. La eliminación de aldehídos, especialmente de formaldehído y/o prenal implica costos operativos y de equipo adicionales. Se debe realizar un balance económico entre la mejora debida a la reducción de la relación y el costo de mantener dicha relación.

Por lo tanto, la relación en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, con respecto a isoprenol preferentemente no es menor de 0,0005 o, en algunos casos, no es menor de 0,0007.

Dado que la isomerización de enlace doble de isomerización de isoprenol a prenal es una reacción de equilibrio, no se logra una conversión completa de las sustancias en una sola pasada. En cambio, siempre queda una porción de isoprenol, cuyo isoprenol sin reaccionar se separa adecuadamente del prenal deseado. El isoprenol sin reaccionar puede reciclarse a la reacción de isomerización o puede dirigirse a otras reacciones que consuman isoprenol.

Por lo general, la corriente de reactivos comprenderá o consistirá en una corriente de isoprenol fresco. La expresión "corriente de isoprenol fresco" se refiere a una corriente de isoprenol obtenida directamente de la unidad de purificación después de la síntesis de isoprenol, es decir, de una unidad de purificación en donde se purifica una corriente de isoprenol crudo procedente de la reacción de isobuteno y formaldehído. La corriente de reactivos puede comprender además isoprenol sin reaccionar reciclado y/o isoprenol de otras fuentes.

Preferentemente, la corriente de reactivos comprende o consiste en una corriente de isoprenol fresco. También preferentemente, la corriente de reactivos comprende o consiste en una mezcla de corriente de isoprenol sin reaccionar y una corriente de isoprenol fresco.

En aun otra forma de realización, la corriente de reactivos consiste en una mezcla de la corriente de isoprenol sin reaccionar e isoprenol de otras fuentes. Otras fuentes de isoprenol son procesos distintos a la reacción de isobuteno y formaldehído, en donde el isoprenol se obtiene como subproducto o producto diana, o isoprenol de fuentes comerciales.

La presencia de aldehídos, especialmente formaldehído y/o prenal en la corriente de reactivos reduce tanto la actividad como la selectividad del catalizador y provoca un aumento en la caída de presión y la obstrucción del reactor. Además de aldehídos, especialmente formaldehído y/o prenal, otras impurezas que pueden estar presentes en la corriente de reactivos pueden causar una disminución en la actividad y selectividad del catalizador. Preferentemente, el equipo o las operaciones utilizados para mantener en la corriente de reactivos una cierta concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, o una cierta relación en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído o prenal con respecto a isoprenol también son eficaces para eliminar una porción importante de estas impurezas. En formas de realización

preferidas, la concentración en la corriente de reactivos de al menos una de las siguientes impurezas se mantiene por debajo del límite indicado, en particular de todas las siguientes impurezas:

Impureza	Límite de concentración (% en peso), en función del peso total de la corriente
Alcohol isoamílico	0,05
Prenol	0,20

El cumplimiento de estos límites es particularmente importante cuando la corriente de reactivos incluye corrientes de isoprenol de otras fuentes.

La reducción de la concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal en la corriente de reactivos reducirá inherentemente la relación en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos. Por lo tanto, lo siguiente se aplica para reducir la concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal en la corriente de reactivos, así como para reducir la relación en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos.

La presencia de formaldehído en la corriente de reactivos se debe a dos fuentes principales. El formaldehído puede estar presente en la corriente de isoprenol enviada al reactor, es decir, como una impureza originada en la etapa de elaboración de isoprenol. En la práctica industrial, el isoprenol se sintetiza a partir de isobuteno y formaldehído. Todo el formaldehído que no puede separarse en la etapa de purificación que sigue a la síntesis del isoprenol termina en la corriente de reactivos.

Además, el formaldehído también se genera *in situ*. Parte del isoprenol se divide de nuevo en isobuteno y formaldehído.

Dado que la mayoría de los procesos industriales continuos operan a niveles de conversión de pasada única de 50 a 60 % y con reciclaje del isoprenol no convertido, el formaldehído puede estar presente en la corriente de reciclaje de isoprenol no convertido si no se toman medidas para purificar la corriente que contiene isoprenol sin reaccionar. Se descubrió que la corriente de reciclaje de isoprenol no convertido constituye típicamente la fuente más grande de contaminación por formaldehído en la corriente de reactivos. El proceso generalmente se lleva a cabo con conversiones parciales, por ejemplo, con conversiones de 30 a 70 %, preferentemente de 50 a 60 %. Se separa una corriente de isoprenol sin reaccionar de la corriente de

productos. La corriente de isoprenol sin reaccionar se recicla, es decir, se combina con una corriente de alimentación fresca que comprende isoprenol (una corriente de isoprenol crudo) para proporcionar la corriente de reactivos. La corriente de isoprenol sin reaccionar comprende isoprenol como un constituyente principal, pero puede comprender además prenal, isoprenal, alcohol isoamílico, isovaleraldehído, ácido isovalérico, prenol, formaldehído. También puede contener trazas de otros C_3 y C_2 aldehídos y ácidos.

El prenal puede estar presente en la corriente de isoprenol enviada al reactor, es decir, como una impureza originada en la etapa de elaboración de isoprenol. La corriente de isoprenol puede contener además trazas de amoníaco, y/o compuestos oxigenados C_5 distintos de prenal además de formaldehído y/o prenal. Todas las impurezas de prenal y/o de otro tipo que no puedan separarse en la etapa de purificación después de la síntesis de isoprenol terminan en la corriente de reactivos.

Dado que la isomerización de enlace doble de isoprenol es una reacción de equilibrio, la conversión está necesariamente incompleta. Para un funcionamiento rentable del proceso, el isoprenol sin convertir debe eliminarse y reciclarse. El reciclaje de isoprenol puede, por lo tanto, (re)introducir formaldehído inadvertidamente en la etapa de isomerización si no se llevan a cabo etapas para purificar la corriente que contiene el isoprenol sin reaccionar.

La reducción de la concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en la corriente de reactivos, o la reducción de la relación en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos, se puede lograr de diferentes maneras.

En una forma de realización preferida, el proceso incluye separar una corriente de isoprenol sin reaccionar de la corriente de productos que contiene prenol, y opcionalmente eliminar al menos parte de los aldehídos, preferentemente parte del formaldehído y/o prenal, de la corriente de isoprenol sin reaccionar, seguido de la combinación de la corriente de isoprenol sin reaccionar con una corriente de isoprenol fresco para formar la corriente de reactivos.

En otra forma de realización preferida, el proceso incluye separar una corriente de isoprenol sin reaccionar de la corriente de productos que contiene prenol, combinar la corriente de isoprenol sin reaccionar con una corriente de isoprenol crudo que contiene isoprenol, agua y aldehídos, y eliminar los aldehídos, preferentemente el agua y los aldehídos, de la corriente combinada para formar la corriente de reactivos.

Como se mencionó anteriormente, la corriente de isoprenol crudo es

generalmente la corriente de productos de un proceso de producción de isoprenol del cual se eliminó isobutileno sin reaccionar. Esto significa que la eliminación de aldehído (preferentemente la eliminación de formaldehído y/o prenal, en particular, la eliminación de formaldehído) se logra en la unidad de purificación después de la síntesis de isoprenol. A continuación se describe con más detalle un método preferido para recuperar formaldehído de una corriente de isoprenol crudo a la que se agrega una corriente de isoprenol sin reaccionar.

Los aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, pueden eliminarse de corrientes de isoprenol a través de un método de separación convencional, tal como destilación, adsorción selectiva y/o reacción selectiva.

La eliminación de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, mediante destilación puede involucrar el uso de una única columna de destilación o una serie de columnas de destilación. Las torres y columnas utilizadas pueden ser columnas de destilación convencionales. Entre los tipos adecuados de columnas de destilación se incluyen las columnas empaquetadas, tales como las columnas con empaquetamiento aleatorio o empaquetamiento estructurado, las columnas de placas (es decir, columnas de bandejas), y las columnas mixtas que comprenden tanto empaquetamientos como bandejas.

Las columnas de placas adecuadas pueden comprender partes internas sobre las que fluye la fase líquida. Las partes internas adecuadas incluyen bandejas de tamiz, bandejas con tapa de burbujas, bandejas de válvula, bandejas de túnel y bandejas Thormann®, en particular bandejas con tapa de burbujas, bandejas de válvula, bandejas de túnel y bandejas Thormann®. Las columnas de empaquetamiento aleatorio se pueden rellenar con una variedad de cuerpos moldeados. La transferencia de calor y de masa se mejora mediante la ampliación del área de superficie mediante cuerpos moldeados, que suelen tener un tamaño en el rango de 25 a 80 mm. Entre los cuerpos moldeados adecuados se incluyen los anillos Raschig (cilindros huecos), anillos Lessing, anillos Pall, anillos Hiflow y monturas Intalox. Los materiales de empaquetamiento pueden proporcionarse en la columna de manera regular o irregular (como material a granel, es decir, sueltos). Los materiales adecuados incluyen vidrio, cerámica, metal y plástico.

Los empaquetamientos estructurados son un avance del empaquetamiento normal y tienen una estructura de forma regular. Esto permite reducir la pérdida de presión del flujo de gas. Entre los tipos adecuados de empaquetamientos estructurados se incluyen los empaquetamientos de tejido y lámina de metal.

La eliminación de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, mediante adsorción selectiva implica poner en contacto la corriente con un adsorbente que exhibe selectividad hacia aldehídos con un bajo peso molecular, especialmente formaldehído y/o prenal. Los materiales adsorbentes útiles deben proporcionar una alta selectividad y una alta capacidad de adsorción. Un requisito adicional y críticamente importante es que el material adsorbente no debe catalizar ni participar en reacciones químicas que puedan reducir la recuperación del (iso)prenal y/o volver inactivo al adsorbente. Los adsorbentes incluyen resinas de intercambio iónico, sólidos mesoporosos, carbones activados y zeolitas.

La eliminación de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, mediante reacción selectiva involucra exponer la corriente a condiciones de reacción en las cuales los aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, reaccionan selectivamente y se convierten en productos que son menos propensos a la obstrucción o a la desactivación del catalizador, o en productos que pueden separarse de la corriente con mayor facilidad que los aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal.

Preferentemente, la eliminación de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, de una corriente que comprende isoprenol se lleva a cabo mediante destilación, adsorción selectiva y/o reacción selectiva, en particular mediante un proceso de purificación que implica destilación por cambio de presión.

Lo mencionado anteriormente es válido para la reducción de la concentración de aldehídos distintos de formaldehído o prenal y/u otras impurezas en la corriente de reactivos, así como para la reducción de la relación en peso de aldehídos distintos de formaldehído o prenal con respecto a isoprenol.

Generalmente, la conversión por isomerización de isoprenol a 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) puede llevarse a cabo sobre un metal noble soportado, preferentemente en presencia de hidrógeno.

Un catalizador preferido es un catalizador de lecho fijo que contiene paladio y selenio o telurio, o una mezcla de selenio y telurio soportada sobre dióxido de silicio (también: dióxido de silicio).

El catalizador contiene 0,1-2,0 % en peso de paladio y 0,01-0,2 % en peso de selenio, telurio o una mezcla de selenio y telurio, en función del peso total del catalizador.

El área de superficie BET está en el rango de, por ejemplo, 100 a 150 m²/g, en particular, en el rango de 110 a 130 m²/g. El área de superficie BET se determina

mediante adsorción de N₂ de acuerdo con DIN 66131.

El volumen de poro en el rango de diámetro de poro de 3 nm a 300 μm es preferentemente de 0,8 a 0,9 cm³/g, en particular, de 0,8 a 0,85 cm³/g. De este modo, 80 a 95 %, preferentemente 85 a 93 %, de este volumen de poro está en el rango de diámetro de poro de 10 a 100 nm. El volumen de poro se determina mediante porosimetría de Hg.

Preferentemente, el catalizador contiene 0,2-0,8 % en peso, en particular, 0,4-0,6 % en peso de paladio. Preferentemente, el catalizador contiene de 0,02 a 0,08, en particular, de 0,04 a 0,06 % en peso de selenio, telurio o una mezcla de selenio y telurio, preferentemente selenio. Además de los componentes activos mencionados, puede haber otros metales presentes sobre el catalizador en cantidades pequeñas. Preferentemente, solo paladio, selenio y/o telurio, en particular solo paladio y selenio, están presente sobre el soporte de sílice.

La isomerización descrita de isoprenol a prenol sobre un catalizador de lecho fijo también se describe en EP-A 841 090, a la cual se hace referencia expresamente.

La isomerización se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 50 a 150 °C, preferentemente en el rango de 60 a 130 °C, con mayor preferencia en el rango de 70 a 120 °C, para producir una mezcla de reacción de prenol e isoprenol. El isoprenol puede reciclarse. Se proporciona mayor detalle en WO 2008/037693.

Generalmente, se lleva a cabo un ciclo de regeneración de manera periódica para eliminar el coque acumulado en el catalizador. El ciclo de regeneración puede iniciarse cuando la caída de presión aumenta por encima de un valor umbral, o en intervalos de tiempo arbitrarios, por ejemplo, una vez por semana. Un ciclo de regeneración consiste en enviar aire diluido o aire durante un período de tiempo definido, por ejemplo, de 6 a 24 horas, sobre el reactor mientras se aumenta la temperatura del baño de sal, por ejemplo, de 400 a 450 °C, para permitir la combustión del coque.

El isoprenol sin reaccionar del proceso de isomerización de isoprenol puede utilizarse, es decir, reciclarse, para la isomerización de isoprenol.

La recuperación selectiva de aldehídos, especialmente formaldehído y/o prenal, de la corriente de productos que contiene una solución alcohólica acuosa es extremadamente difícil. Por ejemplo, en el caso de formaldehído, esta dificultad surge del hecho de que el formaldehído monomérico (así como formaldehído polimérico) forma tanto hidratos con agua como hemiformales con alcoholes, tal como isoprenol, el cual es el reactivo de la isomerización de isoprenol y puede permanecer en la

corriente de productos en forma de reactivo sin reaccionar. Los hidratos y hemiformales de distintos grados de polimerización de formaldehído tienen puntos de ebullición entremezclados. La estabilidad y el equilibrio entre hidratos y hemiformales dependen de la temperatura. Los formales que se forman en una región superior de una torre de destilación pueden descomponerse en el fondo más caliente de la torre, lo que agrega complejidad adicional a la tarea de separación.

Recientemente se informó que el formaldehído puede separarse virtualmente por completo del isoprenol en un tren de destilación que implica una primera destilación a una temperatura más baja en la que el equilibrio se desplaza hacia el hemiformal de formaldehído e isoprenol, de modo que prácticamente todo el formaldehído permanece en el fondo de la destilación, y una segunda destilación a una temperatura más alta en la que el hemiformal se escinde en formaldehído e isoprenol, de modo que el formaldehído puede separarse fácilmente del isoprenol. Ver M. Dyga, A. Keller, y H. Hasse, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2021, 60, 11, 4471-4483.

En una forma de realización, la corriente de isoprenol sin reaccionar se combina con una corriente de isoprenol crudo que contiene isoprenol, agua y aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal; y la eliminación de aldehídos, tales como formaldehído y/o prenal, preferentemente agua y aldehídos, en particular agua y formaldehídos y/o prenal, de la corriente combinada comprende:

- (i) dirigir la corriente combinada a una primera torre de separación de bajo punto de ebullición operada a una presión de 1,5 bara o menor para obtener una primera corriente de fondo que contiene isoprenol y aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído, y una primera corriente de destilados que contiene agua y productos de bajo punto de ebullición;
- (ii) dirigir la primera corriente de fondo a una segunda torre de separación de bajo punto de ebullición operada a una presión de 2 bara o superior para obtener una segunda corriente de destilados que contiene aldehídos acuosos, preferentemente formaldehído y/o prenal, y una segunda corriente de fondo que contiene isoprenol; y
- (iii) dirigir la segunda corriente de fondo a una torre de acabado para una corriente de fondo que contiene productos de alto punto de ebullición, y la corriente de reactivos como una corriente de destilados.

La invención contempla dos torres de separación de bajo punto de ebullición operadas a diferentes temperaturas para poder permitir una primera destilación a una

temperatura por debajo de la temperatura de disociación de isoprenol-aldehído de los respectivos aldehídos presentes, por ejemplo, la temperatura de disociación de isoprenol-formaldehído de formaldehído, y una segunda destilación a una temperatura por encima de la temperatura de disociación de isoprenol-aldehído, tal como la temperatura de disociación de isoprenol-formaldehído. Por lo tanto, a la presión relativamente baja que prevalece en la primera torre de separación de bajo punto de ebullición, se obtiene un primer destilado que contiene agua y productos de bajo punto de ebullición esencialmente libre de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal. A la presión relativamente alta que prevalece en la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición, se separan prácticamente todos los aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, del isoprenol. De esta manera, el proceso de la invención permite obtener isoprenol esencialmente libre de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal.

La expresión "esencialmente libre de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal" debe entenderse como la ausencia de cantidades significativas de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en el isoprenol obtenido. Por ende, el isoprenol obtenido comprende preferentemente menos de 0,2 % en peso, en particular, menos de 0,15 % en peso o menos de 0,1 % en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en función del peso total del isoprenol obtenido.

Preferentemente, la corriente de isoprenol crudo es una corriente líquida. La corriente líquida puede ser una corriente líquida monofásica o una corriente líquida de bifásica.

El isoprenol crudo se dirige a una primera torre de separación de bajo punto de ebullición operada a una presión de 1,5 bara o menor. Preferentemente, cualquier presión superior de la corriente de isoprenol crudo se libera antes de que la misma se dirija a la primera torre de separación de bajo punto de ebullición. La corriente de isoprenol crudo se suministra preferentemente a la primera torre de separación de bajo punto de ebullición como una corriente secundaria, lo que define una sección de rectificación encima de la ubicación de la alimentación y una sección de extracción debajo de la ubicación de la alimentación.

En la primera torre de separación de bajo punto de ebullición, se obtienen una primera corriente de fondo que contiene isoprenol y aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, y una primera corriente de destilados que contiene agua y productos de bajo punto de ebullición. Se entiende que la expresión "productos de

bajo punto de ebullición" se refiere a compuestos orgánicos (distintos de aldehídos tales como formaldehído y/o prenal) que tienen un punto de ebullición menor que el del isoprenol y, por lo tanto, un punto de ebullición menor de alrededor de 130 °C a presión atmosférica. Los productos de bajo punto de ebullición más comunes son el metanol y/o el formiato de isoprenilo que se forman como subproductos durante el proceso.

En una forma de realización preferida, la primera torre de separación de bajo punto de ebullición funciona a una presión de 1,2 bara o menor, preferentemente 0,5 bara o menor. La temperatura de fondo de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición está preferentemente en el rango de 80 a 135 °C, con mayor preferencia de 90 a 115 °C, con máxima preferencia de 95 a 105 °C. La temperatura en la parte superior de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición está preferentemente en el rango de 45 a 105 °C, con mayor preferencia de 55 a 80 °C.

En una forma de realización particularmente preferida, la primera torre de separación de bajo punto de ebullición funciona a una presión en el rango de 0,2 a 0,5 bara, a una temperatura de fondo en el rango de 90 a 115 °C y a una temperatura en la parte superior en el rango de 55 a 80 °C.

La primera torre de separación de bajo punto de ebullición tiene preferentemente de 15 a 65 placas teóricas, con mayor preferencia de 25 a 40 placas teóricas. En particular, la sección de extracción de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición presenta preferentemente de 10 a 25 placas teóricas. La sección rectificadora de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición tiene preferentemente de 5 a 40 placas teóricas.

La primera corriente de fondo comprende preferentemente 75-95 % en peso de isoprenol, con mayor preferencia 80-90 % en peso, en función del peso total de la primera corriente de fondo.

Por lo general, el primer destilado se extrae en la parte superior de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición en forma gaseosa y se condensa para obtener una corriente líquida bifásica. Preferentemente, se deja que la corriente bifásica se separe en fases en un recipiente de separación para obtener una fase acuosa y una fase orgánica. Preferentemente, la fase acuosa se hace pasar a una columna de extracción de aguas residuales que se describe a continuación. Preferentemente, la fase orgánica se devuelve parcialmente a la parte superior de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición como corriente de reflujo. Preferentemente, otra parte de la fase orgánica se descarta del proceso para evitar la

acumulación de productos de bajo punto de ebullición insolubles en agua en la primera torre de separación de bajo punto de ebullición.

En una forma de realización preferida, al menos parte de la primera corriente de destilados se dirige a una columna de extracción de aguas residuales para separar del agua los productos de bajo punto de ebullición y el isoprenol arrastrado. Preferentemente, la parte de la primera corriente de destilados dirigida a la columna de extracción de aguas residuales es una fase acuosa que se obtiene por condensación y separación de fases de la primera corriente de destilados, como se analizó anteriormente.

En la columna de extracción de aguas residuales, los productos de bajo punto de ebullición se obtienen en forma de una corriente de destilados de bajo punto de ebullición y las aguas residuales se obtienen en forma de una corriente de fondo. Tanto la corriente de destilados de bajo punto de ebullición como la corriente de fondo de aguas residuales se eliminan del proceso, y cada corriente puede dirigirse a un procesamiento adicional.

Además, el isoprenol se obtiene preferentemente como corriente secundaria en la columna de extracción de aguas residuales. La corriente secundaria de isoprenol es típicamente una corriente bifásica que comprende preferentemente 15-40 % en peso de isoprenol, con mayor preferencia 25-35 % en peso, en función del peso total de la corriente secundaria de isoprenol. Preferentemente, la corriente secundaria de isoprenol se recicla a la primera torre de separación de bajo punto de ebullición.

La corriente de destilados de bajo punto de ebullición comprende preferentemente 75-95 de productos de bajo punto de ebullición, con mayor preferencia 80-85 % en peso, en función de la corriente de destilados de bajo punto de ebullición. La corriente de fondo de aguas residuales comprende preferentemente menos de 1,2 % en peso de materia orgánica, con mayor preferencia menos de 0,6 % en peso, en función del peso total de la corriente de fondo de aguas residuales. La corriente de fondo de aguas residuales típicamente comprende aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en una concentración de 0,05-1,5 % en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, tal como 0,3-0,9 % en peso, en función del peso total de la corriente de fondo de aguas residuales.

La columna de extracción de aguas residuales funciona a una presión de 1,5 bara o menos, preferentemente 1,1 bara o menos. La temperatura de fondo de la columna de extracción de aguas residuales está preferentemente en el rango de 95 a 110 °C, con mayor preferencia de 97 a 103 °C. La temperatura en la parte superior de

la columna de extracción de aguas residuales está preferentemente en el rango de 65 a 100 °C, con mayor preferencia de 75 a 85 °C.

En una forma de realización particularmente preferida, la columna de extracción de aguas residuales funciona a una presión en el rango de 0,95 a 1,1 bara, a una temperatura de fondo en el rango de 97 a 103 °C y a una temperatura en la parte superior en el rango de 75 a 85 °C.

Preferentemente, la columna de extracción de aguas residuales tiene de 6 a 30 placas teóricas, con mayor preferencia de 10 a 20 placas teóricas.

La primera corriente de fondo obtenida en la primera torre de separación de bajo punto de ebullición se dirige a una segunda torre de separación de bajo punto de ebullición que funciona a una presión de 2 bar o más. Preferentemente, la primera corriente de fondo se suministra a la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición en forma de una corriente secundaria, lo que define una sección de rectificación encima de la ubicación del suministro y una sección de extracción debajo de la ubicación del suministro.

En la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición se obtienen una segunda corriente de destilados que contiene o consiste esencialmente en aldehídos acuosos, preferentemente formaldehído y/o prenal, y una segunda corriente de fondo que contiene isoprenol. La segunda corriente de fondo comprende además productos de alto punto de ebullición. Se entiende que la expresión "productos de alto punto de ebullición" se refiere a compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición mayor que el del isoprenol, es decir, mayor de alrededor de 130 °C a presión atmosférica.

En una forma de realización preferida, la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición funciona a una presión de 2,5 bara o superior, preferentemente 2,8 bara o superior, con máxima preferencia de 2,9 bara o mayor. La temperatura de fondo de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición está preferentemente en el rango de 160 a 200 °C, con mayor preferencia de 170 a 185 °C, con máxima preferencia de 175 a 180 °C. La temperatura en la parte superior de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición está preferentemente en el rango de 115 a 160 °C, con mayor preferencia de 125 a 145 °C.

En una forma de realización particularmente preferida, la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición funciona a una presión en el rango de 2,9 a 3,5 bara, a una temperatura de fondo en el rango de 175 a 180 °C y a una temperatura en la parte superior en el rango de 130 a 140 °C.

La segunda torre de separación de bajo punto de ebullición tiene

preferentemente de 20 a 60, con mayor preferencia de 35 a 60 placas teóricas. En particular, la sección de extracción de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición presenta preferentemente de 25 a 45 placas teóricas. La sección de rectificación de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición presenta preferentemente de 7 a 20 placas teóricas.

En la parte superior de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición, normalmente se obtiene un gas de escape. El gas de escape comprende principalmente nitrógeno y puede comprender trazas de isoprenol, ácido fórmico, agua, aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, y/o gases de descomposición.

Preferentemente, la segunda corriente de fondo comprende de 82 % a 96 % en peso de isoprenol, con mayor preferencia de 87 % a 91 % en peso. La presión relativamente alta de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición permite un alto grado de separación de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, e isoprenol. Por ende, la segunda corriente de fondo comprende preferentemente como máximo 0,5 % en peso, incluso con mayor preferencia como máximo 0,1 % en peso, con aun mayor preferencia como máximo 0,008 % en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en función del peso total de la segunda corriente de fondo.

La segunda corriente de destilados es una corriente acuosa, que comprende preferentemente 25-60 % en peso, con mayor preferencia 40-50 % en peso, en particular, 45-50 % en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en función del peso total de la segunda corriente de destilados. La segunda corriente de destilados comprende preferentemente como máximo 15 % en peso de isoprenol, con mayor preferencia como máximo 5 % en peso de isoprenol, en función del peso total de la segunda corriente de destilados.

Debido a la amplia curva de condensación del vapor que sale por la parte superior de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición, es ventajoso utilizar un condensador con recirculación de líquido. La condensación directa en una sección de enfriamiento con circulación de líquido es especialmente ventajosa. Por lo tanto, en una forma de realización preferida del proceso, se proporciona una sección de enfriamiento corriente abajo, en la dirección del flujo de vapor, de la sección de rectificación de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición. La expresión "dirección del flujo de vapor" se refiere a la dirección del flujo de componentes gaseosos en la torre de separación, es decir, hacia arriba, en dirección a

la parte superior de la torre. La sección de enfriamiento se proporciona preferentemente dentro de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición encima de la sección de rectificación.

La condensación directa en un enfriamiento también mitiga la suciedad causada por diversos mecanismos de condensación y polimerización de los aldehídos, por ejemplo formaldehído, que puede producirse en puntos de altas concentraciones locales de aldehídos, como las concentraciones locales de formaldehído. Para evitar el riesgo de suciedad, en la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición y en procesos posteriores, en particular en el gas de escape de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición, la concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en el segundo destilado preferentemente no es mayor de 60 % en peso, con mayor preferencia no es mayor de 55 % en peso y en particular no es mayor de 50 % en peso, en función del peso total de la segunda corriente de destilados.

En el extremo inferior de la sección de enfriamiento se recoge un líquido acuoso. Cuando la sección de enfriamiento se proporciona dentro de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición, el líquido acuoso se puede recolectar, por ejemplo, en una bandeja colectora encima de la sección de rectificación y debajo de la sección de enfriamiento.

El líquido acuoso circula parcialmente hacia la sección de enfriamiento a través de una línea de circulación y se extrae parcialmente como segundo destilado. De manera adecuada, la parte del líquido acuoso que circula dentro de la sección de enfriamiento se hace circular hacia la parte superior de la sección de enfriamiento. Por lo general, la circulación del líquido acuoso se logra mediante el uso de una bomba.

La circulación de una parte del líquido acuoso hacia la sección de enfriamiento permite enfriar los vapores que se elevan a través de la sección de enfriamiento y la absorción de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, de los vapores hacia el líquido acuoso. Por ende, los aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, pueden extraerse de los vapores que se elevan a través de la sección de enfriamiento.

Además, otra parte del líquido acuoso se devuelve parcialmente a la sección de rectificación de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición como una corriente de reflujo. Esto se puede lograr mediante una línea de reflujo, o el líquido acuoso se puede devolver parcialmente a la sección de rectificación como rebalse desde una bandeja colectora debajo de la sección de enfriamiento.

La relación del flujo de masa de la corriente de reflujo con respecto al segundo destilado está preferentemente en el rango de 2:1 a 10:1, con mayor preferencia en el rango de 3:1 a 7:1. En una forma de realización preferida, el líquido acuoso se enfría antes de hacerse circular en la sección de enfriamiento. Preferentemente, la parte del líquido acuoso que se extrae como segundo destilado es una corriente parcial del líquido acuoso enfriado.

La temperatura del líquido acuoso acumulado en el extremo inferior de la sección de enfriamiento está preferentemente en el rango de 80 a 140 °C, con mayor preferencia de 125 a 135 °C. La temperatura del líquido acuoso enfriado que circula hacia la sección de enfriamiento está preferentemente en el rango de 10 a 80 °C por debajo de la temperatura del líquido acuoso acumulado en el extremo inferior de la sección de enfriamiento. Esto permite un proceso energéticamente favorable.

El líquido acuoso caliente extraído en el extremo inferior de la sección de enfriamiento se presta a la integración térmica. En una forma de realización adecuada, se intercambia calor con la corriente de isoprenol crudo que fluye en la primera torre de separación de bajo punto de ebullición antes de hacerse circular en la sección de enfriamiento.

En una forma de realización, se proporciona una sección de lavado corriente abajo, en la dirección del flujo de vapor, de la sección de enfriamiento y se introduce agua en la parte superior de la sección de lavado. Preferentemente, la sección de lavado se proporciona dentro de la segunda torre de separación de bajo punto de ebullición encima de la sección de enfriamiento. La sección de lavado permite mantener la concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en el segundo destilado por debajo de las concentraciones críticas descritas anteriormente y de este modo evitar la deposición de paraformaldehído, por ejemplo, en las líneas de gases de escape.

La relación de flujo de masa del agua introducida en la parte superior de la sección de lavado con respecto a la primera corriente de fondo obtenida en la primera torre de separación de bajo punto de ebullición está, por lo general, en el rango de 0,01:1 a 0,06:1, con mayor preferencia en el rango de 0,015:1 a 0,03:1.

La segunda corriente de fondo se dirige hacia una torre de acabado, en la cual se obtiene isoprenol puro como una corriente de destilados. Los productos de alto punto de ebullición se extraen a través de una corriente de fondo. Dado que la segunda corriente de fondo no comprende esencialmente aldehídos, preferentemente no comprende formaldehído y/o prenal, la tarea de separación de la torre de acabado

es significativamente menos compleja que en los casos donde la separación de formaldehído es menos eficaz en la sección de separación de bajo punto de ebullición.

La expresión "no comprende esencialmente aldehídos, preferentemente no comprende formaldehído y/o prenal" debe entenderse como la ausencia de cantidades significativas de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en el isoprenol obtenido. Por ende, el isoprenol obtenido comprende preferentemente menos de 0,05 % en peso, preferentemente menos de 0,01 % en peso, de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en función del peso total de la segunda corriente de fondo.

La corriente de destilados de isoprenol puro comprende preferentemente al menos 97,0 % en peso de isoprenol, con mayor preferencia 98,0 % en peso, tal como 98,1-99,5 % en peso, en función del peso total de la corriente de destilados de isoprenol puro. La corriente de fondo de alto punto de ebullición comprende preferentemente de 90 % a 99,9 % en peso de isoprenol, con mayor preferencia de 99 % a 99,8 % en peso, en función del peso total de la corriente de fondo de alto punto de ebullición. Preferentemente, la corriente de fondo de alto punto de ebullición comprende menos de 0,2 % en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, tal como menos de 0,05 % en peso de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en función del peso total de la corriente de fondo de alto punto de ebullición.

En una forma de realización preferida, la torre de acabado funciona a una presión de 0,5 bara o menos, preferentemente 0,25 bara o menos. Preferentemente, la temperatura de fondo de la primera torre de separación de bajo punto de ebullición está en el rango de 130 a 190 °C, con mayor preferencia de 150 a 170 °C. La temperatura en la parte superior de la torre de acabado está preferentemente en el rango de 60 a 90 °C, con mayor preferencia de 65 a 85 °C.

En una forma de realización particularmente preferida, la torre de acabado funciona a una presión en el rango de 0,05 a 0,2 bara, a una temperatura de fondo en el rango de 150 a 170 °C y a una temperatura en la parte superior en el rango de 65 a 85 °C.

La torre de acabado tiene preferentemente de 6 a 40 placas teóricas, con mayor preferencia desde 10 a 20 placas teóricas.

Oxidación de prenol a prenal

El prenol obtenido como se describió anteriormente puede oxidarse para

obtener prenatal al poner en contacto de la corriente de reactivos que comprende prenatal con al menos un oxidante y al menos un catalizador de oxidación, preferentemente en presencia de una fase líquida.

Los oxidantes adecuados incluyen peróxido de hidrógeno y oxígeno, en particular, oxígeno.

La oxidación se lleva a cabo preferentemente en presencia de una fase líquida y con oxígeno como oxidante. La fase líquida comprende preferentemente al menos 25 % en peso de agua, con mayor preferencia al menos 50 % en peso de agua o al menos 70 % en peso de agua, en función del peso total de la fase líquida, determinado a una temperatura de 20 °C y a una presión de 1 bar. Se descubrió que estas condiciones permiten un proceso simple y eficaz para preparar prenatal a partir de prenatal.

La oxidación se lleva a cabo típicamente en presencia de al menos un catalizador de oxidación seleccionado del grupo que consiste en platino, paladio y oro. Preferentemente, el al menos un catalizador de oxidación comprende platino. En una forma de realización preferida, el al menos un catalizador de oxidación es un catalizador soportado.

La oxidación se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 20-100 °C, preferentemente a una temperatura de 20-70 °C. La oxidación se lleva a cabo adecuadamente a una presión parcial de oxígeno de 0,2-8 bar.

Conversión adicional a citral

El prenatal obtenido como se describió anteriormente también puede ser útil para la preparación de citral. El citral es una mezcla de los compuestos isoméricos neral y geranial.

Puede prepararse 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral) con la obtención de prenatal mediante un proceso como se describió anteriormente, que comprende además las etapas de condensar el prenatal con prenatal para obtener acetal de diprenilo de prenatal, y luego someter el acetal de diprenilo de prenatal a condiciones de escisión para obtener citral a través de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno.

El prenatal obtenido como se describió anteriormente, preferentemente la corriente de productos que comprende prenatal, puede utilizarse para suministrar la etapa de condensación de prenatal con prenatal para obtener acetal de diprenilo de prenatal.

A continuación, se describen más detalles con respecto a la precipitación de

citral mediante el uso del prenol obtenido con un proceso como se describió anteriormente.

Corriente de reciclaje de la isomerización de isoprenol a prenol.

El isoprenol sin reaccionar proveniente de la isomerización de isoprenol a prenol, que se lleva a cabo de acuerdo con la invención, puede utilizarse, es decir, dirigirse para suministrar la etapa de deshidrogenación oxidativa de isoprenol para obtener una corriente que comprenda prenol y/o isoprenol.

La deshidrogenación oxidativa de isoprenol comprende típicamente poner en contacto una corriente de reactivos, en particular, una corriente de reactivos gaseosos, que comprende isoprenol con al menos un catalizador heterogéneo de deshidrogenación oxidativa, en particular, al menos un catalizador heterogéneo de deshidrogenación oxidativa que contiene plata, en presencia de oxígeno molecular. El al menos un catalizador heterogéneo puede consistir en un soporte interno que tiene una superficie lisa con una capa activa de plata. Alternativamente, pueden utilizarse cuerpos de plata masivos (completamente metálicos).

A continuación, se describen más detalles con respecto al reciclaje del isoprenol sin reaccionar, proveniente de la isomerización de isoprenol a prenol, como suministro para la etapa de deshidrogenación oxidativa de isoprenol.

Segundo aspecto de la invención: Proceso para preparar citral

Se entenderá que las definiciones y formas de realización definidas para un proceso para preparar prenol se aplican *mutatis mutandis* a un proceso para preparar citral.

Reacción de una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener isoprenol

El prenol útil como material de inicio para la invención puede obtenerse al hacer reaccionar al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener 3-metilbut-3-en-1-ol (isoprenol) en un reactor, en general, a una temperatura y presión elevadas, y al someter al isoprenol obtenido a isomerización.

En una forma de realización, el isoprenol se obtiene al introducir, preferentemente al mezclar e inyectar, al menos una fuente de formaldehído e isobutileno en un reactor, preferentemente a través de al menos una boquilla, y al hacer reaccionar la al menos una fuente de formaldehído e isobutileno en condiciones supercríticas. Para lograr condiciones supercríticas, el formaldehído y el isobutileno se hacen reaccionar preferentemente a una temperatura de al menos 220 °C, por ejemplo en el rango de 220 a 290 °C, y una presión absoluta de al menos 200 bara. La

reacción del isobuteno y el formaldehído puede llevarse a cabo sin catalizador, así como en presencia de al menos un catalizador. La reacción entre la fuente de isobuteno y el formaldehído también puede llevarse a cabo en presencia de uno o más productos químicos auxiliares, tal como amoníaco y/o hexametilentetramina (urotropina). La realización de esta reacción en presencia de tales productos químicos auxiliares, especialmente amoníaco y/o urotropina, se describió, por ejemplo, en DE 1279014 B.

Por ejemplo, la presencia de un compuesto ácido de Bronsted, tal como un catalizador ácido de Bronsted, puede inducir la eliminación de agua del isoprenol, produciendo isopreno y agua. Por lo tanto, es preferible que el proceso de la invención se lleve a cabo esencialmente sin compuestos que induzcan reacciones adicionales del isoprenol, tales como compuestos ácidos de Bronsted. Por supuesto, esto no se refiere a los materiales de inicio ni al producto del proceso.

Por lo tanto, el proceso se lleva a cabo preferentemente en presencia de menos del 0,5 % molar, preferentemente menos del 0,1 % molar, con mayor preferencia menos del 0,01 % molar y con máxima preferencia menos del 0,001 % molar de compuestos capaces de inducir reacciones adicionales del isoprenol, especialmente compuestos ácidos de Bronsted. Se entiende por compuesto ácido de Bronsted cualquier compuesto con un valor pH de menos de 7, medido a 25 °C y 1 bar absoluto.

En una forma de realización, el proceso se lleva a cabo en presencia de un compuesto base de Bronsted. El compuesto base de Bronsted es útil para neutralizar los ácidos que pueden estar presentes en los materiales de inicio o que pueden formarse en reacciones secundarias durante el proceso.

Ejemplos de compuestos básicos de Bronsted adecuados son los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, amoníaco o aminas orgánicas, y sales de ácidos más débiles que el ácido fórmico. Es especialmente ventajoso utilizar amoníaco o aminas orgánicas, tales como etilamina, trimetilamina, hexametilentetramina (urotropina), anilina, piridina o piperidina. Las sustancias que presentan una acción de amortiguador, tal como la hexametilentetramina (urotropina), son especialmente adecuadas.

El compuesto base de Bronsted está presente preferentemente en cantidades de 0,001 a 10 % en peso, particularmente de 0,01 a 1 % en peso, en función del peso total de la mezcla de reacción. Es ventajoso utilizar bases débiles y, con el fin de evitar reacciones secundarias que puedan tener lugar en un rango fuertemente alcalino,

garantizar que la mezcla inicial de los reactivos, tras añadir el compuesto básico de Bronsted, tenga un valor de pH de entre 7 y 11, preferentemente de entre 7 y 10, y en particular de entre 7,5 y 9, determinado a 20 °C y 1 bar absoluto. Si se utilizan materiales de inicio anhidros, el valor del pH de la mezcla de partida se determina tras diluirla con una cantidad igual en peso de agua.

El compuesto base de Bronsted puede introducirse en el reactor en uno o más puntos adecuados. Cuando la fuente de formaldehído es una solución acuosa de formaldehído, es preferible introducir el compuesto base de Bronsted en el reactor disuelto en la solución acuosa de formaldehído. En otra forma de realización, el compuesto base de Bronsted se introduce por separado en el reactor como una solución acuosa.

La fuente de formaldehído e isobutileno se introducen preferiblemente en el reactor de manera que se permita la mezcla de los reactivos para obtener una mezcla íntima. Los métodos de introducción incluyen la inyección, la salpicadura, la agitación y/o la pulverización en el reactor. Preferentemente, la al menos una fuente de formaldehído e isobutileno se inyectan o pulverizan en el reactor a través de al menos una boquilla.

El formaldehído puede proporcionarse como un líquido, por ejemplo como una solución de paraformaldehído en metanol. Preferentemente, la al menos una fuente de formaldehído comprende o es una solución acuosa de formaldehído.

Si bien el mezclado inicial rápido e intenso de los reactivos es conveniente, puede ser ventajoso continuar y completar la reacción en condiciones de retromezcla limitada. Por lo tanto, la mezcla de reacción se puede pasar a una cámara posterior a la reacción dispuesta luego del reactor o en una parte inferior del reactor. En la cámara posterior a la reacción, la retromezcla está limitada.

En una forma de realización, el reactor comprende una parte superior y una parte inferior. La introducción de los reactivos, en particular mediante la inyección y mezcla de estos, se produce en una cámara de mezcla del reactor situada en la parte superior, y un fluido que comprende formaldehído y/o isobutileno y/o isoprenol pasa de la cámara de mezcla a una cámara de posreacción situada en la parte inferior.

En una forma de realización, reaccionar al menos una fuente de formaldehído e isobutileno comprende introducir, preferentemente mezclando e inyectando, el al menos una fuente de formaldehído e isobutileno en un reactor de bucle interno a través de al menos una boquilla en los primeros conductos, el reactor de bucle interno que comprende:

- un recipiente cilíndrico dispuesto de forma vertical que comprende una pared lateral;
- al menos un tubo de aspiración con un extremo de entrada y un extremo de salida, dispuesto verticalmente dentro del recipiente, estando los tubos de aspiración dispuestos concéntricamente con respecto a las boquillas, y teniendo una superficie interior y una superficie exterior, en donde los tubos de aspiración proporcionan los primeros conductos dentro de los tubos de aspiración, y un segundo conducto fuera de los tubos de aspiración y dentro de la pared lateral, estando los primeros conductos en comunicación fluida con el segundo conducto;
- medios de salida de fluido del reactor;

en donde la superficie interior de los tubos de aspiración presenta una curvatura convexa, de modo que los primeros conductos presentan una constricción anular de la sección transversal entre el extremo de entrada del tubo y el extremo de salida del tubo; en donde la constricción está situada más cerca del extremo de entrada del tubo; en donde la curvatura convexa de la superficie interior de los tubos de aspiración se extiende al menos sobre el 70 %, preferentemente al menos sobre el 80 %, con mayor preferencia al menos el 90 % de la longitud del tubo de aspiración; y

en donde la superficie externa de los tubos de aspiración se curva convexamente para que los tubos de aspiración exhiban una protuberancia circunferencial entre el extremo de entrada del tubo y el extremo de salida del tubo, cuya protuberancia circunferencial se ubica preferentemente más cerca del extremo de salida del tubo; en donde la curvatura convexa de la superficie externa de los tubos de aspiración se extiende sobre al menos 70 %, preferentemente al menos 80 %, con máxima preferencia al menos 90 % de la longitud del tubo de aspiración; y

en donde los bordes de los tubos de aspiración son redondeados, de modo que al menos una fuente de formaldehído e isobutileno introducidos a través de las boquillas se desplazan generalmente hacia abajo en los primeros conductos para obtener un fluido reaccionado, que a continuación se desvía en dirección opuesta para desplazarse a través del segundo conducto y posteriormente se mezcla con el fluido introducido.

En una forma de realización, la configuración de los tubos de aspiración permite el control de la capa límite que fluye sobre el borde del tubo de aspiración. Cuando el ángulo de ataque de un flujo con respecto a un cuerpo sólido alcanza un cierto límite, el gradiente de presión adversa se vuelve muy grande para que el flujo lo

supere. En este punto, el flujo se separa de la superficie superior del cuerpo, lo que da como resultado una condición conocida comúnmente como pérdida. La configuración puede permitir una menor separación de flujo o retardo en la separación de flujo, respectivamente. Una menor separación de flujo permite una menor fricción de líquido y, por lo tanto, conduce a una menor caída de presión a lo largo de la línea de flujo del flujo de recirculación, lo que a su vez da como resultado una relación de circulación más alta de la configuración. La forma curva de la superficie interna de la pared del tubo de aspiración guía al fluido a través del tubo de aspiración de forma optimizada, en comparación con el flujo de fluido sobre un perfil aerodinámico.

La superficie interna del tubo de aspiración se curva en la dirección longitudinal del tubo de aspiración, o en otras palabras, tiene una forma convexa, por lo que el primer conducto exhibe una sección transversal mínima entre el extremo de entrada del tubo y el extremo de salida del tubo. Esto significa que la sección transversal del primer conducto disminuye desde la sección transversal en el extremo de entrada del tubo a una sección transversal mínima y aumenta desde la sección transversal mínima a la sección transversal en el extremo de salida del tubo.

El tubo de aspiración tiene una sección curva, aproximadamente cónica entre el extremo de entrada del tubo y el estrechamiento, que es amplia en el extremo de entrada del tubo y más estrecha en el estrechamiento. Al menos algo del fluido que fluye corriente abajo a través del tubo de aspiración se desvía para fluir a lo largo de la superficie interna del tubo de aspiración hasta que el tubo de aspiración termina. El flujo a través del tubo permanece predominantemente unido, lo que genera menos pérdida de presión. En los alrededores del estrechamiento, se acelera el fluido que fluye corriente abajo a través del tubo de aspiración. Entre el estrechamiento y el extremo de salida del tubo, el área de sección transversal del tubo de aspiración se ensancha nuevamente. En consecuencia, la variación de área, junto con la conservación de masa, obligará a la velocidad a través del área más grande a ser más lenta que a través de la más pequeña, acompañada de una conversión de la presión dinámica en presión estática. La aceleración del fluido que fluye corriente abajo a través del tubo de aspiración en los alrededores del estrechamiento agrega un componente de velocidad radial al flujo, lo que aumenta el mezclado entre el flujo de circulación y el flujo inyectado. Al evitar la separación de flujo en este caso, no ocurre ninguna pérdida de presión significativa.

En una forma de realización preferida, las boquillas son boquillas de dos componentes. Es especialmente preferible que una boquilla de dos componentes esté

diseñada de manera que proporcione un chorro anular de isobutileno alrededor de un chorro central de al menos una fuente de formaldehído, y que las velocidades de introducción, por ejemplo, las velocidades de inyección o pulverización, de estos dos chorros sean diferentes. En esta forma de realización, el chorro de isobutileno tiene una gran superficie de cizallamiento tanto hacia el chorro central de la al menos una fuente de formaldehído como hacia la mezcla de reacción en el reactor, lo que permite una mezcla rápida y favorable de los reactivos.

En una forma de realización preferida, el reactor de bucle comprende medios de desviación dispuestos entre la boquilla y el tubo de aspiración, en donde los medios de desviación son adecuados para desviar el fluido que se desplaza en el segundo conducto en la dirección opuesta.

Los medios de desviación comprenden adecuadamente una superficie que es cóncava en relación con el extremo del tubo de aspiración que define el extremo de entrada del tubo. En una forma de realización preferida, los medios de desviación tienen una superficie toroidal parcial. Se prefiere especialmente que los medios de desviación se proporcionen en la forma de la porción superior de un toro de anillo bisecado en un plano paralelo a la dirección toroidal. Esta forma permite una desviación especialmente eficaz del fluido que se desplaza en el segundo conducto. El deflector puede permitir la estabilización de la corriente de fluido introducida, por ejemplo, inyectada o pulverizada. Esto es especialmente relevante cuando velocidad de flujo que circula por el segundo conducto no es uniforme en toda la sección transversal del reactor, lo que puede provocar una excentricidad de la corriente de fluido introducida. Tal excentricidad puede causar una disminución en la relación de circulación si no se corrige.

Cuando el primer conducto es un conducto de bajada y el segundo conducto es un conducto elevador, se prefiere que la forma de los medios de desviación constituya la porción superior de un anillo toroidal bisecado en un plano paralelo a la dirección toroidal, en donde el anillo toroidal está bisecado a al menos 50 % de su altura, tal como al menos 55 % o 65 % de su altura. Por lo tanto, la parte superior del anillo toroidal tiene el mismo tamaño o es más pequeña que la parte inferior del anillo toroidal. En otra forma de realización preferida, la forma del medio deflector constituye la parte superior de un anillo toroidal dividido en dos mitades por un plano paralelo a la dirección toroidal, en donde el anillo toroidal se divide en dos mitades como máximo en el 85 % de su altura, por ejemplo, en el 80 % de su altura. En estos rangos, la entrada del deflector está angulada de manera especialmente adecuada para la

desviación del fluido.

Para más detalles sobre las formas de realización mencionadas anteriormente relativas al reactor de bucle, ver el documento WO 2023/104863, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

Se requieren altas temperaturas para obtener un alto rendimiento de isoprenol en la reacción del formaldehído con el isobutileno. La eliminación eficaz del calor es fundamental para la calidad del producto y la seguridad del proceso. El calor extraído del isoprenol se utiliza para elevar la temperatura del isobutileno antes de que entre en el reactor. La corriente de isoprenol caliente contiene calor sensible procedente de la reacción química. El calor sensible es energía potencialmente recuperable que puede reutilizarse.

Ventajosamente, la reacción de al menos una fuente de formaldehído e isobutileno comprende preferiblemente el intercambio de calor entre una corriente de isoprenol caliente extraída del reactor y una corriente de isobutileno dirigida al reactor; en donde el intercambio de calor se realiza en uno o más intercambiadores de calor de carcasa y tubos; cada uno de los intercambiadores de calor comprende una pluralidad de tubos y un paso de intercambio de calor del lado de la carcasa; en donde el isoprenol caliente se dirige a través de los tubos de los intercambiadores de calor; y el isobutileno se guía a través del paso del lado de la carcasa, y en el caso de más de un intercambiador de calor, al menos dos de los intercambiadores de calor están conectados en serie con respecto tanto al flujo del lado de la carcasa como al flujo del lado del tubo.

En un grupo de las formas de realización preferidas, el intercambio de calor se realiza en un intercambiador de calor de carcasa y tubos.

En otro grupo de las formas de realización preferidas, el intercambio de calor se lleva a cabo en al menos uno o más intercambiadores de calor de carcasa y tubos, en donde el isoprenol caliente se dirige a través de los tubos de los intercambiadores de calor; y el isobutileno se guía a través del paso del lado de la carcasa, y en el caso de al menos dos de los intercambiadores de calor, estos están conectados en serie con respecto tanto al flujo del lado de la carcasa como al flujo del lado del tubo.

Estas configuraciones permiten prolongar los intervalos de funcionamiento entre interrupciones por mantenimiento en dicho método. El término "interrupciones por mantenimiento" se refiere a la parada del proceso que resulta necesaria a intervalos periódicos para limpiar los tubos del intercambiador de calor que se han obstruido por incrustaciones. Un indicador de la necesidad de una interrupción del

mantenimiento suele ser cuando el isobutileno que sale del último intercambiador de calor no está suficientemente precalentado y que incluso un calentador posterior apenas es capaz de aportar calor externo adicional al isobutileno para llevarlo a la temperatura requerida antes de que entre en el reactor. Un aspecto de la invención es que el precalentamiento de la corriente de isobutileno puede mantenerse durante más tiempo a niveles lo suficientemente altos como para que la temperatura deseada del isobutileno pueda alcanzarse fácilmente antes de que este entre en el reactor.

Una zona concreta propensa a la formación de incrustaciones en los intercambiadores de calor convencionales de carcasa y tubos es la zona del tubo cercana a la placa tubular, cerca de la entrada, donde el fluido del lado del tubo sale de los tubos individuales. El exceso de incrustaciones en esta zona puede provocar la obstrucción de tubos individuales y el estancamiento de fluidos a lo largo de toda la longitud de dichos tubos. El estancamiento del fluido generalmente provoca una reducción del rendimiento de la transferencia de calor.

Como consecuencia adicional de la disminución del rendimiento de la transferencia de calor causada por las incrustaciones, aumenta la energía necesaria en un calentador para ajustar la temperatura de la corriente de isobutileno precalentada a la temperatura de reacción deseada. En consecuencia, se necesita más calor externo adicional, lo que es perjudicial en términos de demanda energética y economía del proceso, y a menudo tiene un impacto negativo en la huella de carbono del producto.

Al utilizar dos o más intercambiadores de calor, se reduce el impacto de las incrustaciones en los tubos individuales sobre la capacidad total de intercambio de calor en comparación con las configuraciones en las que solo se utiliza un único intercambiador de calor. Como consecuencia, las tasas de transferencia de calor se mantienen en el nivel deseado durante períodos más prolongados, lo que prolonga los intervalos de funcionamiento entre interrupciones por mantenimiento, y el precalentamiento de la corriente de isobutileno requiere menos calor externo adicional en comparación con una planta con un solo intercambiador de calor en un estado avanzado de ensuciamiento.

Para más detalles sobre las formas de realización mencionadas anteriormente relativas a los intercambiadores de calor y al ahorro de energía y la reducción de los intervalos de mantenimiento, ver WO 2023/198714 A1, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

Eliminación del formaldehído sin reaccionar del isoprenol crudo

La separación del isoprenol del formaldehído sin reaccionar no es una tarea trivial. Esta dificultad se debe al hecho de que el formaldehído monomérico (al igual que el formaldehído polimérico) forma tanto hidratos con agua como hemiformales con isoprenol. Los hidratos y hemiformales con distintos grados de polimerización del formaldehído tienen puntos de ebullición entremezclados.

Sin embargo, se ha descubierto que el formaldehído puede separarse prácticamente por completo del isoprenol mediante destilación a una temperatura a la que el hemiformal se escinde en formaldehído e isoprenol, de modo que el formaldehído puede separarse fácilmente del isoprenol. El formaldehído separado puede reciclarse para la síntesis de isoprenol.

Por lo tanto, el isoprenol crudo puede purificarse sometiendo una corriente de isoprenol crudo que contiene isoprenol, agua y formaldehído, o una fracción que contenga isoprenol, a destilación en una torre de separación de bajo punto de ebullición que funcione a una presión de 2 bara o superior, preferiblemente 2,5 bara o superior, para obtener una corriente de destilados que contenga formaldehído acuoso y una corriente de residuos que contenga isoprenol esencialmente libre de formaldehído.

El término "esencialmente libre de formaldehído" se entiende como la ausencia de cantidades significativas de formaldehído en el isoprenol puro obtenido. Por lo tanto, el isoprenol puro obtenido comprende preferentemente menos del 0,5 % en peso, y con mayor preferencia menos del 0,1 % en peso, de formaldehído. El término "isoprenol bruto" tal y como se utiliza en la presente indica una corriente que comprende isoprenol, agua y formaldehído. Preferentemente, la corriente de isoprenol crudo comprende entre un 50 y un 75 % en peso de isoprenol, con mayor preferencia entre un 60 y un 65 % en peso. Preferentemente, la corriente de isoprenol crudo comprende entre un 15 y un 40 % en peso de agua, con mayor preferencia entre un 22 y un 35 % en peso. Preferentemente, la corriente de isoprenol crudo comprende entre un 1 y un 5 % en peso de formaldehído, y con mayor preferencia entre un 2 y un 3 % en peso.

En particular, se ha descubierto que el formaldehído puede separarse prácticamente por completo del isoprenol y que se puede obtener formaldehído acuoso concentrado apto para su reciclaje en la síntesis de isoprenol en un tren de destilación que implica una primera destilación a una temperatura en la que el equilibrio se desplaza hacia el hemiformal del formaldehído y el isoprenol, de modo

que prácticamente todo el formaldehído permanece en los fondos de la destilación, y una segunda destilación a una temperatura en la que el hemiformal se escinde en formaldehído e isoprenol, de modo que el formaldehído puede separarse fácilmente del isoprenol.

Para permitir una primera destilación a una temperatura inferior a la temperatura de disociación del isoprenol-formaldehído y una segunda destilación a una temperatura superior a la temperatura de disociación del isoprenol-formaldehído, se prevén dos torres de separación de baja ebullición que funcionan a diferentes presiones. Por lo tanto, a la presión relativamente baja que prevalece en la primera torre de separación de baja ebullición, se obtiene un primer destilado que contiene agua y productos de bajo punto de ebullición esencialmente libres de formaldehído. A la presión relativamente alta que prevalece en la segunda torre de separación de baja ebullición, prácticamente todo el formaldehído se separa del isoprenol. Este proceso permite obtener isoprenol prácticamente libre de formaldehído.

Por lo tanto, en una forma de realización más preferida, el proceso de purificación comprende:

- (i) dirigir la corriente de isoprenol crudo a una primera torre de separación de baja ebullición que funciona a una presión de 1,5 bara o menos, para obtener una primera corriente de residuos que contiene isoprenol y formaldehído, y una primera corriente de destilados que contiene agua y productos de bajo punto de ebullición;
- (ii) dirigiendo la primera corriente de fondo a una segunda torre de separación de baja presión operada a una presión de 2 bara o superior, para obtener una segunda corriente de destilados que contiene formaldehído acuoso y una segunda corriente de fondo que contiene isoprenol; y
- (iii) dirigiendo la segunda corriente de fondo a una torre de acabado para obtener isoprenol puro como corriente de destilados y una corriente de fondo que contiene compuestos de alto punto de ebullición.

La segunda corriente de destilados constituye formaldehído acuoso concentrado apto para su reciclaje en la síntesis de isoprenol.

De manera adecuada, la segunda torre de separación de baja presión funciona a una presión de 2,5 bara o superior, preferentemente de 2,8 bara o superior, y con máxima preferencia de 2,9 bara o superior. La temperatura inferior de la segunda torre de separación de baja ebullición se encuentra preferentemente en el rango de 160 a 200 °C, con mayor preferencia de 170 a 185 °C y, con máxima preferencia, de 175 a

180 °C. La temperatura en la parte superior de la segunda torre de separación de baja ebullición está preferentemente en el rango de 115 a 160 °C, con mayor preferencia de 125 a 145 °C.

En una forma de realización particularmente preferida, la segunda torre de separación de baja ebullición se opera a una presión en el rango de 2,9 a 3,5 bara, una temperatura de fondo en el rango de 175 a 180 °C y una temperatura en la parte superior en el rango de 130 a 140 °C.

En WO 2022/189652 A1 se puede encontrar información detallada sobre el proceso para recuperar isoprenol con baja concentración de formaldehído o esencialmente libre de este.

Para más detalles sobre la reacción de al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener isoprenol, ver WO 2020/049111 A1, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

Isomerización del isoprenol para obtener prenol

El isoprenol obtenido puede someterse a una isomerización catalítica poniendo en contacto una corriente de reactivos que comprende isoprenol con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo, con el fin de obtener prenol.

La isomerización del isoprenol a 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) puede llevarse a cabo sobre un metal noble soportado, preferentemente en presencia de hidrógeno. Un catalizador preferido es un catalizador de lecho fijo que contiene paladio y selenio o telurio, o una mezcla de selenio y telurio soportada sobre dióxido de silicio (también: dióxido de silicio). La isomerización puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 50 y 150 °C para producir una mezcla de reacción de prenol e isoprenol. El isoprenol se puede reciclar. En el documento WO 2008/037693 se proporcionan más detalles, como una forma de realización preferida.

Cuando el isoprenol se somete a isomerización catalítica, puede ser conveniente mantener en la corriente de reactivos una relación en peso de formaldehído a isoprenol de menos de 0,04, preferentemente de menos de 0,03, en particular de menos de 0,02 o de menos de 0,01. En las formas de realización aun más preferidas, la relación en peso de formaldehído con respecto a isoprenol se mantiene en menos de 0,002 o menos de 0,001.

Se descubrió que la presencia de formaldehído en la corriente de reactivos puede acelerar la desactivación y/o contaminación del catalizador.

La relación en peso de formaldehído a isoprenol en la corriente de reactivos se

puede mantener en un cierto nivel o menos. Sin embargo, reducir la relación en peso de formaldehído con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos más allá de cierto punto alcanza un punto donde los rendimientos disminuyen rápidamente. La eliminación del formaldehído implica costos adicionales de equipos y operativos. Se debe realizar un balance económico entre la mejora debida a la reducción de la relación y el costo de mantener dicha relación. Por lo tanto, la relación en peso de formaldehído con respecto a isoprenol preferentemente no es menor de 0,0005 o, en algunos casos, no es menor de 0,005.

La presencia de formaldehído en la corriente de reactivos se debe a dos fuentes principales. El formaldehído puede contenerse en la corriente de alimentación fresca enviada al reactor, es decir, como una impureza originada en la etapa de fabricación del isoprenol. Todo el formaldehído que no puede separarse en la etapa de purificación después de la síntesis de isoprenol termina en la corriente de reactivos.

Además, el formaldehído también se genera *in situ*. Parte del isoprenol se divide de nuevo en isobuteno y formaldehído.

Dado que la isomerización de enlace doble de isoprenol es una reacción de equilibrio, la conversión está necesariamente incompleta. Para un funcionamiento rentable del proceso, el isoprenol sin convertir debe eliminarse y reciclarse. El reciclado de isoprenol puede, por lo tanto, (re)introducir formaldehído inadvertidamente en la etapa de isomerización si no se llevan a cabo etapas para purificar la corriente que contiene el isoprenol sin reaccionar.

Reducir la relación en peso de formaldehído con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos se puede lograr de varias formas diferentes. En una forma de realización, el formaldehído se elimina de la corriente de isoprenol sin reaccionar antes de combinar la corriente de isoprenol sin reaccionar con la corriente de alimentación fresca.

En una forma de realización, la corriente de isoprenol sin reaccionar se combina con la corriente de alimentación fresca y el formaldehído se elimina de la corriente combinada.

Se hace referencia al primer aspecto de la invención con respecto a la isomerización del isoprenol a 3-metil-2-buten-1-ol (prenol). El isoprenol obtenido como se describió anteriormente se isomeriza para obtener prenol poniendo en contacto una corriente de reactivos que comprende isoprenol con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo, preferentemente en presencia de hidrógeno, opcionalmente manteniendo o ajustando en la corriente de reactivos una

concentración de aldehídos de menos del 0,5 % en peso, preferentemente de menos del 0,4 % en peso, en particular de menos del 0,3 % en peso, o de menos del 0,25 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde, opcionalmente, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es inferior a 10 ppm, preferentemente no inferior a 25 ppm, en particular no inferior a 50 ppm, o no inferior a 100 ppm, con respecto al peso total de la corriente de reactivos.

Alternativamente, es factible mezclar la corriente de isoprenol sin reaccionar con una cantidad de una corriente de alimentación fresca suficientemente purificada para obtener en la corriente combinada una relación en peso deseada de formaldehído con respecto a isoprenol.

Los aldehídos, preferentemente el formaldehído y/o prenal, pueden eliminarse de las corrientes que comprenden isoprenol mediante un método de separación convencional tal como destilación, adsorción selectiva y/o reacción selectiva, en particular mediante el proceso de purificación que involucra la destilación por oscilación de presión descrita anteriormente.

En una forma de realización, el proceso para preparar prenal es un proceso continuo. En una forma de realización, todas las etapas para preparar el prenal se llevan a cabo de forma continua, en particular se llevan a cabo como etapas consecutivas continuas. Esto puede incluir, por ejemplo, etapas para preparar isoprenol (por ejemplo, a partir de formaldehído e isobuteno), e isomerización a prenal, y opcionalmente una o más etapas de purificación.

Proporcionar prenal

El isoprenol obtenido como se describió anteriormente se convierte en prenal, incluyendo isomerización y una deshidrogenización oxidativa en cualquier orden. Por lo tanto, es posible primero isomerizar isoprenol a prenal, y subsecuentemente oxidizar prenal a prenal; o, primero deshidrogenizar oxidativamente isoprenol a isoprenal, y opcionalmente isomerizar al menos parte del isoprenal a prenal.

Oxidación de prenal a prenal

El prenal obtenido como se describió anteriormente puede oxidarse para obtener prenal mediante la puesta en contacto de la corriente de reactivos que comprende prenal con al menos un oxidante y al menos un catalizador de oxidación, preferentemente en presencia de una fase líquida.

Los oxidantes adecuados incluyen peróxido de hidrógeno y oxígeno, en

particular, oxígeno.

La oxidación se lleva a cabo preferentemente en presencia de una fase líquida y con oxígeno como oxidante. La fase líquida comprende preferentemente al menos 25 % en peso de agua, con mayor preferencia al menos 50 % en peso de agua o al menos 70 % en peso de agua, en función del peso total de la fase líquida, determinado a una temperatura de 20 °C y a una presión de 1 bar. Se ha descubierto que estas condiciones permiten un proceso simple y eficiente para preparar prenal a partir de prenol.

La oxidación se lleva a cabo típicamente en presencia de al menos un catalizador de oxidación seleccionado del grupo que consiste en platino, paladio y oro. Preferentemente, el al menos un catalizador de oxidación comprende platino. En una forma de realización preferida, el al menos un catalizador de oxidación es un catalizador soportado.

La oxidación se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 20 °C a 100 °C, preferentemente de 25 °C a 80 °C, en particular de 30 a 70 °C, en particular de 35 a 50 °C. En otra forma de realización la oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 20 °C a 70 °C. La oxidación se lleva a cabo adecuadamente a una presión parcial de oxígeno de 0,2 y 8 bar.

Para más detalles sobre la reacción de oxidación, ver WO 2023/222895 A1, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Deshidrogenación oxidativa de isoprenol

La deshidrogenación oxidativa de isoprenol comprende típicamente poner en contacto una corriente de reactivos, en particular, una corriente de reactivos gaseosos, que comprende isoprenol con al menos un catalizador de deshidrogenación oxidativa heterogéneo, en particular, al menos un catalizador de deshidrogenación oxidativa heterogéneo que contiene plata, en presencia de oxígeno molecular. El al menos un catalizador heterogéneo puede consistir en un soporte interno que tiene una superficie lisa con una capa activa de plata. Alternativamente, pueden utilizarse cuerpos de plata masivos (completamente metálicos).

En una forma de realización, el isoprenol sin reaccionar procedente de la isomerización del isoprenol a prenol, que puede corresponder a la etapa b), se utiliza como materia prima para la etapa de deshidrogenación.

Por lo tanto, en una forma de realización, el proceso incluye separar una corriente de isoprenol sin reaccionar de una corriente de productos que contiene

prenol, que puede obtenerse en la etapa b), y dirigir la corriente de isoprenol sin reaccionar, al menos parcialmente, a una deshidrogenación oxidativa para obtener prenal y/o isoprenal (lo que puede ser la etapa c-i)).

En una forma de realización, la deshidrogenación oxidativa llevada a cabo haciendo pasar el isoprenol a través de una pluralidad de tubos de reacción de un reactor de intercambio de calor de carcasa y tubos, que comprende:

- un conducto de intercambio de calor en el lado de la carcasa para hacer circular un medio de transferencia de calor y un conducto de reacción que comprende la pluralidad de tubos de reacción;
- una entrada para introducir la corriente de reactivos en el conducto de reacción;
- y
- una salida del conducto de reacción para recuperar una corriente efluente de los tubos de reacción;

en donde los tubos de reacción comprenden:

una zona de precalentamiento del reactivo adyacente a la entrada, y

una zona de reacción corriente abajo de la zona de precalentamiento del reactivo, la zona de reacción tiene un inserto de matriz de alambre catalíticamente activo que tiene plata al menos en una parte de su superficie.

El término "zona de precalentamiento del reactivo" se refiere a una sección del tubo de reacción, es decir, una sección dentro del tubo de reacción, donde esencialmente no se produce ninguna reacción catalítica de deshidrogenación oxidativa y donde la corriente gaseosa que atraviesa los tubos de reacción intercambia calor a través de la pared del tubo con el medio de transferencia de calor circulante. La zona de precalentamiento situada corriente arriba de la zona de reacción implica un flujo neto de calor hacia el tubo de reacción y garantiza que la corriente de reactivos se caliente lo suficiente hasta alcanzar una temperatura cercana o igual a la temperatura de reacción cuando llega a la zona de reacción.

Al entrar en contacto con la superficie catalítica, la reacción de deshidrogenación oxidativa comienza inmediatamente. De lo contrario, en caso de que una corriente de reactivos "frío" alcance la superficie catalítica sin que se alcance la temperatura de inicio de la reacción, puede producirse la formación de coque. Una menor formación de coque tiene la ventaja de prolongar el funcionamiento del reactor sin necesidad de quemar el coque de la superficie catalítica.

Preferentemente, la zona de precalentamiento del reactivo está adaptada para permitir un flujo laminar del reactivo dentro de la zona de precalentamiento del reactivo.

Esto significa que la zona de precalentamiento del reactivo está libre de cualquier obstáculo para el flujo del reactivo que provoque una transición del flujo laminar al turbulento. Por lo tanto, la zona de precalentamiento del reactivo tiene preferiblemente una sección transversal esencialmente libre, es decir, la zona de precalentamiento está vacía.

En el caso de una "sección transversal esencialmente libre", la zona de precalentamiento reactante puede estar vacía. Alternativamente, la zona de precalentamiento del reactivo puede acomodar accesorios fabricados con un material que tenga una actividad catalítica nula o limitada, cuyos accesorios tengan una sección transversal insignificante en un plano perpendicular al eje longitudinal del tubo de reacción. Dichos accesorios pueden fijarse a la matriz de alambre catalíticamente activa que se encuentra en la zona de reacción y permiten colocar fácilmente dicho inserto de matriz de alambre en la zona de reacción o retirarlo de esta. Por ejemplo, el montaje insignificante puede ser un alambre o una varilla de acero inoxidable.

Esta configuración permite calentar solo la parte de toda la corriente de reactivos que pasa cerca de la pared caliente del tubo de reacción. En consecuencia, la parte de la corriente de reactivos que fluye por el centro del tubo de reacción no se calienta hasta la temperatura de reacción, lo que reduce o incluso evita las reacciones ciegas de los materiales de inicio inestables. Una "reacción ciega" es una reacción oxidativa no seleccionable que ocurre ante la ausencia del catalizador. Una vez que la corriente de reactivos llega a la zona de reacción, se inicia la reacción de deshidrogenación oxidativa. Debido a la naturaleza exotérmica de esta reacción, se libera energía y el resto de la corriente de reactivos se calienta rápidamente hasta la temperatura de inicio de la reacción, y esta continúa. Este rápido calentamiento de la parte predominante de la mezcla de reacción reduce las reacciones secundarias no deseadas y, por lo tanto, conduce a una mayor selectividad.

Alternativamente, la zona de precalentamiento del reactivo puede tener un inserto de matriz de alambre con actividad catalítica nula o limitada. El inserto de matriz de alambre puede reducir o eliminar los gradientes de temperatura sin crear ninguna obstrucción al flujo que favorezca las características de flujo turbulento. Se considera que un inserto de matriz de alambre tiene una actividad catalítica nula (o, en otras palabras, que es "inerte") si no cataliza en grado significativo la reacción de oxidación parcial en fase gaseosa en cuestión y la composición química de una corriente que pasa por el inserto de matriz de alambre no cambia significativamente. Del mismo modo, se considera que una inserción matricial tiene una actividad catalítica limitada si su actividad catalítica es menor a la actividad de una zona de

reacción. En una forma de realización, el inserto de matriz de alambre con actividad catalítica nula o limitada se realiza a partir de un material inerte, preferentemente acero inoxidable.

En la presente, la frase zona de reacción denota una región del tubo de reacción donde se produce la reacción catalítica de oxidación parcial en fase gaseosa. La zona de reacción comprende un inserto de matriz de alambre catalíticamente activo que tiene, al menos en una parte de su superficie, un metal precioso catalíticamente activo. Debido a la estructura más abierta de la matriz de alambre contenida en la zona de reacción en comparación con un empaque de elementos individuales, una mayor proporción del calor de reacción se descarga a la pared del tubo de reacción por radiación y no tiene que ser disipada por la corriente de reactivos. Debido a la característica única del flujo de la corriente de reactivos a través del tubo de reacción con el inserto de matriz de alambre en su lugar, se mejora la transferencia de calor a través de la pared del tubo. Se puede evitar la formación de puntos calientes prominentes. Esto, a su vez, evita la deposición de componentes orgánicos de la corriente de reactivos en la superficie del material catalizador activo, con la consiguiente caída de presión. En general, se requiere menos mantenimiento periódico en forma de regeneración y/o sustitución del catalizador. Se puede aumentar el número de horas de funcionamiento anuales y aprovechar al máximo las capacidades de producción existentes, lo que reduce los costos de operación y aumenta las ganancias.

A diferencia de los cuerpos catalizadores individuales, los insertos de matriz de alambre pueden formarse de manera contigua o en una sola pieza. Por lo tanto, la colocación de los insertos de matriz de alambre en la región de contención del catalizador de los tubos de reacción y su extracción de la misma se facilitan considerablemente.

La "zona de reacción" puede estar compuesta por una única zona de reacción contigua. Alternativamente, la zona de reacción puede comprender una serie alterna de regiones que tienen inserciones de matriz de alambre catalíticamente activas y regiones que tienen una sección transversal esencialmente libre o que tienen inserciones de matriz de alambre con actividad catalítica nula o limitada.

Se entiende por "inserto de matriz de alambre" una estructura autoportante similar a un esqueleto, fabricada con alambre metálico enrollado, doblado o rizado, que está adaptada para insertarse en un tubo de reacción de un reactor de carcasa y tubos. El inserto de malla metálica tiene una estructura más voluminosa que un

alambre longitudinal.

Se puede fijar un elemento, como un alambre o una varilla de acero inoxidable, al inserto de matriz de alambre, lo que permite colocar fácilmente el inserto de matriz de alambre en la zona de reacción o retirarlo de esta.

En una forma de realización, los insertos de matriz de alambre catalíticamente activos comprenden un núcleo alargado con una pluralidad de bucles de alambre que se extienden desde el núcleo alargado, en donde los bucles de alambre están dispuestos longitudinalmente y desplazados helicoidalmente, es decir, los bucles de alambre adyacentes tienen un desplazamiento angular. Los bucles pueden formarse doblando helicoidalmente el alambre a lo largo de la inserción de la matriz de alambre. En vista de la facilidad de fabricación, el núcleo alargado comprende preferentemente al menos dos elementos de alambre longitudinales, que se retuercen entre sí para formar bobinados de alambre, y los bucles de alambre se alojan en los bobinados de alambre.

Los bucles de alambre pueden estar formados por un solo alambre o por varios alambres entrelazados, preferentemente cuatro.

El inserto de matriz de alambre comprendido en la zona de reacción tiene plata en al menos una parte de su superficie, un metal precioso catalíticamente activo. El alambre que forma los bucles puede ser un alambre de plata maciza o un alambre recubierto de plata. El alambre central puede estar fabricado con aleaciones de latón o aceros de alta calidad. La capa de recubrimiento de plata superpuesta sobre la superficie del núcleo tiene un espesor de, por ejemplo, 10 μm . Sin embargo, en general, un cable de plata macizo tiene una vida útil más larga y es el preferido. Si los bucles de alambre están formados por más de un alambre entrelazado, al menos uno de los alambres entrelazados está hecho de un alambre de plata macizo o de un alambre recubierto de plata, mientras que los demás alambres entrelazados pueden estar hechos de un material inerte.

Se puede utilizar adecuadamente un alambre de plata que tenga la misma composición en toda su sección transversal y que comprende al menos un 92,5 % en peso de Ag. El alambre de plata se dobla helicoidalmente para formar bucles de alambre y se combina con al menos dos elementos de alambre central longitudinales, que se retuercen entre sí para formar bobinados de alambre central, y los bucles de alambre se alojan en los bobinados de alambre central. Los elementos de alambre longitudinales también pueden ser de plata o de metal inerte.

En una forma de realización preferida, los insertos de matriz de alambre

catalíticamente activos comprenden un núcleo alargado con una pluralidad de bucles de alambre que se extienden desde el núcleo alargado, en donde los bucles de alambre están dispuestos longitudinalmente y desplazados helicoidalmente y los bucles de alambre comprenden un cable de plata masivo.

Por lo general, los insertos de matriz de alambre catalíticamente activos pueden tener una superficie envolvente cilíndrica con un diámetro que coincide con el diámetro interior de los tubos de reacción. Esto puede incluir una situación en la que el diámetro de la superficie cilíndrica envolvente del inserto de matriz de alambre sin desplegar sea ligeramente mayor que el diámetro interior de los tubos de reacción. Debido a la naturaleza elástica o flexible del inserto de malla metálica, este se puede introducir en los tubos de reacción con una ligera contrapresión, de modo que los bucles metálicos se ajusten perfectamente a las paredes internas del tubo de reacción.

Las estructuras adecuadas de los insertos de matriz de alambre son conocidas como tales, ver, por ejemplo, GB 2 097910. Algunos insertos de este tipo se describen en la patente GB 1 570 530. En GB 2 097 910 A se describen otros insertos, así como los procesos para su producción. Los insertos Matrix se comercializan por la empresa Cal Gavin Ltd., Inglaterra, y se venden bajo el nombre comercial HiTRAN®.

Para más detalles sobre la deshidrogenación oxidativa llevada a cabo haciendo pasar el isoprenol a través de una pluralidad de tubos de reacción de un reactor de intercambio de calor de carcasa y tubos, tal y como se describió anteriormente, ver WO 2023/241952 A1, que se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

Cuando el isoprenol se somete a deshidrogenación oxidativa, puede ser conveniente mantener en la corriente de reactivos una relación en peso de aldehídos, preferentemente prenales y/o formaldehído, con respecto al isoprenol menor de 0,04, preferentemente menor de 0,03, en particular menor de 0,02 o menor de 0,01. En otra forma de realización, la relación en peso de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído con respecto a isoprenol se mantiene en menos de 0,002 o menos de 0,001 y opcionalmente al menos 100 ppm.

La relación en peso de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos se puede mantener en un cierto nivel o menos. Sin embargo, reducir la relación en peso de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos más allá de cierto punto alcanza un punto donde los rendimientos disminuyen rápidamente. La eliminación de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído implica costos adicionales de equipos y operativos. Se debe realizar un balance económico entre la

mejora debida a la reducción de la relación y el costo de mantener dicha relación. Por lo tanto, la relación en peso de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído con respecto a isoprenol preferentemente no es menor de 0,0005. En una forma de realización alternativa, la relación en peso no es menor a 0,005.

Se ha descubierto que la presencia de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído en la corriente de reactivos afecta significativamente la obstrucción del reactor y el aumento de la caída de presión. Se cree que las reacciones de ensuciamiento del catalizador, como la condensación y la polimerización, son las principales reacciones involucradas en la formación de carbono o coque en el catalizador. Se piensa que esta formación de carbono implica la condensación térmica de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído o de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído con los hidrocarburos olefínicos isoprenol y (iso)prenal. En presencia del catalizador, los productos de condensación primarios tienden a sufrir reacciones de deshidrogenación y polimerización, y a depositarse en el catalizador para luego someterse a deshidrogenación y descomposición adicional hasta que se forman depósitos carbonosos.

La presencia de formaldehído en la corriente de reactivos se debe a dos fuentes principales. El formaldehído puede contenerse en la corriente de alimentación fresca enviada al reactor, es decir, como una impureza originada en la etapa de fabricación del isoprenol. Todo el formaldehído que no puede separarse en la etapa de purificación después de la síntesis de isoprenol puede terminar en la corriente de reactivos.

Además, el formaldehído también se genera *in situ*. Parte del isoprenol se divide de nuevo en isobuteno y formaldehído. Dado que la mayoría de los procesos industriales continuos operan a niveles de conversión de paso único de 50 a 60 % y con reciclaje del isoprenol no convertido, el formaldehído puede estar presente en la corriente de reciclaje de isoprenol no convertido si no se toman etapas para purificar la corriente que contiene isoprenol sin reaccionar. Se ha descubierto que la corriente de reciclaje de isoprenol no convertido constituye la mayor fuente de contaminación por formaldehído en la corriente de reactivos. El proceso se lleva a cabo generalmente a conversiones parciales, por ejemplo, a conversiones de 30 a 70 %, preferentemente 50 a 60 %. Se separa una corriente de isoprenol sin reaccionar de la corriente de productos. La corriente de isoprenol sin reaccionar se recicla, es decir, se combina con una corriente de alimentación fresca que comprende isoprenol (una corriente de isoprenol crudo) para proporcionar la corriente de reactivos. La corriente de isoprenol

sin reaccionar comprende isoprenol como un constituyente principal, pero puede comprender además prenal, isoprenal, alcohol isoamílico, isovaleraldehído, ácido isovalérico, prenol y formaldehído. También puede contener trazas de otros aldehídos y ácidos C_3 y C_2 .

Reducir la relación en peso de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído con respecto a isoprenol en la corriente de reactivos se puede lograr de varias formas diferentes. En una forma de realización, los aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído se eliminan de la corriente de isoprenol sin reaccionar antes de combinar la corriente de isoprenol sin reaccionar con la corriente de isoprenol crudo.

En una forma de realización, la corriente de isoprenol sin reaccionar se combina con la corriente de isoprenol crudo y aldehídos, preferentemente el prenal y/o el formaldehído se eliminan de la corriente combinada.

Alternativamente, es factible mezclar la corriente de isoprenol sin reaccionar con una cantidad de una corriente de alimentación fresca suficientemente purificada para obtener en la corriente combinada una relación en peso deseada de formaldehído con respecto a isoprenol.

Los aldehídos, preferentemente el prenal y/o formaldehído, pueden eliminarse de las corrientes de isoprenol mediante un método de separación convencional tal como destilación, adsorción selectiva y/o reacción selectiva, en particular mediante el proceso de purificación que involucra la destilación por oscilación de presión como se describió anteriormente.

Pretratamiento del (iso)prenol mediante eliminación de nitrógeno antes de la deshidrogenación oxidativa u oxidación.

Antes de entrar en contacto con al menos un catalizador de deshidrogenación oxidativa o con al menos un catalizador de oxidación, respectivamente, el (iso)prenol puede tratarse de manera ventajosa para eliminar el nitrógeno unido orgánicamente del (iso)prenol poniendo en contacto el (iso)prenol con un adsorbente sólido débilmente ácido. En otras palabras, el (iso)prenol puede agotarse de nitrógeno orgánico ligado mediante este proceso.

El término "nitrógeno orgánico" se refiere a cualquier compuesto que contenga al menos un átomo de nitrógeno directamente unido a uno o más átomos de carbono. Por ejemplo, dichos compuestos que contienen al menos un átomo de nitrógeno pueden seleccionarse entre aminas, tales como etilamina, trimetilamina, anilina, piridina o piperidina. Una amina especialmente importante en la práctica es la

hexametilentetramina (urotropina). El (iso)prenol puede contener entre 5 y 30 ppm de nitrógeno ligado orgánicamente.

Se ha descubierto que los adsorbentes sólidos débilmente ácidos son capaces de adsorber nitrógeno orgánico en presencia de abundante (iso)prenol sin interferir con el enlace doble carbono-carbono reactivo.

El adsorbente débilmente ácido puede incluir un material adsorbente con suficiente acidez para adsorber el nitrógeno orgánico ligado al (iso)prenol. En una forma de realización, el adsorbente sólido es una resina reticulada que tiene grupos funcionales fosfónicos. Preferentemente, el polímero de resina es un copolímero vinílico aromático, preferiblemente poliestireno reticulado y, con mayor preferencia, un copolímero de poliestireno y divinilbenceno. También se pueden usar otros polímeros que tienen un grupo funcional fosfónico. Preferentemente, la resina reticulada que tiene grupos funcionales fosfónicos es del tipo macroporoso. Un adsorbente sólido preferido es Purolite S956.

La resina se utiliza normalmente en forma de perlas y se carga en una columna. El (iso)prenol pasa a través de la columna, entrando en contacto con las perlas de resina. Durante el contacto, el nitrógeno unido orgánicamente en el (iso)prenol reacciona con el grupo funcional y se produce un intercambio en el que se transfiere un protón al nitrógeno y se forma un enlace iónico con el sitio aniónico de la resina. El contacto se mantiene hasta que se alcanza un nivel umbral, es decir, la concentración de ruptura. En este punto de inflexión, el proceso alcanza un equilibrio en el que no se puede eliminar eficazmente el nitrógeno orgánico adicional. Se detiene el flujo y se lava la columna con agua, preferentemente desionizada o descalcificada. Al fluir en sentido inverso, la resina se fluidifica y los sólidos capturados por las perlas se desprenden y se eliminan.

En otra forma de realización, el adsorbente sólido es un hidrato de sílice-alúmina. En la bibliografía sobre patentes se describen numerosas composiciones de catalizadores de sílice-alúmina y procesos para su preparación; ver, por ejemplo, la patente estadounidense 4.499.197.

Preferentemente, el contenido de alúmina del hidrato de sílice-alúmina es de alrededor de 10 a alrededor de 90 % en peso de Al_2O_3 . El rango contenido de alúmina del hidrato de sílice-alúmina es de alrededor de 30 a alrededor de 70 % en peso de Al_2O_3 .

La introducción de dióxido de silicio en el óxido de aluminio conduce a la introducción de centros ácidos. El número de centros ácidos puede controlarse

mediante la cantidad de dióxido de silicio introducido. El número de centros ácidos aumenta con la cantidad de dióxido de silicio introducido hasta alcanzar un número máximo de centros ácidos, y vuelve a disminuir con un aumento adicional de la cantidad de dióxido de silicio después de haber alcanzado el número máximo de centros ácidos.

Algunos ejemplos de hidratos de sílice-alúmina disponibles en el mercado son Siral®, comercializado por Sasol Germany GmbH, Hamburgo, Alemania. Siral® se basa en hidróxido de óxido de aluminio ortorrómbico (boehmita; AlOOH) y está dopado con SiO_2 . Hay disponibles varios grados de Siral® con diferentes proporciones de Al_2O_3 y SiO_2 : Siral 1 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 99/1$), Siral 5 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 95/5$), Siral 10 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 90/10$), Siral 20 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 80/20$), Siral 28M ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 72/28$), Siral 30 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 70/30$), Siral 40 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 60/40$). Se prefiere especialmente Siral 40.

En una forma de realización, el (iso)prenol se hace pasar por un lecho de adsorbente sólido débilmente ácido. De manera adecuada, dicha etapa de "pasar por un lecho" denota que se proporciona una capa ("lecho") del adsorbente sólido débilmente ácido en un recipiente de reacción habitual conocido por los expertos en la materia, que puede estar equipado preferiblemente con un dispositivo de agitación, por ejemplo, en un reactor de tanque agitado. A continuación, se introduce el (iso)prenol en el recipiente de reacción y se guía a través del mismo de manera que entre en contacto con el adsorbente sólido débilmente ácido.

Alternativamente, el adsorbente sólido débilmente ácido puede proporcionarse en un tubo de reacción, por ejemplo, de un reactor tubular, y el (iso)prenol fluye entonces continuamente a través de dicho tubo o tubos de reacción mientras entra en contacto con el adsorbente sólido débilmente ácido.

En una forma de realización alternativa, el (iso)prenol comprende, después de poner en contacto la corriente de alcohol con un adsorbente sólido débilmente ácido, menos de 2 ppm de nitrógeno ligado orgánicamente. En la presente, "ppm" indica el peso en ppm de los compuestos que incorporan nitrógeno orgánico, en relación con el peso total del (iso)prenol.

Por ejemplo, El contenido de nitrógeno orgánico ligado en el (iso)prenol puede determinarse mediante el análisis de Kjeldahl. Como alternativa, se puede utilizar un método de combustión oxidativa con un detector de quimioluminiscencia de acuerdo con la norma DIN 51444.

En una forma de realización, el proceso para preparar prenal es un proceso

continuo. En una forma de realización, todas las etapas para preparar prenal se llevan a cabo de forma continua, en particular, mediante etapas continuas consecutivas. Esto puede incluir, por ejemplo, etapas para preparar isoprenol (por ejemplo, a partir de formaldehído e isobuteno), oxidación a prenal y/o isoprenal, opcionalmente convertir isoprenal a prenal, y opcionalmente uno o más etapas de purificación.

Conversión adicional a citral

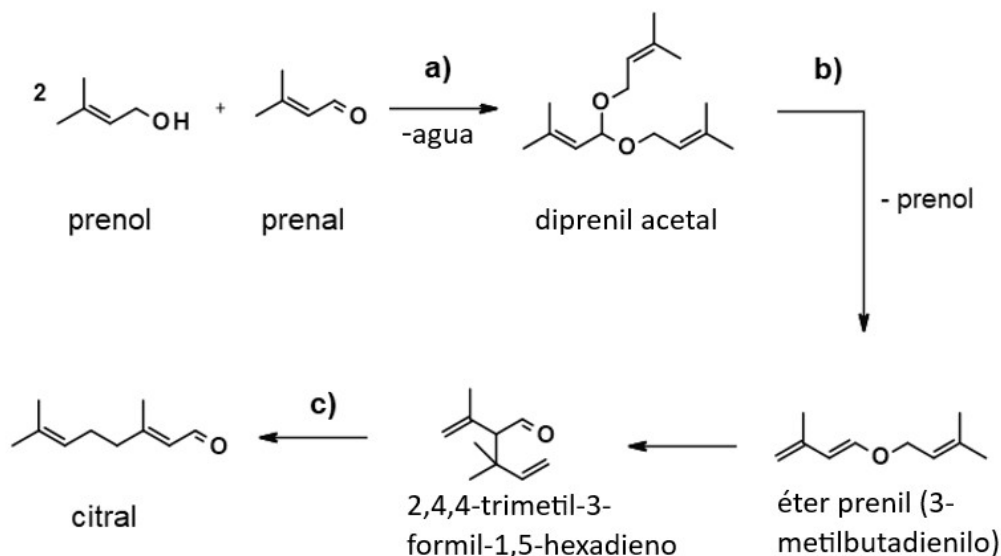
El prenal producido en una etapa en la que se somete el acetal de diprenilo a condiciones de escisión para obtener citral (que puede ser la etapa c)) puede ser útil en la preparación de citral. El citral es una mezcla de los compuestos isoméricos neral y geranial.

Puede prepararse 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral) con la obtención de prenal mediante un proceso como se describió anteriormente, que comprende además las etapas de condensar el prenal con prenol para obtener acetal de diprenilo de prenal, y luego someter el acetal de diprenilo de prenal a condiciones de escisión para obtener citral mediante prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno.

En particular, se puede preparar 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral) mediante un proceso que comprende las etapas de:

- condensar el prenal con prenol en presencia de al menos un catalizador en una columna de reacción, mientras se extrae de la columna de reacción una fracción de acetal que comprende el acetal de diprenilo de prenal;
- someter la fracción de acetal en una columna de escisión a condiciones de escisión en presencia de al menos un catalizador, mientras se retira de la columna de escisión una fracción de escisión que contiene al menos uno de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno, y que opcionalmente contiene citral; y
- reaccionar la fracción de escisión en un reactor de flujo pistón para obtener citral.

La secuencia general de la reacción se ilustra en el siguiente esquema de reacción.



El acetal insaturado 3-metil-2-butenal-diprenil acetal (en lo sucesivo denominado "acetal de diprenilo de prenal" o "diprenil acetal") se forma a partir del prenol y el prenal utilizando al menos un catalizador. Para ello, el prenal puede reaccionar junto con el prenol en presencia de cantidades catalíticas de al menos un ácido y con separación del agua formada durante la reacción en una columna de reacción.

Se ha descubierto que cuando la tasa de conversión del acetal de diprenilo de prenal alcanza la conversión total, la concentración de subproductos aumenta considerablemente. Por consiguiente, es preferente que la tasa de conversión del acetal de diprenilo de prenal se mantenga por encima del 90 % y por debajo del 100 %. Preferentemente, la relación de conversión del acetal de diprenilo de prenal (que puede llevarse a cabo como en la etapa b)) se mantiene igual o inferior al 99,5 %, preferentemente igual o inferior al 99 %, como igual o inferior al 98 %, o igual o inferior al 97,5 %, o igual o inferior al 97 %. Preferentemente, la relación de conversión del acetal de diprenilo de prenal se mantiene por encima del 91 %, por ejemplo, por encima del 92 %, o por encima del 93 %, o por encima del 94 %, o por encima del 95 %. En formas de realización adecuadas, la relación de conversión de acetal de diprenilo de prenal es superior al 94 % e igual o inferior al 99 %, tal como, por ejemplo, superior al 95 % e igual o inferior al 98 %. Las relaciones de conversión más bajas harán que el proceso resulte económicamente poco rentable o que sea necesario recuperar y reciclar el acetal de diprenilo que no haya reaccionado. Sin embargo, la conversión completa no es deseable, ya que provoca una disminución del rendimiento de los componentes básicos del citral y un aumento de la formación de subproductos.

La relación de conversión depende de varios parámetros, entre ellos la temperatura de escisión, la naturaleza y concentración del catalizador o catalizadores y el tiempo de residencia en la columna de escisión.

El 3-metil-2-butenal diprenil acetal (diprenil acetal) resultante se escinde en presencia de al menos un catalizador en una columna de escisión con eliminación de 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) para dar prenil (3-metilbutadienil) éter. La reordenación de Claisen del éter prenil (3-metilbutadienil) obtenido produce 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno, que posteriormente se somete a una reordenación de Cope y produce 3,7-dimetil-2,6-octadienal (cital).

La escisión se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador, preferentemente un catalizador ácido. El catalizador puede ser una sola especie catalítica o una combinación de dos o más especies catalíticas diferentes. Los catalizadores ácidos adecuados se seleccionan entre ácidos protónicos no volátiles, tales como el ácido sulfúrico, el ácido p-toluenosulfónico y el ácido fosfórico. En una forma de realización, el catalizador comprende ácido fosfórico. En una forma de realización, la concentración de ácido fosfórico en el fondo de la columna de escisión se mantiene por encima de 100 ppm y por debajo de 1500 ppm, preferentemente por encima de 200 ppm y por debajo de 1000 ppm. Las concentraciones más altas de catalizador (ácido) pueden reducir el rendimiento de los componentes básicos del cital.

La condensación de prenol con prenal se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador, preferentemente un ácido. El catalizador puede ser una sola especie catalítica o una combinación de dos o más especies catalíticas diferentes. En una forma de realización, el catalizador es ácido nítrico. Preferentemente, la concentración del ácido nítrico es inferior a 500 ppm, con mayor preferencia en el rango de 100 a 300 ppm, en relación con la cantidad total de los materiales de inicio prenol y prenal. Una menor cantidad de catalizador (ácido) puede dar lugar a una baja conversión en la columna de reacción. Una mayor cantidad de catalizador (ácido) puede tener como inconveniente un aumento de la formación de subproductos y una disminución de la selectividad.

Preferentemente, la fracción de acetal se somete continuamente a condiciones de escisión en una columna de escisión. Las "condiciones de escisión" se refieren a las condiciones de reacción seleccionadas de tal manera que el acetal de diprenilo contenido en la fracción de acetal se escinde en éter prenil (3-metilbutadienilo), que posteriormente puede reorganizarse en 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno y cital.

La fracción de acetal comprende acetal de diprenilo como componente principal. La fracción de acetal no tiene por qué estar compuesta necesariamente por acetal de diprenilo puro, sino que puede comprender además componentes de prenol, prenal y citral.

La escisión se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador, preferentemente al menos un catalizador ácido. Los catalizadores ácidos adecuados se seleccionan entre ácidos protónicos no volátiles, tales como el ácido sulfúrico, el ácido p-toluenosulfónico y el ácido fosfórico.

De manera adecuada, el corte continuo en la columna de corte puede llevarse a cabo en la parte inferior o en el sumidero de la columna de destilación que actúa como columna de corte. Preferentemente, la fracción de acetal y/o el catalizador o catalizadores se introducen en la parte inferior de la columna de destilación, en el sumidero de la columna de destilación o en el evaporador de la columna de destilación.

Si se desea, se puede introducir un compuesto inerte de alto punto de ebullición en el sumidero de la columna de escisión para garantizar un nivel mínimo de llenado del sumidero y del evaporador. Los compuestos inertes de alto punto de ebullición adecuados se seleccionan entre compuestos líquidos que son inertes en las condiciones de reacción y tienen un punto de ebullición más alto que el citral y el acetal de diprenilo. Por ejemplo, los compuestos inertes de alto punto de ebullición pueden seleccionarse entre hidrocarburos tales como tetradecano, pentadecano, hexadecano, octadecano, eicosano; o éteres tales como dietilenglicol dibutil éter; aceites blancos; aceites de queroseno; o mezclas de estos.

De manera adecuada, las condiciones de destilación se seleccionan de tal manera que el acetal de diprenilo se retenga predominantemente en la parte inferior o en el sumidero de la columna de destilación. Durante la reacción de escisión, se extrae continuamente una fracción de escisión de la columna de escisión, la fracción de escisión contiene al menos uno de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno, y opcionalmente contiene citral. Para facilitar la consulta, el éter prenil (3-metil-butadienilo), el 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno y el citral se denominan colectivamente "componentes básicos del citral". Esto se debe a que los primeros son intermediarios en la ruta de reacción hacia el citral y pueden convertirse en citral en el paso posterior a través del reactor de flujo pistón.

Además, el prenol formado durante la reacción de escisión puede eliminarse continuamente de la mezcla de reacción, generalmente en la parte superior de la

columna de escisión.

La fracción escindida junto con el prenol formado pueden extraerse en la parte superior de la columna de destilación.

Alternativamente y preferentemente, también es posible extraer la fracción de escisión en forma líquida o vaporosa en una salida lateral de la columna de destilación.

La fracción de escisión se puede reaccionar en un reactor de flujo pistón para obtener citral. Para ello, la fracción escindida se guía a través del reactor de flujo pistón a una temperatura adecuada para llevar a cabo la reacción o reacciones de reordenación que producen citral. Mediante el uso combinado de una columna de escisión altamente mezclada y un reactor de flujo pistón, es posible aumentar la selectividad y el rendimiento de la reacción de escisión. Todos los catalizadores necesarios para la reacción de escisión se introducen preferiblemente en la columna de escisión y, preferentemente, no se introduce ningún catalizador en el reactor de flujo pistón.

En una forma de realización, el prenol eliminado en la reacción de escisión se recicla en la reacción de condensación. Esto permite obtener mejores rendimientos en el proceso de la invención.

En particular, el proceso inventivo puede comprender el reciclaje del prenol obtenido en una etapa de condensación del prenol con prenal para obtener acetal de diprenilo de prenal (que puede ser la etapa d)) a una etapa de someter el acetal de diprenilo de prenal a condiciones de escisión para obtener citral (que puede ser la etapa e)), en particular que comprende el reciclaje del prenol obtenido en la etapa e) a la etapa d);

en donde la concentración de 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno del prenol reciclado de la etapa e) a la etapa d) se controla de tal manera que la concentración de 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno en la etapa d) sea inferior al 1 % en peso, en relación con el peso total del prenol y el prenal; y

en donde la concentración de citral del prenol reciclado de la etapa (en particular de la etapa e) a la etapa d)) se controla de tal manera que la concentración de citral (en particular, en la etapa d)) sea inferior al 1 % en peso, en relación con el peso total del prenol y el prenal.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral) que comprende una etapa en la que se somete el acetal de diprenilo de prenal a condiciones de escisión para obtener citral a través de éter

prenil (3-metil-butadienil) y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno, en donde al menos uno de los prenal y/o el prenol se obtiene a partir de un proceso de la presente invención. En una forma de realización preferida, en este proceso para preparar citral, el acetal de diprenilo de prenal se obtiene a partir de un proceso de la presente invención.

En una forma de realización, el proceso para preparar citral es un proceso continuo. En una forma de realización, las etapas para preparar citral se llevan a cabo de forma continua, en particular, mediante etapas continuas consecutivas. Esto puede incluir, por ejemplo, etapas para preparar prenal (que pueden ser las etapas a) y c)) y/o prenol (que pueden ser las etapas a) y b)) tal y como se ha descrito anteriormente, condensar prenol con prenal para obtener acetal de diprenilo de prenal (que puede ser la etapa d)), reordenar citral (que puede ser la etapa e)), y uno o más etapas de purificación opcionales.

Aspecto adicional de la invención: Proceso para preparar prenal

Se entenderá que las definiciones y formas de realización definidas para un proceso para preparar citral y/o prenol se aplican *mutatis mutandis* a un proceso para preparar prenal.

En formas de realización de la presente invención, el prenol se obtiene de isomerizar el isoprenol para obtener prenol al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo, preferentemente en presencia de hidrógeno.

En formas de realización de la presente invención, el isoprenol se obtiene a partir de la reacción de al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener el isoprenol.

En algunas formas de realización de la presente invención, la etapa de isomerización del isoprenol se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una concentración de aldehídos de menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,4 % en peso, en particular menos de 0,3 % en peso o menos de 0,25 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, y, opcionalmente, la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no menor de 25 ppm, en particular no menor de 50 ppm o no menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

Aspecto adicional de la invención: Proceso para preparar Acetal de diprenilo de prenal

Se entenderá que las definiciones y formas de realización definidas para un proceso para preparar citral, prenol y/o prenal se aplican *mutatis mutandis* a un proceso para preparar acetal de diprenilo de prenal.

En formas de realización de la presente invención, la invención proporciona un proceso para la preparación de acetal de diprenilo de prenal que comprende la etapa de condensar prenal con prenol, en donde al menos uno de prenal y/o prenol se puede obtener (o se obtiene) de acuerdo con un proceso de la presente invención.

En formas de realización de la presente invención, el proceso de preparación de prenal comprende:

- a) hacer reaccionar al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener isoprenol;
- b) isomerizar el isoprenol obtenido en la etapa a) para obtener prenol al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo, preferentemente en presencia de hidrógeno;
- c) proporcionar prenal de acuerdo con un proceso de la presente invención; y
- d) condensar el prenol obtenido en la etapa b) con el prenal obtenido en la etapa c) para obtener acetal de diprenilo de prenal.

Aspecto adicional de la invención: Corriente de productos que contienen prenal

Se entenderá que las definiciones y formas de realización definidas para los procesos de la presente invención, *mutatis mutandis*, aplican una corriente de productos que contienen prenal.

Debido a la selectividad particularmente alta en la etapa de deshidrogenación oxidativa del isoprenol a prenal y/o isoprenal en un proceso de la presente invención, se entenderá que el vapor de producto obtenible (obtenido) que contiene prenal contiene prenal particularmente puro en la corriente de productos y menos subproductos no deseados. Los rangos de contenido y los subproductos en la corriente de productos pueden verse alterados debido a la limitación del contenido de aldehídos en la corriente de reactivos.

Aspecto adicional de la invención: Corriente de productos que contienen prenol

Se entenderá que las definiciones y formas de realización definidas para los procesos de la presente invención, *mutatis mutandis*, aplican una corriente de productos que contienen prenol.

Debido a la selectividad particularmente alta en la etapa de isomerización de isoprenol a prenil en un proceso de la presente invención, se entenderá que la corriente de productos obtenible (obtenida) que contiene prenil contiene prenil particularmente puro en la corriente de productos y menos subproductos no deseados. Los rangos de contenido y los subproductos en la corriente de productos pueden verse alterados debido a la limitación del contenido de aldehídos en la corriente de reactivos.

Aspecto adicional de la invención: Corriente de productos que contienen acetal de diprenilo de prenil

Se entenderá que las definiciones y formas de realización definidas para los procesos de la presente invención, *mutatis mutandis*, aplican una corriente de productos que contienen acetal de diprenilo de prenil.

Debido a la selectividad particularmente alta en la etapa de deshidrogenación oxidativa de isoprenol a prenil y/o isoprenal en un proceso de la presente invención, y/o la selectividad particularmente alta en la etapa de isomerización de isoprenol a prenil en un proceso de la presente invención, se entenderá que las corrientes de productos obtenibles (obtenidas) que contienen prenil y/o prenil contienen prenil y/o prenil particularmente puros en la corriente de productos. Se entenderá que esto puede conducir evidentemente a un acetal de diprenilo de prenil particularmente puro en la corriente de productos y a menos subproductos no deseados. Los rangos de contenido y los subproductos en la corriente de productos pueden verse alterados debido a la limitación del contenido de aldehídos en la una o más corrientes de reactivos.

Aspecto adicional de la invención: Corriente de productos que contienen citral

Se entenderá que las definiciones y formas de realización definidas para los procesos de la presente invención, *mutatis mutandis*, aplican una corriente de productos que contienen citral.

Debido a la selectividad particularmente alta en la etapa de deshidrogenación oxidativa de isoprenol a prenil y/o isoprenal en un proceso de la presente invención, y/o la selectividad particularmente alta en la etapa de isomerización de isoprenol a prenil en un proceso de la presente invención, se entenderá que las corrientes de productos obtenibles (obtenidas) que contienen prenil y/o prenil contienen prenil y/o prenil particularmente puros en la corriente de productos. Se entenderá que esto puede conducir evidentemente a un citral particularmente puro en la corriente de

productos y a menos subproductos no deseados. Los rangos de contenido y los subproductos en la corriente de productos pueden verse alterados debido a la limitación del contenido de aldehídos en la una o más corrientes de reactivos.

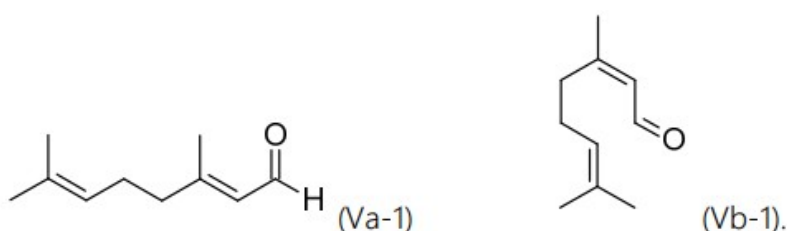
En una forma de realización, el proceso para preparar prenatal y/o prenol es un proceso continuo. En una forma de realización, todas las etapas para preparar citral se llevan a cabo de forma continua, en particular, mediante etapas continuas consecutivas.

El citral se presenta como isómeros (2Z) y (2E): el isómero (2Z), neral, como se muestra en la Fórmula (Vb-1) y el isómero (2E), geranial, como se muestra en la Fórmula (Va-1).

El término citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con el método de la presente invención puede ser cualquier mezcla de los dos isómeros, preferentemente una mezcla que tenga una relación de masa de neral:geranial de entre 40 : 60 a 60: 40, en particular entre 45 : 55 a 55: 45, entre 48 : 52 a 52: 48, entre 49 : 51 a 51: 49, o (aproximadamente) 50: 50.

Como es sabido en la técnica, neral y geranial pueden separarse opcionalmente entre sí. Por ejemplo, el neral y el geranial pueden separarse por destilación. Esto permite ajustar la proporción de masa de neral : geranial al grado deseado.

El citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención puede comprender geranial de la Fórmula (Va-1) y/o neral de la Fórmula (Vb-1).



Otro aspecto de la presente invención se refiere al geranial de la Fórmula (Va-1), al neral de la Fórmula (Vb-1) o a una mezcla de estos que se pueden obtener (o se obtienen) a partir de un método de la presente invención.

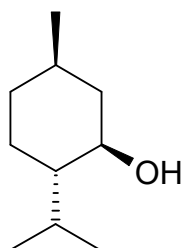
Se entenderá que las definiciones y modalidades preferidas tal como se establecen en el contexto de la preparación de (iso)prenal y las etapas adicionales dirigidas al citral mencionadas anteriormente, *mutatis mutandis*, se aplican a la preparación y las características del producto de geranial de la Fórmula (Va-1), neral de la Fórmula (Vb-1) o una mezcla de estos. Se entenderá que el geranial de la Fórmula (Va-1), el neral de la Fórmula (Vb-1) y una mezcla de estos tienen ciertas

características.

Conversión posterior a mentol o linalol

El citral obtenible (obtenido) es un intermediario útil para, por ejemplo, el mentol o el linalol. Se entenderá que dichos productos también pueden tener características particularmente beneficiosas, como la pureza, cuando el citral se obtiene mediante un proceso de la presente invención.

El mentol (p-mental-3-ol) es un ingrediente activo natural que se utiliza ampliamente en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria. El mentol tiene un efecto refrescante al entrar en contacto con las membranas mucosas, especialmente con la mucosa oral. En fuentes naturales, por ejemplo el aceite de menta, el mentol se presenta en forma de cuatro pares de enantiómeros diastereoméricos. La siguiente fórmula describe el componente principal, (-)-mentol o L-mentol, que tiene el sabor deseado y otras propiedades sensoriales.



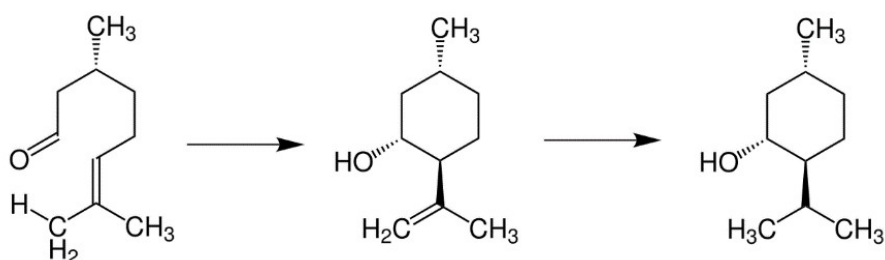
(I)

Nombre de IUPAC: 1R, 2S, 5R 2-isopropil-5-metilciclohexanol

El mentol puede prepararse a partir del citral mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- hidrogenación catalítica del citral para obtener citronelal;
- ciclación del citronelal para obtener isopulegol en presencia de al menos un catalizador ácido; e
- hidrogenación catalítica de isopulegol para obtener mentol.

La secuencia general de la reacción se ilustra en el siguiente esquema de reacción.



La hidrogenación del citral para obtener citronelal se puede lograr mediante hidrogenación en presencia de un catalizador de rodio-fosfina.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de mentol que comprende las siguientes etapas:

- hidrogenación catalítica del citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, para obtener citronelal;
- ciclación del citronelal preparado de esta manera para obtener isopulegol en presencia de al menos un catalizador ácido; e
- hidrogenación catalítica del isopulegol preparado de esta manera para obtener mentol.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de mentol ópticamente activo utilizando citral obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de mentol ópticamente activo, preferentemente L-mentol, que comprende las etapas de o) opcionalmente separando el citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, en geranial de la Fórmula (Va-1) y neral de la Fórmula (Vb-1)).

i) preparación de citronelal ópticamente activo mediante hidrogenación asimétrica de citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, geranial de Fórmula (Va-1) o de neral de Fórmula (Vb-1) mediante el proceso de acuerdo con la invención,

ii) ciclación del citronelal ópticamente activo preparado de esta manera para dar isopulegol ópticamente activo en presencia de un ácido adecuado, preferentemente un ácido de Lewis, e

iii) hidrogenación del isopulegol ópticamente activo preparado de esta manera para obtener mentol ópticamente activo.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al mentol, que puede ser opcionalmente mentol ópticamente activo, preferentemente L-mentol, obtenible (u obtenido) mediante un método de la presente invención.

Se entenderá que las definiciones y modalidades preferidas tal como se establecen en el contexto de la preparación de (iso)prenal y/o prenil, citral y etapas adicionales y productos obtenibles (u obtenidos) anteriormente, *mutatis mutandis*, se aplican a la preparación y características del producto de mentol. Se entenderá que el

mentol obtenible (u obtenido) tiene ciertas características.

La ciclación del citronelal a isopulegol se puede lograr mediante ciclación en presencia de al menos un catalizador ácido de Lewis que contenga aluminio, como un compuesto de bis(diarilfenoxi)aluminio, que se puede utilizar en presencia de un auxiliar, como un anhídrido carboxílico. El isopulegol puede recuperarse del producto de reacción que contiene el catalizador mediante separación por destilación para obtener un producto superior enriquecido en isopulegol y un producto inferior empobrecido en isopulegol. Del producto de fondo, se puede regenerar al menos un catalizador. El isopulegol obtenible de esta manera mediante la ciclación del citronelal puede purificarse aun más mediante métodos de separación y/o purificación adecuados, en particular mediante cristalización, y quedar al menos en gran medida libre de impurezas o subproductos no deseados.

La hidrogenación del isopulegol puede lograrse mediante hidrogenación en presencia de al menos un catalizador heterogéneo que contenga níquel, preferentemente al menos un catalizador heterogéneo que contenga níquel y cobre.

Se pueden encontrar más detalles sobre la secuencia de reacción del citral al mentol en US 2013/46118 A1, que se incorpora en la presente por referencia.

El isopulegol (5-metil-2-(1-metiletenil)-ciclohexanol) tiene tres átomos de carbono asimétricos y, por lo tanto, cuatro estereoisómeros, cada uno de los cuales se presenta como un par de enantiómeros. (1R,3R,4S)-(-)-isopulegol también se conoce como L-isopulegol.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de isopulegol, preferentemente isopulegol ópticamente activo, preferentemente L-isopulegol, que comprende las etapas de

- o) opcionalmente separando el citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, en geranial de la Fórmula (Va-1) y neral de la Fórmula (Vb-1)),
- i) preparación de citronelal ópticamente activo mediante hidrogenación asimétrica de citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, geranial de Fórmula (Va-1) o de neral de Fórmula (Vb-1) mediante el proceso de acuerdo con la invención,
- ii) ciclación del citronelal ópticamente activo preparado de esta manera para dar isopulegol ópticamente activo en presencia de un ácido adecuado, preferentemente un ácido de Lewis.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al isopulegol, que puede ser

opcionalmente isopulegol ópticamente activo, preferentemente L-isopulegol, obtenible (u obtenido) a partir de un método de la presente invención.

Se entenderá que las definiciones y modalidades preferidas tal como se establecen en el contexto de la preparación de (iso)prenal y/o prenol, citral y etapas adicionales y productos obtenibles (u obtenidos) anteriormente, *mutatis mutandis*, se aplican a la preparación y características del producto de isopulegol. Se entenderá que el isopulegol obtenible (u obtenido) tiene ciertas características.

En un aspecto, la invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de mentol mediante la producción de citral utilizando los procesos anteriores y luego la producción de mentol a partir del citral. El mentol puede prepararse como se describe en la presente o mediante otros métodos conocidos en la técnica.

El linalol se puede preparar a partir de citral mediante un proceso que comprende la hidrogenación catalítica del citral para obtener nerol y/o geraniol, y la isomerización de estos.

La hidrogenación del citral para obtener nerol y/o geraniol puede lograrse mediante hidrogenación en presencia de al menos un catalizador de rutenio, rodio, osmio, iridio o platino soportado, preferentemente al menos un catalizador de rutenio soportado sobre negro de humo.

La isomerización de nerol y/o geraniol para obtener linalol se puede lograr mediante isomerización en presencia de al menos un catalizador de tungsteno, en particular un complejo de dioxotungsteno (VI). Se pueden encontrar más detalles sobre la isomerización del nerol y/o geraniol en la patente estadounidense 7,126,033 B2.

En un aspecto, la invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de linalol mediante la producción de citral utilizando los procesos anteriores y luego la producción de linalol a partir del citral. El linalol puede prepararse como se describe en la presente o mediante otros métodos conocidos en la técnica.

El isopulegol (5-metil-2-(1-metiletenil)-ciclohexanol) tiene tres átomos de carbono asimétricos y, por lo tanto, cuatro estereoisómeros, cada uno de los cuales se presenta como un par de enantiómeros. (1R,3R,4S)-(-)-isopulegol también se conoce como L-isopulegol.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de isopulegol, preferentemente isopulegol ópticamente activo, preferentemente L-isopulegol, que comprende las etapas de

- o) opcionalmente separando el citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, en geranial de la Fórmula (Va-1) y neral de la Fórmula (Vb-1)),
- i) preparación de citronelal ópticamente activo mediante hidrogenación asimétrica de citral obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, geranial de Fórmula (Va-1) o de neral de Fórmula (Vb-1) mediante el proceso de acuerdo con la invención,
- ii) ciclación del citronelal ópticamente activo preparado de esta manera para dar isopulegol ópticamente activo en presencia de un ácido adecuado, preferentemente un ácido de Lewis.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al isopulegol, que puede ser opcionalmente isopulegol ópticamente activo, preferentemente L-isopulegol, obtenible (u obtenido) a partir de un método de la presente invención.

Se entenderá que las definiciones y modalidades preferidas tal como se establecen en el contexto de la preparación de (iso)prenal y/o prenil, citral y etapas adicionales y productos obtenibles (u obtenidos) anteriormente, *mutatis mutandis*, se aplican a la preparación y características del producto de isopulegol. Se entenderá que el isopulegol obtenible (u obtenido) tiene ciertas características.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al linalol obtenible (u obtenido) a partir de un método de la presente invención.

Se entenderá que las definiciones y modalidades preferidas tal como se establecen en el contexto de la preparación de (iso)prenal y/o prenil, citral y etapas adicionales y productos obtenibles (u obtenidos) anteriormente, *mutatis mutandis*, se aplican a la preparación y características del producto de linalol. Se entenderá que el linalol obtenible (u obtenido) tiene ciertas características.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de acetato de vitamina A que comprende las etapas de

- convertir Citral (VII) obtenible (u obtenido) de acuerdo con la invención, preferentemente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, 31 y 32, en pseudoionona (VIII),
- hacer reaccionar la pseudoionona (VIII) para obtener β -ionona (IX),
- transformando la β -ionona (IX) en β -vinilionol de la Fórmula (X),
- fosforilación del β -vinilionol de la Fórmula (X) para obtener la sal C₁₅ de la Fórmula (XI), y
- hacer reaccionar la sal C₁₅ de la Fórmula (XI) con el acetato C₅ de la Fórmula (XII)

para producir acetato de vitamina A de la Fórmula (XIII).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la vitamina A obtenible (u obtenida) a partir de un método de la presente invención.

Se entenderá que las definiciones y modalidades preferidas descritas anteriormente en el contexto de la preparación de (iso)prenal y/o prenol, citral y etapas posteriores, así como los productos obtenibles (u obtenidos), se aplican, *mutatis mutandis*, a la preparación y las características del producto de vitamina A. Se entenderá que la vitamina A obtenible (u obtenida) posee ciertas características.

En general, la presente invención se refiere además al proceso para la preparación de 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral), que comprende las siguientes etapas:

- a) hacer reaccionar la fuente de formaldehído y el isobutileno para obtener isoprenol;
- b) isomerizar el isoprenol para obtener prenol;
- c) convertir isoprenol en prenal, lo que implica isomerización y una deshidrogenación oxidativa en cualquier orden;
- d) condensar prenol con prenal para obtener acetal de diprenilo de prenal;
- e) someter acetal de diprenilo de prenal a condiciones de escisión para obtener citral a través de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno.

La invención también se ilustra mediante las siguientes formas de realización.

1. Un proceso para la preparación de 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal (citral) que comprende las etapas de:
 - a) hacer reaccionar al menos una fuente de formaldehído e isobutileno para obtener isoprenol;
 - b) isomerizar el isoprenol obtenido en la etapa a) para obtener prenol al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador de isomerización heterogéneo, preferentemente en presencia de hidrógeno;
 - c) proporcionar prenal mediante al menos una de c-i) y c-ii):
 - c-i) someter el isoprenol obtenido en la etapa a) a deshidrogenación oxidativa para obtener prenal y/o isoprenal al poner una corriente de reactivos que comprende isoprenol en contacto con al menos un catalizador heterogéneo de deshidrogenación oxidativa en presencia de

oxígeno molecular, y opcionalmente isomerizar al menos parte del isoprenal a prenal;

c-ii) oxidar el prenol obtenido en la etapa b) para obtener prenal al poner una corriente de reactivos que comprende prenol en contacto con al menos un oxidante y al menos un catalizador de oxidación, preferentemente en presencia de una fase líquida;

d) condensar el prenol obtenido en la etapa b) con el prenal obtenido en la etapa c) para obtener acetal de diprenilo de prenal; y

e) someter el acetal de diprenilo de prenal obtenido en la etapa d) a condiciones de escisión para obtener citral a través de prenil (3-metil-butadienil) éter y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno.

en donde al menos la etapa c-i) se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una relación en peso de aldehídos, preferentemente prenal y/o formaldehído a isoprenol de menos de 0,04,

en donde, la etapa b) se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una concentración de aldehídos de menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,4 % en peso, en particular, menos de 0,3 % en peso, o menos de 0,25 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no es menor de 25 ppm, en particular, no es menor de 50 ppm, o no es menor de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.

2. El proceso de acuerdo con la forma de realización 1, en donde la etapa a) comprende introducir, preferentemente mediante mezcla e inyección o mediante pulverización, al menos una fuente de formaldehído e isobutileno en un reactor, opcionalmente a través de una pluralidad de boquillas que funcionan en paralelo, y hacer reaccionar la fuente de formaldehído y el isobutileno en condiciones supercríticas, en donde el reactor comprende preferentemente un recipiente dispuesto verticalmente, una pared lateral, una porción superior y una porción inferior.
3. El proceso de acuerdo con la forma de realización 2, en donde la fuente de formaldehído e isobutileno se introduce, por ejemplo mediante inyección o pulverización, en una cámara de mezcla del reactor dispuesta en la parte superior, y un fluido que comprende formaldehído y/o isobutileno y/o isoprenol pasa de la cámara de mezcla a una cámara posterior a la reacción dispuesta

en la parte inferior.

4. El proceso de acuerdo con la forma de realización 2 o 3, que comprende disponer tubos de aspiración esencialmente concéntricos debajo de cada una de las boquillas en la cámara de mezcla, proporcionando los tubos de aspiración conductos descendentes dentro de los tubos de aspiración y un conducto ascendente fuera de los tubos de aspiración, de modo que la fuente de formaldehído e isobutileno introducida, por ejemplo inyectada o rociada, a través de las boquillas viaja generalmente hacia abajo en los conductos descendentes, un fluido que comprende formaldehído y/o isobutileno y/o isoprenol se desvía luego en una dirección generalmente ascendente en el conducto ascendente, y el fluido se mezcla de nuevo con la fuente de formaldehído e isobutileno introducidos, por ejemplo inyectados o rociados.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 4, en donde la etapa a) comprende la introducción, preferentemente mediante mezcla e inyección, o mediante pulverización, de la fuente de formaldehído e isobutileno en un reactor de bucle interno a través de al menos una boquilla en un primer conducto, dicho reactor de bucle interno comprende:
 - un recipiente cilíndrico dispuesto de forma vertical que comprende una pared lateral;
 - al menos un tubo de aspiración con un extremo de entrada y un extremo de salida, dispuesto verticalmente dentro del recipiente, en donde los tubos de aspiración están dispuestos concéntricamente con respecto a las boquillas y tienen una superficie interior y una superficie exterior, en donde los tubos de aspiración proporcionan los primeros conductos dentro de los tubos de aspiración, y un segundo conducto fuera de los tubos de aspiración y dentro de la pared lateral, en donde los primeros conductos están en comunicación fluida con el segundo conducto;
 - medios para la salida de fluido del reactor;
 en donde la superficie interior de los tubos de aspiración presenta una curvatura convexa, de modo que los primeros conductos presentan una constricción anular de la sección transversal entre el extremo de entrada del tubo y el extremo de salida del tubo; en donde la constricción está situada más cerca del extremo de entrada del tubo; y en donde la curvatura convexa de la superficie interior de los tubos de aspiración se extiende al menos sobre el 70 %, preferentemente al menos sobre el 80 %, con máxima preferencia al menos

el 90 % de la longitud del tubo de aspiración; y
 en donde la superficie externa de los tubos de aspiración presenta una curvatura convexa, de modo que los tubos de aspiración exhiben una protuberancia circunferencial entre el extremo de entrada del tubo y el extremo de salida del tubo, en donde dicha protuberancia circunferencial se ubica preferentemente más cerca del extremo de salida del tubo; y en donde la curvatura convexa de la superficie externa de los tubos de aspiración se extiende sobre al menos 70 %, preferentemente al menos 80 %, con máxima preferencia al menos 90 % de la longitud del tubo de aspiración; y
 en donde los bordes de los tubos de aspiración son redondeados, de modo que la fuente de formaldehído e isobutileno introducida, por ejemplo inyectada o rociada, a través de las boquillas se desplazan generalmente hacia abajo en los primeros conductos para obtener un fluido reaccionado, el cual se desvía a continuación en dirección opuesta para desplazarse a través del segundo conducto y posteriormente mezclarse con el fluido, por ejemplo inyectado o rociado, introducido.

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 5, en donde hacer reaccionar la fuente de formaldehído e isobutileno comprende el intercambio de calor entre una corriente de isoprenol caliente extraída del reactor y una corriente de isobutileno dirigida hacia el reactor;
 en donde el intercambio de calor se lleva a cabo en uno o más intercambiadores de calor de carcasa y tubo, cada uno de los cuales comprende un pasaje de intercambio de calor en el lado de la carcasa y una pluralidad de tubos;
 en donde el isoprenol caliente se dirige a través de los tubos de los intercambiadores de calor y el isobutileno se guía a través del pasaje en el lado de la carcasa, en donde, en el caso de más de un intercambiador de calor, al menos dos de los intercambiadores de calor se conectan en serio con respecto al flujo en el lado de la carcasa y el flujo en el lado de los tubos.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 6, en donde el isoprenol obtenido en la etapa a) se purifica sometiendo una corriente de isoprenol crudo que contiene isoprenol, agua y formaldehído, o una fracción de este que contiene isoprenol, a destilación en una torre de separación de bajo punto de ebullición operada a una presión de 2 bara o superior, preferentemente 2,5 bara o superior, para obtener una corriente de destilados

que contiene formaldehído acuoso y una corriente de fondos que contiene isoprenol esencialmente libre de formaldehído.

8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 7, en donde la etapa c) comprende la isomerización de isoprenol a prenil y la deshidrogenación oxidativa de prenil a prenilal, y en donde, antes de la deshidrogenación oxidativa, el prenil se trata para eliminar el nitrógeno orgánico unido al prenil mediante el contacto del prenil con un adsorbente sólido débilmente ácido.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 8, en donde la etapa c) comprende la deshidrogenación oxidativa de (iso)prenil poniendo una corriente de reactivo gaseoso que comprende (iso)prenil en contacto con un catalizador heterogéneo que contiene plata en presencia de oxígeno molecular.
10. El proceso de acuerdo con la forma de realización 9, en donde la etapa c-i) se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una relación en peso de aldehídos, preferentemente prenilal y/o formaldehído a isoprenol de menos de 0,04, en donde, la etapa b) se caracteriza por mantener en la corriente de reactivos una concentración de aldehídos de menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,4 % en peso, en particular, menos de 0,3 % en peso, o menos de 0,25 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, en donde opcionalmente la concentración de aldehídos en la corriente de reactivos no es menor de 10 ppm, preferentemente no es menor de 25 ppm, en particular, no es menor de 50 ppm, o no es menor de 100 ppm, con respecto al peso total de la corriente de reactivos.
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización anteriores 1 a 10, en donde la deshidrogenación oxidativa de la etapa c) se lleva a cabo haciendo pasar el (iso)prenil a través de una pluralidad de tubos de reacción de un reactor de intercambio de calor de carcasa y tubos que comprende:
 - un conducto de intercambio de calor en el lado de la carcasa para hacer circular un medio de transferencia de calor y un conducto de reacción que comprende la pluralidad de tubos de reacción;
 - una entrada para introducir la corriente de reactivos en el conducto de reacción; y
 - una salida del conducto de reacción para recuperar una corriente

efluente de los tubos de reacción;
 en donde los tubos de reacción comprenden
 una zona de precalentamiento del reactivo adyacente a la entrada, y
 una zona de reacción corriente abajo de la zona de precalentamiento
 del reactivo, la zona de reacción tiene un inserto de matriz de alambre
 catalíticamente activo que tiene plata al menos en una parte de su
 superficie.

12. El proceso de acuerdo con la forma de realización 11, en donde los insertos de matriz de alambre catalíticamente activos comprenden un núcleo alargado con una pluralidad de bucles de alambre que se extienden desde el núcleo alargado, en donde los bucles de alambre están dispuestos longitudinalmente y desplazados helicoidalmente y en donde los bucles de alambre comprenden un cable de plata masivo.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 12, en donde la etapa d) comprende la condensación continua de prenol con prenal en presencia de al menos un catalizador de condensación en una columna de reacción, mientras se extrae continuamente de la columna de reacción una fracción de acetal que comprende acetal de diprenilo de prenal.
14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 13, en donde la etapa e) comprende someter continuamente la fracción de acetal en una columna de escisión a condiciones de escisión en presencia de al menos un catalizador de escisión mientras se extrae continuamente de la columna de escisión una fracción de escisión que contiene al menos uno de los siguientes compuestos: éter prenil (3-metil-butadienil) y 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno, y opcionalmente contiene citral; y hacer reaccionar la fracción de escisión en un reactor de flujo pistón para obtener citral.
15. El proceso de acuerdo con el ejemplo 14 se caracteriza porque la tasa de conversión del acetal de diprenilo de prenal se mantiene por encima del 90 % y por debajo del 100 %.
16. El proceso según la forma de realización 14 o 15, en donde el catalizador de escisión es ácido fosfórico, y en donde la concentración de ácido fosfórico en el fondo de la columna de escisión es superior a 100 ppm e inferior a 1500 ppm.
17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 14 a 16, en donde el catalizador de condensación es ácido nítrico y la concentración del ácido nítrico es inferior a 500 ppm.

18. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 14 a 17, que comprende el reciclaje del prenol obtenido en la etapa e) a la etapa d); en donde la concentración de 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno del prenol reciclado de la etapa e) a la etapa d) se controla de tal manera que la concentración de 2,4,4-trimetil-3-formil-1,5-hexadieno en la etapa d) sea inferior al 1 % en peso, en relación con el peso total del prenol y el prenal; y en donde la concentración de citral del prenol reciclado de la etapa de la etapa e) a la etapa d) se controla de tal manera que la concentración de citral en la etapa d) sea inferior al 1 % en peso, en relación con el peso total del prenol y el prenal.
19. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 18, en donde los aldehídos en la corriente de reactivos consisten o comprenden formaldehído, y en donde la concentración de formaldehído es menos del 0,2 % en peso, incluso con mayor preferencia menos del 0,15 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso, o menos del 0,05 % en peso, más particularmente menos del 0,025 % en peso, incluso más particularmente menos del 0,02 % en peso, en función del peso total de la corriente de reactivos, opcionalmente no inferior a 10 ppm, preferentemente no menos de 25 ppm, en particular no menos de 50 ppm, o no menos de 100 ppm, en función del peso total de la corriente de reactivos.
20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 19, en donde se separa una corriente de isoprenol sin reaccionar de la corriente de productos que contiene prenol, eliminando opcionalmente al menos algunos aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, de la corriente de isoprenol sin reaccionar, seguida de la combinación de la corriente de isoprenol sin reaccionar con una corriente de isoprenol fresco para formar la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en la corriente de reactivos se mantiene a menos de 0,5 % en peso, preferentemente a menos de 0,4 % en peso, en particular a menos de 0,3 % en peso o a menos de 0,25 % en peso, con respecto al peso total de la corriente de reactivos, en donde la concentración de aldehídos, preferentemente formaldehído y/o prenal, en la corriente de reactivos no es inferior a 10 ppm, preferentemente no inferior a 25 ppm, en particular no inferior a 50 ppm o inferior a 10 ppm. que 100 ppm, con respecto al peso total de la corriente de reactivos.

21. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 19, en donde el proceso incluye separar una corriente de isoprenol sin reaccionar de la corriente de productos que contiene prenol, combinar la corriente de isoprenol sin reaccionar con una corriente de isoprenol crudo que contiene isoprenol, agua y aldehídos, y eliminar agua, preferentemente agua y aldehídos, de la corriente combinada para formar la corriente de reactivos.
22. El proceso de acuerdo con la forma de realización 21, en donde la eliminación de aldehídos, preferentemente agua y aldehídos, en particular agua, formaldehído y/o prenol de la corriente combinada, comprende:
 - (i) dirigir la corriente combinada a una primera torre de separación de bajo punto de ebullición operada a una presión de 1,5 bara o menor para obtener una primera corriente de fondo que contiene isoprenol y aldehídos, y una primera corriente de destilados que contiene agua y productos de bajo punto de ebullición;
 - (ii) dirigir la primera corriente de fondo a una segunda torre de separación de bajo punto de ebullición operada a una presión de 2 bara o superior, para obtener una segunda corriente de destilados que contiene aldehídos acuoso y una segunda corriente de fondo que contiene isoprenol; y
 - (iii) dirigir la segunda corriente de fondo a una torre de acabado para una corriente de fondo que contiene productos de alto punto de ebullición, y la corriente de reactivos como una corriente de destilados.
23. El proceso de acuerdo con cualquiera de las formas de realización 1 a 22, en donde la etapa a) se realiza en presencia de menos de 0,5 % molar, preferentemente menos de 0,1 % molar, con mayor preferencia menos de 0,01 % molar y con máxima preferencia menos de 0,001 % molar de compuestos capaces de inducir reacciones adicionales del isoprenol, especialmente al menos un compuesto ácido de Bronsted.
24. El proceso de acuerdo con la forma de realización 23, en donde el compuesto ácido de Bronsted se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, amoníaco o aminas orgánicas, particularmente etilamina, trimetilamina, hexametilentetramina (urotropina), anilina, piridina o piperidina, y sales de ácidos que son más débiles que el ácido fórmico.
25. El proceso de acuerdo con las formas de realización 1 a 22, en donde, en la etapa a), el compuesto base de Bronsted está presente en una cantidad de

0,001-10 % en peso, en particular, de 0,01-1 % en peso, en función del peso total de la mezcla de reacción.

26. El proceso de acuerdo con las formas de realización 1 a 25, en donde, en la etapa a), la mezcla inicial de los reactivos, luego de agregar el compuesto base de Bronsted, tiene un valor de pH de 7 a 11, preferentemente de 7 a 10, en particular, de 7,5 a 9, determinado a 20 °C y 1 bar absoluto.
27. El proceso de acuerdo con las formas de realización 1 a 26, en donde, en la etapa a), la fuente de formaldehído es una solución acuosa de formaldehído, y el compuesto base de Bronsted se suministra al reactor preferentemente disuelto en la solución acuosa de formaldehído.
28. El proceso de acuerdo con las formas de realización 1 a 26, en donde, en la etapa a), la fuente de formaldehído es una solución acuosa de formaldehído, y el compuesto base de Bronsted se suministra al reactor preferentemente de manera separada y en forma de una solución acuosa.

La invención se ilustra además con los dibujos adjuntos y los ejemplos más adelante.

La Figura 1 muestra la conversión y la selectividad de una reacción de deshidrogenación oxidativa de isoprenol a lo largo del tiempo en la corriente.

La Figura 2 representa esquemáticamente los Esquemas A a D con diferentes opciones para acomodar la corriente de reciclaje de isoprenol sin reaccionar.

La Figura 3A indica la conversión de isoprenol relativa durante la primera y segunda fase del Experimento A descrito más adelante, en función de las mediciones de cromatografía de gases en línea.

La Figura 3B indica la conversión de isoprenol relativa durante la primera y segunda fase del Experimento B descrito más adelante, en función de las mediciones de cromatografía de gas es en línea.

La Figura 4 muestra la selectividad para prenol relativa a la conversión de isoprenol del Experimento A descrito más adelante, e incluye la extrapolación de la selectividad observada en la Fase 1 (puntos de datos entre 52,5-55 % de conversión) y en la Fase 2 (puntos de datos entre 56-57 % de conversión), indicado por la línea de puntos.

De acuerdo con esta invención, mantener en la corriente de reactivos una cierta relación en peso de formaldehído con respecto a isoprenol se puede lograr de varias formas, como se ilustra en la Figura 2. El Esquema A muestra cómo se

incorpora habitualmente la corriente de reciclaje b en un proceso del estado de la técnica. El Esquema B muestra cómo la corriente de reciclaje b puede volver a enviarse través de las etapas de separación de isoprenol de una unidad de elaboración de isoprenol existente. El Esquema C muestra la corriente total de alimentación del reactor al pasar a través de una etapa adicional de separación de impurezas, por ejemplo, una etapa de destilación. El Esquema D muestra únicamente la corriente de reciclaje al pasar a través de una etapa adicional de separación de impurezas, por ejemplo, una etapa de destilación.

Ejemplo 1

La oxidación de isoprenol se investiga en un minirreactor de planta. El lecho de catalizador consiste en un empaque de 30 cm de esferas de esteatita recubiertas de plata (5 % en peso) (diámetro de 2 mm) en un tubo de acero inoxidable (diámetro interno de 12 mm). La temperatura de la cubierta de enfriamiento se mantiene a 380 °C. Se adoptó una carga de isoprenol de 300 g/h con 30 g/h de agua y 92 L/h de aire. La corriente de reactivos se enfría mediante un enfriador de agua. El condensado se analiza fuera de línea mediante cromatografía de gases. La corriente de gas no condensado se analiza en línea mediante cromatografía de gases. La conversión y la selectividad de (iso)prenal se calculan con ambos análisis.

Se llevó a cabo un experimento con isoprenol con concentraciones de formaldehído que aumentan de 0, 2, 3 a 4 % en peso.

La Figura 1 muestra la conversión y la selectividad a lo largo del tiempo en la corriente. El día 5, la concentración de formaldehído se aumentó a 2 % en peso, y el día 14 se aumentó a 3 % en peso. Los ciclos de regeneración están marcados con un signo más cuando la conversión es del 50 %. Con el aumento de la concentración de formaldehído, se observan disminuciones en la selectividad. Al principio del tiempo en la corriente, se observa una disminución de la selectividad de alrededor de 1,5 puntos porcentuales por cada porcentaje en peso de formaldehído contenido en el suministro. Los ciclos de regeneración fueron necesarios con mayor frecuencia con el aumento de la concentración de formaldehído. Una frecuencia aun mayor de ciclos de regeneración fue necesaria con un 4 % en peso de formaldehído.

Ejemplo 2

El isoprenol con diversas concentraciones de formaldehído, como en el Ejemplo 1, se somete a isomerización. La reacción de isomerización se lleva a cabo

de acuerdo con WO 2008/037693. Se halló que la isomerización procede ventajosamente con un isoprenol que tiene un contenido de formaldehído bajo/reducido.

De acuerdo con esta invención, mantener una concentración determinada de aldehídos, en particular formaldehído y/o prenatal, especialmente formaldehído, en la corriente de reactivos puede lograrse de diversas maneras, como se ilustra en la Figura 2. El Esquema A muestra cómo se incorpora habitualmente la corriente de reciclaje b en un proceso del estado de la técnica. El Esquema B muestra cómo la corriente de reciclaje b puede volver a enviarse través de las etapas de separación de isoprenol de una unidad de elaboración de isoprenol existente. El Esquema C muestra la corriente total de alimentación del reactor al pasar a través de una etapa adicional de separación de impurezas, por ejemplo, una etapa de destilación. El Esquema D muestra únicamente la corriente de reciclaje al pasar a través de una etapa adicional de separación de impurezas, por ejemplo, una etapa de destilación.

Experimentos A y B

Se sometieron lotes de isoprenol con diversas concentraciones de aldehídos, es decir, prenatal y formaldehído, a isomerización. Las composiciones de los lotes de isoprenol, determinadas mediante análisis por cromatografía de gases (GC), se muestran a continuación, excepto por la cantidad de prenatal y formaldehído del lote 1, el cual se proporcionó mediante control de calidad de la producción de isoprenol.

Lote	Aldehídos [% en peso]	Prenal [% en peso]	Formaldehído [% en peso]
1	0,57-0,87	0,37	0,2-0,5
2	0,17	0,09	0,08

La isomerización de los lotes de isoprenol se llevó a cabo de la siguiente manera: Un reactor de vidrio de pared doble se relleno con 100 mL (48,8 g) de un catalizador de isomerización (catalizador de lecho fijo que contiene Pd/Se soportado sobre SiO₂). La parte superior del reactor se conectó a un separador de fases, cuyo fondo se conectó al fondo del reactor mediante una bomba de circulación externa. La temperatura del reactor se reguló mediante una chaqueta de aceite externa. Antes de cada experimento, el catalizador se secó en un flujo de nitrógeno a 120 °C durante 16 h, se redujo mediante el uso de una mezcla 1:1 (vol:vol) de hidrógeno y nitrógeno a 120 °C durante 2 h, y luego se lavó con nitrógeno a 70 °C durante 16 h.

Durante el inicio, se bombeó un suministro del lote de isoprenol respectivo a 100 g/h desde el fondo y hacia la parte superior del reactor, en la misma dirección de flujo que el hidrógeno cosuministrado (6 NI/h, 1,2 bara), liberado desde una frita de burbuja en el fondo del reactor. Se suministro una corriente de productos desde la parte superior del reactor hacia el separador de fases.

Luego de una fase de inicio de 24 h, se había acumulado suficiente producto en el separador de fases como para comenzar el reciclado a través de la bomba de circulación. El suministro se redujo a 70 g/h y la fase líquida de la corriente de productos obtenida en el separador de fases se recicló al fondo del reactor a un caudal de 150 g/h. Al mismo tiempo, la presión del reactor se aumentó a 1,5 bara y la temperatura se aumentó a 80 °C. Estas condiciones se mantuvieron durante el resto del experimento.

En el transcurso de los experimentos, se tomaron muestras líquidas de la corriente de productos en la parte superior del reactor, y se analizaron mediante GC fuera de línea. Además, se realizaron continuamente mediciones mediante GC en línea.

Se llevaron a cabo dos experimentos de cambio de suministro, como se indica más adelante, en donde el reactor se suministró con un lote durante alrededor de 6 a 10 días (primera fase) antes de cambiar al otro lote y medir hasta lograr un nuevo estado estable (alrededor de 2 a 5 días, segunda fase). De esta manera, fue posible compara directamente el rendimiento de ambos lotes.

Experimento	Fase de inicio	Primera fase	Segunda fase
A	Lote 1	Lote 1	Lote 2
B	Lote 2	Lote 2	Lote 1

La conversión de isoprenol (%) se calculó como $100 \times ([\% \text{ en peso de isoprenol en el suministro}] - [\% \text{ en peso de isoprenol en el producto}]) / [\% \text{ en peso de isoprenol en el suministro}]$. La selectividad para prenol (%) se calculó como $100 \times ([\% \text{ en peso de prenol en el producto}] - [\% \text{ en peso de prenol en el suministro}]) / ([\% \text{ en peso de isoprenol en el suministro}] - [\% \text{ en peso de isoprenol en el producto}])$. El rendimiento de prenol se calculó como (selectividad para prenol x conversión de isoprenol)/100.

Los promedios de la conversión de isoprenol, determinados mediante GC fuera de línea, se muestran en la tabla a continuación.

Experimento	Fase de inicio	Primera fase	Segunda fase
A	Lote 1 Conversión: 36,9 %	Lote 1 Conversión: 53,8 %	Lote 2 Conversión: 56,5 %
B	Lote 2 Conversión: 42,4 %	Lote 2 Conversión: 59,0 %	Lote 1 Conversión: 53,6 %

Se halló que cuando el isoprenol de alta pureza del lote 2 se utilizó como suministro, el catalizador fue más activo y la conversión de isoprenol fue mayor que cuando se suministró el lote 1. Además, el rendimiento de prenol fue mayor. La mayor conversión también es evidente a partir de los resultados de las mediciones de GC en línea, como se indica en las Figuras 3A y 3B. Dichas figuras también muestran que la tasa de desactivación fue mayor cuando se suministró el lote 1, lo cual sugiere que el catalizador perdió su actividad con mayor velocidad en presencia de este bache de isoprenol.

Además, se halló que, cuando se la extrapola en relación a la conversión de isoprenol, la selectividad para prenol es mayor cuando se utiliza el isoprenol de alta pureza del lote 2 que cuando se utiliza el isoprenol del lote 1, como se muestra en la Figura 4.

La Figura 4 muestra la selectividad para prenol como una función de la conversión de isoprenol, determinado mediante los datos de GC fuera de línea para el Experimento A. Los cuadrados representan el lote 1 de isoprenol (calidad normal de isoprenol); los círculos representan el lote 2 de isoprenol (el isoprenol de alta pureza). Los análisis de GC fuera de línea llevados a cabo cuando se suministró el lote 1 de isoprenol (puntos rojos en la Figura 4) pueden plasmarse en una línea de tendencia. Esta línea de tendencia muestra que, en estas condiciones, a medida que la conversión de isoprenol disminuye con una función extendida de tiempo en la corriente (TOS), la selectividad para prenol aumenta a un ritmo de 2,5 % de selectividad por 1 % de conversión. La extrapolación de esta línea de tendencia a las conversiones más altas logradas con el suministro de alta pureza revela una selectividad prevista para prenol de ~86 %. Sin embargo, se registró una selectividad para prenol de >89 % con el lote 2 de isoprenol, que es el suministro de alta pureza (círculos en la Figura 4), lo cual muestra que se logró una catálisis más selectiva luego de cambiar al suministro de mayor pureza.

Es interesante que el uso del lote 2 con valores de aldehído más bajos en comparación con el lote 1 durante la fase de inicio dio como resultado un nivel de

actividad mayor del catalizador desde el comienzo, y, por ende, la tasa de conversión luego de 24 h, antes de la primera fase y durante la primera fase fue mayor cuando se utilizó el lote 2 desde el comienzo, en comparación con el experimento en donde se utilizó el lote 1 desde el comienzo y durante la fase inicial y la primera fase.