

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 148**

51 Int. Cl.:

C07C 45/74 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2010 E 10737339 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2483227**

54 Título: **Preparación de aldehídos insaturados en alfa, beta mediante una bomba mezcladora de reacción**

30 Prioridad:

30.09.2009 DE 102009045139

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

18.12.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1- 11
45128 Essen , DE**

72 Inventor/es:

**KAIZIK, ALFRED;
LUEKEN, HANS-GERD;
FRIDAG, DIRK;
BÜSCHKEN, WILFRIED;
MACKOWIAK, DIRK y
BROCKSIEN, FRANK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 148 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de aldehídos insaturados en alfa, beta mediante una bomba mezcladora de reacción

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehídos insaturados en α,β , en cuyo caso, dentro de un reactor atravesado continuamente por una corriente, se lleva a cabo una condensación aldólica catalítica de unos aldehídos de partida en presencia de una base acuosa.

10 Tal procedimiento se conoce a partir del documento de solicitud de patente internacional WO 2004/065342 A1.

10 Unos aldehídos insaturados, debido a su reactividad, son eductos (productos de partida) para la preparación de un gran número de compuestos orgánicos. Su hidrogenación selectiva proporciona los correspondientes aldehídos saturados, que constituyen asimismo la base de muchas síntesis. La oxidación de los aldehídos da lugar a unos ácidos carboxílicos, que se aprovechan a escala técnica. La hidrogenación de los aldehídos da lugar a unos alcoholes saturados, que se utilizan para la preparación de agentes plastificantes y detergentes.

15 La reacción aldólica del n-butiraldehído mediando una simultánea separación de agua para dar el 2-etil-hexenal se ejecuta a gran escala en todo el mundo, puesto que el producto de hidrogenación, el 2-etil-hexanol, se emplea en gran extensión como un alcohol plastificante. Como catalizador sirve usualmente una base, que está disuelta en agua. Es típica la utilización de una lejía de sosa acuosa con un contenido de NaOH situado en la región de algunos tantos por ciento. La reacción se lleva a cabo frecuentemente en un intervalo de temperaturas de 80 - 150 °C, a una presión que está situada por debajo de 5 bares, y con una relación de fases entre la fase orgánica y la fase acuosa de catalizador de 1 por 20 (véase la cita bibliográfica Hydrocarbon Processing [Tratamiento de hidrocarburos], octubre de 1980, sección 2, páginas 93 - 102). Esta reacción se puede realizar p.ej. en un recipiente con sistema agitador (véanse los documentos de patentes alemanas DE 19 06 850, DE 927 626), en una columna empaquetada, que se hace trabajar en contracorriente (G, Dümbgen, D. Neubauer, Chemie-Ing-Techn., 41, 974 (1969), o en un tubo de circulación (véase el documento de patente británica GB 761 203). Todos estos procedimientos proporcionan el 2-etil-hexenal con unos grados de conversión de 98,5 % y en una selectividad de hasta 98 %. En este caso, resulta desventajoso el hecho de que a unas temperaturas relativamente altas se pierde irreversiblemente una parte del n-butiraldehído empleado por causa de la reacción de Cannizzaro. El ácido butírico que se forma en el caso de la reacción de Cannizzaro neutraliza al catalizador de carácter básico. Por lo tanto, una parte de la solución del catalizador con una alta carga de material orgánico se tiene que retirar constantemente y reemplazar por un catalizador fresco (= de nueva aportación).

20 De una manera análoga a la del n-butiraldehído, el n-pentanal (n-valeraldehído) se puede convertir químicamente en el aldehído de C₁₀ insaturado 2-propil-heptenal. La condensación aldólica de los aldehídos de C₅ se puede llevar a cabo en unos reactores que están provistos de sistemas de agitación los cuales, para realizar la evacuación del calor, están equipados con unos intercambiadores de calor situados en su interior. Este modo de realizar la reacción se describe p.ej. en el documento WO 93/20034 A1 y, a causa de las piezas móviles, es mecánicamente susceptible y costosa en cuanto a su construcción y su mantenimiento debido a los intercambiadores de calor que están montados dentro del reactor.

25 Para la condensación aldólica de aldehídos es característica la participación en el episodio de reacción de dos fases líquidas (la fase orgánica de los aldehídos, la fase acuosa del catalizador), que prácticamente no son miscibles. La consecución de unos altos grados de conversión y de unas altas selectividades presupone de antemano por lo tanto que las dos fases líquidas no miscibles entre ellas sean puestas en un íntimo contacto una con otra durante la reacción, con el fin de superar la inhibición de la transición de sustancias entre las fases. Mediante unas adecuadas medidas técnicas de procedimiento se tiene que producir, por lo tanto, una superficie lo más grande que sea posible para la transición de sustancias entre ambas fases.

30 De acuerdo con el estado de la técnica que se ha expuesto en el documento WO 93/20034 A1, la transición de sustancias entre la fase orgánica que contiene aldehídos y la fase acuosa del catalizador, en el caso del empleo de unos recipientes con sistemas de agitación es garantizada por una agitación intensa y, en el caso de la utilización de unos reactores tubulares, por una circulación turbulenta.

35 La agitación en el recipiente con sistema de agitación requiere, sin embargo, la introducción de energía mecánica para la propulsión de los órganos agitadores. Con el fin de reducir los costes de producción, es deseable introducir del modo más eficaz que sea posible el trabajo mecánico de agitación que se requiere para el mantenimiento de la reacción, a fin de disminuir el consumo global de energía.

40 A partir del documento WO 2004/065342 A1 se conoce el recurso de llevar a cabo la aldolización en un reactor, que está ejecutado a base de un tubo así como de un segmento con unos elementos de arremolinamiento situados fijamente. Una bomba centrífuga hace que la mezcla de reacción circule a través del tubo, con lo cual resultan unas turbulencias junto a los elementos de arremolinamiento. La circulación turbulenta del líquido de reacción da lugar a un arremolinamiento de sus fases, con lo que se hace posible la transición de sustancias entre ellas. Posiblemente, en el caso de la forma de realización de aparatos que se ha descrito aquí, se trate de un reactor de bucle (en inglés

"loop"). No existen ejemplos comparativos acerca de si la efectividad del arremolinamiento de un tal reactor de aldolización es mejor que la de un reactor con unos órganos agitadores rotatorios.

5 En cualquier caso, el modo constructivo que se ha descrito en el documento WO 2004/065342 A1, de un reactor de aldolización con unos elementos de arremolinamiento situados fijamente, que están dispuestos por fuera de la bomba centrífuga, tiene la desventaja de poseer un gran volumen propio. El volumen propio (en inglés "hold up") de un aparato, que es recorrido por una corriente durante el funcionamiento, describe al volumen del fluido, que en el estado de reposo de la instalación - estando desconectadas las bombas - permanece en el aparato. El volumen propio del reactor de aldolización que se divulga en el documento WO 2004/065342 A1 se compone a base del volumen de las conducciones, del volumen del sector de arremolinamiento y del alojamiento de la bomba.

10 Como un reactor para la conversión química continua de unos reaccionantes reactivos y tóxicos se han destacado las denominadas bombas mezcladoras de reacción, gracias a su pequeño volumen propio.

15 Una bomba mezcladora de reacción, en el sentido que aquí se utiliza, comprende:

- a) un alojamiento de bomba situado fijamente,
- b) un rodete apoyado de manera capaz de girar en el alojamiento de la bomba, que tiene un gran número de cámaras de mezcladura que se extienden radialmente y se abren hacia el perímetro del rodete,
- 20 c) un canal de mezcladura que envuelve a las cámaras de mezcladura, el cual se extiende dentro del alojamiento de la bomba a lo largo del perímetro del rodete,
- d) por lo menos una conducción de afluencia para los eductos de la reacción y una conducción de evacuación para los productos de la reacción, estando la conducción de afluencia y la conducción de evacuación unidas una con otra conduciendo fluidos a través del canal de mezcladura,
- 25 e) un motor, por medio del cual el rodete es propulsable de manera rotatoria.

Acerca de la realización de reacciones con ayuda de bombas mezcladoras de reacción se informó hasta ahora lo siguiente:

- La reacción del fosgeno en la cita bibliográfica de Fink, Dieter y Wölfert, Andreas: Pumpen, die mitmischen (Bombas que mezclan concomitantemente). Chemie Technik [Química técnica], julio de 2007, páginas 52 - 54.
- La preparación de policarbonatos en el documento DE102008008841A1.
- La reacción de pseudoiononas para dar las correspondientes iononas en el documento WO 97/43254. En este caso se trata, sin embargo, de una ciclización en condiciones ácidas, y no de una condensación aldólica en condiciones alcalinas.

Hasta ahora, no se había dado a conocer el recurso de realizar unas aldolizaciones con ayuda de bombas mezcladoras de reacción.

40 A la vista de este estado de la técnica, el invento se basa en la misión de indicar un procedimiento para la aldolización de aldehídos, que se pueda ejecutar de un modo especialmente rentable.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que como reactor se utiliza una bomba mezcladora de reacción.

45 Por consiguiente, es objeto del invento un procedimiento para la preparación de aldehídos insaturados en α,β , en cuyo caso, dentro de un reactor recorrido continuamente por una corriente, se lleva a cabo una condensación aldólica catalítica de unos aldehídos de partida en presencia de una base acuosa, realizándose que en el caso del reactor se trata de una bomba mezcladora de reacción. La bomba sirve en este caso no solamente como un medio de transporte para la base, el aldehído y los productos, sino que actúa al mismo tiempo como un reactor.

50 La realización de una condensación aldólica con ayuda de una bomba mezcladora de reacción sobrepasa todas las esperanzas puestas en cuanto a la rentabilidad del proceso, de un modo sorprendente. Esto se debe de atribuir probablemente al hecho de que la bomba mezcladora de reacción ejerce una influencia positiva de igual manera sobre tres factores de la rentabilidad del proceso: en este contexto se ha de mencionar en primer lugar el volumen propio comparativamente pequeño de una bomba mezcladora de reacción, que reduce la proporción inactiva e ineficaz (muerta) del capital invertido. Por lo demás, el consumo específico de energía mecánica de la bomba mezcladora de reacción es pequeño, puesto que ella consigue un arremolinamiento eficaz. De manera sorprendente, finalmente se hace provechosa una mejorada selectividad, por lo tanto un mejor rendimiento de los aldehídos insaturados en α,β que deben de ser producidos, mediando una pequeña formación de productos secundarios indeseados. En particular, no era previsible el efecto que se ha mencionado en último lugar.

55 En conjunto, las ventajas del procedimiento conforme al invento residen en el alto rendimiento de aldehídos insaturados en α,β en el paso directo y en la pequeña ocupación de espacio de la instalación parcial para la preparación de la mezcla constituida a base de aldehídos insaturados en α,β en bruto (= la mezcla antes de la

destilación) y en la más pequeña inversión de capital en comparación con una instalación, que tiene un reactor convencional.

5 Unos perfeccionamientos ventajosos del invento se exponen en las reivindicaciones subordinadas y se establecen a partir de la descripción que se da seguidamente así como de los Ejemplos.

Sustancias de partida

10 El procedimiento conforme al invento se adecua para la conversión química de aldehídos o de mezclas de aldehídos, que pueden pasar a tomar parte de reacciones de condensación. Si se emplea solamente un aldehído, entonces éste tiene que poseer dos átomos de hidrógeno en posición α junto al mismo átomo de carbono en la vecindad del grupo CO. Si se emplean dos o más aldehídos diferentes, entonces por lo menos uno de los aldehídos ha de tener dos átomos de hidrógeno en posición α junto al mismo átomo de carbono.

15 Unos aldehídos con dos átomos de hidrógeno en posición α de acuerdo con la definición arriba mencionada son por ejemplo: acetaldehído, propanal, n-butiraldehído, n-valeraldehído, 3-metil-butiraldehído, n-hexanal, 3-metil-pentanal, 4-metil-pentanal, n-heptanal, n-octanal, n-nonanal y n-decanal. Éstos se adecuan también para una homocondensación

20 Ejemplos de unos aldehídos con un átomo de hidrógeno en posición α de acuerdo con la definición arriba mencionada son: isobutiraldehído, 2-metil-butiraldehído, 2-metil-pentanal, 2-etil-hexanal y ciclohexil-aldehído. Ejemplos de unos aldehídos sin ningún átomo de hidrógeno en posición α son: benzaldehído, 2,2-dimetil-propanal y formaldehído. Los aldehídos de los dos conjuntos mencionados en último lugar pueden pasar a tomar parte de una condensación aldólica solamente con un aldehído que tiene dos átomos de hidrógeno en posición α .

25 Unos aldehídos de partida preferidos para el procedimiento conforme al invento son: n-butiraldehído, n-valeraldehído, una mezcla de n-butiraldehído e isobutiraldehído, unas mezclas de n-valeraldehído con 2-metil-butiraldehído o 3-metil-butiraldehído o la correspondiente mezcla de tres componentes. En particular, se emplean unas mezclas de aldehídos de C₅, que contienen más de 90 % en masa del n-pentanal, y de manera especialmente preferida más de 95 % en masa del n-pentanal. Asimismo, se puede emplear una mezcla de aldehídos de C₄ y C₅. Estos aldehídos se pueden preparar p.ej. mediante una hidroformilación de olefinas.

30 En el caso del empleo de más de un aldehído o de una mezcla de aldehídos, los componentes individuales se pueden alimentar por separado, de manera preferida en la bomba, en la corriente de la solución del catalizador. Asimismo, es posible mezclar todos los eductos antes de la alimentación y alimentarlos en común. Además de esto, los aldehídos se pueden emplear como una solución. Como disolventes se pueden utilizar unos líquidos inertes, apenas solubles en la solución del catalizador, tales como p.ej. ciertos hidrocarburos (pentano, ciclohexano o tolueno).

35 Como catalizador en el procedimiento conforme al invento pueden pasar a emplearse unos compuestos de carácter básico, que son solubles en agua, tales como p.ej. hidróxidos, hidrógenocarbonatos, carbonatos, carboxilatos o sus mezclas en forma de sus compuestos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos. De manera preferida, pueden pasar a emplearse unos hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio.

40 La concentración del catalizador en la fase continua está situada entre 0,1 y 15 % en masa, en particular entre 0,3 y 5 % en masa.

45 Si de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se convierten químicamente unos pentanales en unos decenales, entonces se utiliza de manera preferida una lejía de sosa como catalizador. Una pequeña parte de la lejía de sosa es descargada con el agua de reacción que se retira. Con el fin de compensar las pérdidas de lejía de sosa, se añade dosificadamente una lejía de sosa fresca (de nueva aportación). En este caso, la lejía de sosa fresca forma, en común con la lejía de retorno, la lejía del proceso, que es alimentada en la bomba mezcladora de reacción. La lejía de retorno contiene, junto al hidróxido de sodio, unas sales de sodio de ácidos carboxílicos, predominantemente de ácidos pentanoicos. Las sales de ácidos carboxílicos han resultado en lo esencial a través de la reacción de Cannizzaro.

50 En el procedimiento conforme al invento, en el caso de la preparación de unos decenales, el contenido de sodio de la lejía del proceso junto a la entrada en el reactor está situado en 0,60 hasta 1,75 % en masa, en particular en 1,1 hasta 1,20 % en masa. Para el ajuste de la concentración del sodio en la lejía del proceso, se alimenta en la lejía de retorno una lejía de sosa fresca con una concentración mayor que 2,5 % en masa. Con el fin de introducir poca cantidad de agua en el sistema de reacción, se utiliza de manera preferida una lejía de sosa con una concentración más alta. En el procedimiento conforme al invento se utiliza de manera preferida una lejía de sosa en el intervalo de concentraciones de 5 a 30 % en masa, por ejemplo, una que tiene 10 % en masa.

65

Bomba mezcladora de reacción

Para el transporte del (de los) educto(s), de los productos y de la solución del catalizador, así como para la realización de la conversión química, en el caso del procedimiento conforme al invento para la preparación de aldehídos insaturados mediante una condensación aldólica se emplea una bomba mezcladora de reacción. La bomba mezcladora de reacción es, en el sentido más amplio, una bomba de rodete periférico con varias bocas de carga (canales de transporte) para los eductos y para la solución del catalizador, situadas en la pared periférica de la cámara de mezclado de la bomba, así como con una boca de descarga para la mezcla de reacción. Estos equipos poseen las propiedades de una bomba, de un mezclador efectivo y de un reactor. Algunos de estos aparatos están provistos de disposiciones de refrigeración o respectivamente de calentamiento, o ellos pueden ser regulados termostáticamente de otro modo, de tal manera que en ellos se puedan llevar a cabo las reacciones a las temperaturas deseadas.

La estructura y el principio de funcionamiento de las bombas mezcladoras de reacción se han descrito en la bibliografía especializada (D. Fink, A. Wölfert, Chemie Technik, julio de 2007, páginas 52 - 54).

La típica bomba mezcladora de reacción (el mezclador de reacción) se compone en lo esencial del sistema de propulsión, del alojamiento de bomba y del rotor mezclador que se encuentra dentro de éste (el rodete). El rodete es propulsado por el motor de manera preferida a través de un acoplamiento magnético. Las cámaras dispuestas radialmente por ambos lados del rodete (celdas de transporte), la respectiva boca de carga (el canal de transporte) y un puente de interrupción, dan lugar al típico comportamiento de transporte y mezclado de las bombas mezcladoras de reacción. Las celdas de transporte situadas junto al rotor mezclador forman con los canales anulares, junto a los lados frontales de la cámara de mezclado, las celdas de presión que son típicas para los rodetes periféricos. La pronunciada turbulencia en el recinto de transporte y reacción conduce en un orden de sucesión alternante a un intercambio constante del contenido de líquido, que circula más rápidamente, de las celdas de presión, con la corriente de líquido, que fluye más lentamente en la zona de los canales de transporte, y por consiguiente da lugar a una intensa mezclado a fondo de los líquidos. Mediante la mezclado a fondo se produce una mezcla homogénea y estable, que es descargada continuamente a través de la abertura de salida. Este pronunciado intercambio de impulsos y el efecto mezclador de la bomba de reacción se usan en el presente invento para la realización de la condensación aldólica de aldehídos.

Tal como se muestra con el ejemplo del procedimiento conforme al invento, el empleo de unas bombas de reacción se debe de preferir sobre todo cuando se deban mezclar y distribuir homogéneamente unos componentes, que son muy reactivos químicamente, para realizar la conversión química. En dependencia de las condiciones de reacción y de las condiciones marginales de técnica de procedimientos, los mezcladores de reacción pueden ser provistos de unos dispositivos especiales. Así, p.ej. en dependencia de la viscosidad y de la reactividad de los eductos o en dependencia del período de tiempo de reacción, las cabezas de las bombas pueden ser provistas de una cámara de tiempo de permanencia y de una cámara de mezclado previa adicionales o de unas bocas de carga adicionales para la devolución de los productos intermedios al recinto de transporte.

Condiciones de reacción

Conforme al invento, la condensación aldólica se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 50 a 160 °C. Si unos pentanales se convierten químicamente en unos decenales, entonces la temperatura de reacción está situada en el intervalo de 100 a 150 °C, en particular en el intervalo de 110 a 140 °C, de manera muy especial en el intervalo de 120 a 140 °C.

La presión de reacción en la bomba mezcladora de reacción está situada en un valor por lo menos tan alto, que tanto la lejía del proceso como también las sustancias orgánicas (un educto, un producto y eventualmente un disolvente) se presenten en cada caso como una fase líquida. En el caso de conversión química de unos pentanales en unos decenales, la presión en la bomba mezcladora de reacción es de 0,1 a 2 MPa, en particular de 0,3 a 1 MPa, de manera muy especialmente preferida de 0,3 a 0,5 MPa.

La relación cuantitativa [kg/kg] de la lejía del proceso al educto junto a la entrada en la bomba está situada en el intervalo de 5 a 500, en particular en el intervalo de 20 a 400. En el caso de la conversión química de unos pentanales en unos decenales, esta relación es de 10 a 300, en particular de 40 a 240.

En el procedimiento conforme al invento, el período de tiempo promedio de permanencia del líquido (la fase orgánica y la acuosa) en la bomba mezcladora de reacción, con la suposición de que las dos fases circulan con la misma rapidez, está situada en el intervalo de 0,05 a 3 segundos, en particular en el intervalo de 0,1 a 2 segundos. En el caso de la conversión química de unos pentanales en unos decenales, el período de tiempo promedio de permanencia es de manera preferida de 0,1 a 1,5 segundos, en particular de 0,1 a 1 segundo(s), de manera especialmente preferida de 0,2 a 0,5 segundos.

Elaboración y tratamiento

La fracción de descarga desde la bomba es enfriada y la fase orgánica es separada con respecto de la fase de lejía. La separación de las fases se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 20 a 130 °C.

5 En el caso de la separación de una mezcla de decenales, que ha resultado a partir de unos pentanales, la separación de fases se efectúa en el intervalo de temperaturas de 60 a 130 °C, en particular en el intervalo de 70 a 120 °C, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 90 a 110 °C.

10 Para efectuar la separación de la fase acuosa pesada con respecto de la fase orgánica ligera se pueden emplear unos dispositivos separadores, que hacen posible la separación de las fases con el sólo aprovechamiento de la fuerza de la gravedad. Estos denominados dispositivos separadores por la fuerza de la gravedad pueden ser ejecutados también con unas construcciones internas como una medida técnica favorecedora de la coalescencia para aumentar el rendimiento de separación. Mediante la utilización de unas construcciones internas se acelera el proceso de coalescencia y sedimentación. Como medios de ayuda para la coalescencia se pueden emplear p.ej. 15 unas placas, unos cuerpos de relleno, unas empaquetaduras de tejidos o unos dispositivos separadores con lechos de fibras. Los dispositivos separadores por la fuerza de la gravedad pueden ser ejecutados como unos recipientes en posición horizontal (tumbados) o como unos recipientes en posición vertical (erguidos).

20 Alternativamente a los dispositivos separadores por la fuerza de la gravedad, para la separación del tipo de líquido-líquido se pueden emplear unos separadores constituidos según el principio de las centrifugadoras. Mediante unas fuerzas centrífugas en un tambor rotatorio es separada en este caso la fase pesada.

25 Con el fin de separar la fase acuosa pesada, en el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unos dispositivos separadores por la fuerza de la gravedad, de manera preferida unos dispositivos separadores por la fuerza de la gravedad que se ejecutan como unos recipientes tumbados con construcciones internas.

30 Una parte de la fase de lejía separada es retirada para efectuar la separación del agua de reacción, y la otra parte es devuelta al reactor. Con la corriente retirada se separan también una parte de los ácidos carboxílicos que se han formado como productos secundarios (en forma de sales de sodio) y el hidróxido de sodio. Esta corriente se puede aportar a una instalación de clarificación (depuradora de aguas residuales). Sin embargo, también es posible tratar a esta corriente y devolverla parcialmente al proceso, tal como se describe por ejemplo en los documentos DE 198 49 922 y DE 198 49 924.

35 Si la fase orgánica, junto a los productos de la condensación aldólica y unas pequeñas cantidades del educto que no se ha convertido químicamente, contiene otros productos secundarios, tales como sales de ácidos carboxílicos, el hidróxido de sodio y agua disuelta, entonces unas trazas de las bases y una parte de las sales de ácidos carboxílicos se pueden eliminar mediante un lavado con agua. El extracto con agua, que resulta en este caso, se puede utilizar para formular la lejía fresca (no dibujado en las Figuras 1 a 2).

La fase orgánica se puede tratar por destilación. Los eductos separados en este caso se pueden devolver parcialmente a la bomba mezcladora de reacción.

45 Los aldehídos insaturados en α,β preparados se pueden utilizar para la preparación de ácidos carboxílicos (mediante una hidrogenación del enlace doble olefínico y una oxidación del grupo de aldehído) o para la preparación de alcoholes primarios (mediante una hidrogenación total).

50 En el caso de la preparación de alcoholes primarios, opcionalmente se puede hidrogenar también la mezcla en bruto, y la separación por destilación se puede efectuar después de la hidrogenación.

Otra opción adicional del presente invento consiste en someter a la mezcla de reacción a una breve destilación después de que haya abandonado el reactor y antes de realizar la separación de las fases. En este caso, la mezcla de reacción caliente se descomprime en un recipiente.

55 Como material destilado resulta una mezcla constituida a base de agua y predominantemente del educto, que se puede desplazar total o parcialmente hasta el reactor. (Separación del material destilado y devolución de una parte del material destilado orgánico, no dibujadas en la Figura 2). Un tal procedimiento se ha descrito, por ejemplo, en el documento DE 199 56 410.

60 Variantes del procedimiento

Con ayuda de las Figuras 1 y 2 se describe a continuación el presente invento con más detalle.

65 Un esquema de bloques de una forma de realización, en la que se puede llevar a cabo el procedimiento conforme al invento, se representa en la Figura 1. Los aldehídos de partida, como un educto (1), y la base acuosa, como una lejía de proceso (8) que actúa catalíticamente, que se compone de la lejía de retorno (6) y de la lejía fresca (7), se

aspiran por la bomba mezcladora de reacción (RMP, acrónimo de ReaktionsMischPumpe)). En la bomba mezcladora de reacción (RMP) tiene lugar la condensación aldólica. La fracción de descarga de la bomba (2) es separada en el recipiente de separación (3) en una fase orgánica (4) con el producto diana y en una fase de lejía, desde la que se retira una parte (5), y la otra parte (6) se devuelve a la bomba mezcladora de reacción (RMP).

La Figura 2 representa otra forma de realización del procedimiento conforme al invento. La variante de procedimiento de acuerdo con la Figura 2 se diferencia de la variante de acuerdo con la Figura 1 en el hecho de que la fracción de descarga de la bomba (2) se somete en el recipiente (3), antes de la separación de las fases, a una breve destilación en el aparato (9), siendo separada una parte de los componentes volátiles (10), predominantemente el educto que no se ha convertido químicamente.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento, sin restringirlo en lo que se refiere a su amplitud de uso, que se establece a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

Equipo de ensayo

La condensación aldólica de unos aldehídos de C_5 de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se efectuó en una instalación de ensayo, que correspondía esquemáticamente a la variante de procedimiento que se ha representado en la Figura 1.

La fase continua de catalizador (la lejía de retorno) 6 y 7 (la lejía de sosa fresca) se aporta a través de una boca de carga a la bomba mezcladora de reacción del tipo HR060 de la entidad Fink y se conduce en circuito. A través de una segunda boca de carga situada en la bomba de reacción, el aldehído de C_5 (n-pentanal) se añadió y mezcló por medio de la conducción 1. La corriente líquida resultante detrás de la bomba de reacción (las fases de productos y del catalizador) se condujo a través de una conducción 2 a un recipiente separador de fases 3. Aquí, se separó la fase acuosa del catalizador (la fase inferior) y a través de la conducción 6 se aportó de nuevo al circuito circulante. La fase orgánica (la fase superior) que contiene el producto de reacción, se puede retirar a través de la conducción 4. El agua de reacción formada se puede retirar continuamente a través de la conducción 5. Con el fin de compensar las pérdidas de lejía de sosa causadas por la retirada del agua de reacción, a través de la conducción 7 se añade dosificadamente una lejía de sosa fresca al 10 %. El calor de reacción se evacuó a través del intercambiador de calor (no dibujado en la Figura 1) situado por fuera del reactor. Para la realización de una condensación aldólica comparativa de unos pentanales, que no es conforme al invento, tal como se representa en el Ejemplo I, en lugar de una bomba mezcladora de reacción, se utilizó como reactor un reactor con sistema de agitación.

Las tablas adjuntas a los Ejemplos 1 a 2 describen en la parte superior de estas tablas las condiciones de reacción de la condensación de los aldehídos de C_5 . En la parte inferior de la tabla correspondiente a cada ejemplo se enumera la composición del producto, asimismo en tantos por ciento en masa, del análisis por CG (acrónimo de "cromatografía de gases"). Para una mejor visión de conjunto, no se establece diferencia entre los isómeros de los aldehídos de C_{10} o respectivamente de los hidroxialcanales de C_{10} (aldoles) individuales. Estos valores son recopilados como "2-propil-heptenal" o respectivamente "aldol de C_{10} ". Asimismo, como "compuestos que hierven a altas temperaturas/resto" se han recopilado los productos secundarios de la aldolización, tales como unos trimeros y tetrameros, que proceden de la reacción aldólica (una reacción por adición y una condensación) de tres o respectivamente cuatro aldehídos de C_5 .

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

Preparación de 2-propil-heptenal a partir de n-pentanal en un reactor con sistema de agitación

El 2-propil-heptenal se preparó mediante la condensación de n-pentanal en un reactor con sistema de agitación en forma de una columna de extracción (con un volumen de 2,1 litros) con 10 cámaras de mezcladura, que estaban provistas de unos agitadores de 4 paletas dispuestos sobre un eje de agitación. La fase continua de catalizador (una lejía de sosa al 2 %) se condujo en circuito mediante una bomba de circulación. El educto n-valeraldehído se retiró a partir de un tonel con una capacidad de 100 l (la carga previa de educto) y se bombeó a la corriente circulante de NaOH de manera continua a través de un delgado capilar situado delante de la conducción de afluencia en el reactor. La mezcla constituida a base de la fase de productos y de la fase acuosa del catalizador se aportó detrás del reactor a un recipiente separador entre fases. En el recipiente separador de fases, la fase orgánica de productos se separó a 80 °C con respecto de la fase de catalizador. Después de la separación de la fase de productos, la fase acuosa se aportó a la corriente circulante de NaOH.

El caudal de la corriente circulante del catalizador (una solución acuosa al 2,0 % de NaOH) fue en todos los ensayos de 80 l/h. El educto n-pentanal se alimentó en la corriente circulante de NaOH con un caudal de paso de 8 l/h, correspondientemente a una relación de fases (PV = acrónimo del alemán "PhasenVerhältnis") de la fase orgánica a la fase acuosa de 1 por 10. El educto contenía, junto a 99,12 % en masa de n-pentanal, 0,88 % en masa de unos componentes secundarios, entre éstos 0,70 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas/resto. En la siguiente Tabla 1 se representan los resultados de la aldolización del n-pentanal a tres temperaturas, 110 °C, 120 °C

y 130 °C y a una presión de 4 bares con un número de revoluciones de agitación de 2.000 rpm (unidad: revolución por minuto / rpm). En el funcionamiento continuo después de un período de tiempo de ensayo de 3 horas en el estado estacionario, se obtuvieron los siguientes resultados:

5 **Tabla 1. Aldolización de n-pentanal en el recipiente con sistema de agitación**

Condiciones de reacción			
n-Pentanal (l/h)	8	8	8
Temperatura (°C)	110	120	130
PV (l de educto/l de fase de catalizador)	1 por 10	1 por 10	1 por 10
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	6,33	5,34	4,43
n-Pentanol (% en masa)	0,12	0,10	0,11
2-Propil-heptenal (% en masa)	90,86	92,04	93,27
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	0,93	0,58	0,00
Compuestos que hierven a altas temperaturas / resto (% en masa)	1,76	1,93	2,20
Grado de conversión del n-pentanal (%)			
	93,6	94,6	95,5
Selectividad (%)			
	97,9	98,1	98,5

Como se puede deducir a partir de la tabla, el grado de conversión del n-pentanal aumenta con la temperatura de reacción. Para la consecución de unos altos grados de conversión del n-pentanal, mayores que 95 %, en las condiciones de reacción escogidas son necesarias unas temperaturas de reacción situadas por encima de 120 °C.

10 **Ejemplo 2 (conforme al invento):**

Preparación de 2-propil-heptenal a partir de n-pentanal en una bomba mezcladora de reacción

En el siguiente Ejemplo se describe la preparación del 2-propil-heptenal mediante la condensación del n-pentanal en una bomba mezcladora de reacción. Como mezcladora de reacción se empleó una bomba de reacción del tipo HR060 con un alojamiento calentado de la entidad Fink con una carrera de la bomba de alrededor de 15 ml.

La fase continua del catalizador (lejía de sosa al 2 %) se condujo a través de una boca de carga en la bomba mezcladora de reacción. El educto n-valeraldehído se retiró a partir de un tonel con una capacidad de 100 l (carga previa del educto) y se bombeó continuamente a través de una segunda boca de carga en la cámara de mezcladura de la bomba de reacción. La mezcla constituida a base de la fase de productos y de la fase acuosa del catalizador se retiró a partir de la bomba de reacción a través de una boca de descarga y se aportó a un recipiente para la separación de fases a través de una conducción de acero inoxidable (con una longitud de 2 m, y un diámetro interno de 12 mm). En el recipiente para la separación de fases, la fase orgánica de productos se separó a 80 °C con respecto de la fase de catalizador. Después de la separación de la fase de productos, la fase acuosa se aportó a la corriente circulante de NaOH.

La corriente circulante del catalizador (una solución acuosa al 2,0 % de NaOH) de 160 l/h se mantuvo constante en el caso de todos los ajustes del ensayo. El educto n-pentanal se alimentó en el mezclador de reacción con un caudal de paso de 2 l/h, correspondientemente a una relación de fases (PV) de la fase orgánica a la fase acuosa de 1 por 80. El educto contenía junto a 98,82 % en masa de n-pentanal, 1,18 % en masa de los componentes secundarios, dentro de éstos 0,07 % en masa de n-pentanol, 0,53 % en masa de 2-propil-heptenal y 0,58 % en masa de compuestos que hierven a altas temperaturas/resto.

35 En la siguiente Tabla 2 se representan los resultados de la aldolización de n-pentanal a tres temperaturas de reacción de 110 °C, 120 °C y 130 °C, y a una presión de 5 bares. Durante el funcionamiento continuo, después de un período de tiempo de ensayo de 3 horas en el estado estacionario, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 2. Aldolización de n-pentanal en una bomba mezcladora de reacción

Condiciones de reacción			
n-Pentanal (l/h)	2	2	2
Temperatura (°C)	110	120	130
PV (l de educto/l de fase de catalizador)	1 por 80	1 por 80	1 por 80
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	5,91	5,24	4,36
n-Pentanol (% en masa)	0,10	0,10	0,11
2-Propil-heptenal (% en masa)	89,98	91,69	93,43
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	2,95	1,88	0,96
Compuestos que hierven a altas temperaturas/resto (% en masa)	1,05	1,09	1,15
Grado de conversión del n-pentanal (%)	94,0	94,7	95,6
Selectividad (%)	96,3	97,4	98,3

5 Como se puede deducir a partir de la tabla, en el caso del empleo de una bomba de reacción para la aldolización de n-pentanal, en las condiciones escogidas de reacción, a unas temperaturas situadas por encima de 120 °C, a pesar de unos volúmenes de reacción más pequeños, se alcanzaron unos altos grados de conversión del n-pentanal de > 94 % y unas altas selectividades para el 2-propil-heptenal de > 97%.

Ejemplo 3 (conforme al invento):

10 *Preparación de 2-propil-heptenal a partir de n-pentanal en una bomba mezcladora de reacción*

En el siguiente Ejemplo se expone la preparación de 2-propil-heptenal en el caso de un caudal de paso de pentanal de aproximadamente 1 l/h y una relación de fases de 1 por 160. En comparación con el Ejemplo 2, en unas condiciones de reacción por lo demás idénticas se reduce a la mitad el caudal de paso de n-pentanal.

15 La Tabla 3 reproduce los resultados del ensayo de la aldolización a tres temperaturas de reacción de 110 °C, 120 °C y 130 °C, y a una presión de 5 bares. Durante el funcionamiento continuo, después de un período de tiempo de ensayo de 3 horas en el estado estacionario se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3. Aldolización de n-pentanal en una bomba mezcladora de reacción

Condiciones de reacción			
n-Pentanal (l/h)	1	1	1
Temperatura (°C)	110	120	130
PV (l de educto/l de fase de catalizador)	1 por 160	1 por 160	1 por 160
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	4,05	3,03	2,77
n-Pentanol (% en masa)	0,10	0,10	0,11
2-Propil-heptenal (% en masa)	89,98	91,69	95,37
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	1,37	0,57	0,35
Compuestos que hierven a altas temperaturas/resto (% en masa)	1,22	1,36	1,40
Grado de conversión del n-pentanal (%)	95,9	96,9	97,2
Selectividad (%)	97,8	98,6	98,7

20 Como se puede deducir a partir de la tabla, los grados de conversión del n-pentanal, en comparación con el Ejemplo 2, se pudieron mejorar mediante una disminución del caudal de paso del n-pentanal. Así, a unas temperaturas de reacción de 120 °C y 130 °C, con unas selectividades situadas por encima de 98 %, se consiguieron unos altos grados de conversión del n-pentanal de alrededor de 97 %.

Ejemplo 4 (conforme al invento):

25 *Preparación de 2-propil-heptenal a partir de n-pentanal en una bomba mezcladora de reacción*

30 En el siguiente Ejemplo se hace variar la influencia del aumento de la corriente circulante de NaOH, con un caudal de paso de pentanal mantenido en un valor constante, sobre el grado de conversión y sobre la selectividad de la aldolización. Para esto, a 120 °C y 5 bares, y con un caudal de paso del pentanal de 2 l/h, se varió la corriente circulante del catalizador entre 80 y 240 l/h.

35 La Tabla 4 reproduce los resultados del ensayo de la aldolización con un constante caudal de paso del aldehído para tres de los ajustes de la corriente circulante de 80, 160 y 240 l/h. Durante el funcionamiento continuo, después de un período de tiempo de ensayo de tres horas en el estado estacionario se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4. Aldolización de n-pentanal en una bomba mezcladora de reacción

Condiciones de reacción			
n-Pentanal (l/h)	2	2	2
Temperatura (°C)	120	120	120
Circulación de NaOH (l/h)	80	160	240
PV (l de educto/l de fase de catalizador)	1 por 40	1 por 80	1 por 120
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	6,56	5,24	5,22
n-Pentanol (% en masa)	0,11	0,10	0,11
2-Propil-heptenal (% en masa)	89,39	91,69	91,94
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	2,65	1,88	1,61
Compuestos que hierven a altas temperaturas/resto (% en masa)	1,10	1,09	1,13
Grado de conversión del n-pentanal (%)	93,4	94,7	94,7
Selectividad (%)	96,3	97,4	97,7

Como se puede deducir de la tabla, el aumento de la corriente circulante desde 80 hasta 160 y 240 l/h, correspondientemente a un aumento de la relación de las fases de 1 por 40 hasta 1 por 80 y 1 por 120, da lugar a un

5

manifiesto aumento del grado de conversión del n-pentanal desde 93,4 hasta 97,7 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aldehídos insaturados en α,β , en el que dentro de un reactor, que es atravesado continuamente por la corriente circulante, se lleva a cabo una condensación aldólica catalítica de unos aldehídos de partida en presencia de una base acuosa, caracterizado por que
- 5 en el caso del reactor se trata de una bomba mezcladora de reacción, que tiene las siguientes características
- a) un alojamiento de bomba situado fijamente,
 - b) un rodete apoyado de manera capaz de girar en el alojamiento de la bomba, que tiene un gran número de cámaras de mezclado que se extienden radialmente y se abren hacia el perímetro del rodete,
 - c) un canal de mezclado que envuelve a las cámaras de mezclado, el cual se extiende dentro del alojamiento de la bomba a lo largo del perímetro del rodete,
 - d) por lo menos una conducción de afluencia para los eductos de la reacción y una conducción de evacuación para los productos de la reacción, estando la conducción de afluencia y la conducción de evacuación unidas una con otra conduciendo fluidos a través del canal de mezclado,
 - e) un motor, por medio del cual el rodete es propulsable de manera rotatoria.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que, estando girando el rodete, los aldehídos de partida y la base acuosa llegan al canal de mezclado a través de una conducción común o a través de unas conducciones de aportación separadas, por que la condensación aldólica se efectúa dentro del canal de mezclado, y por que los aldehídos insaturados en α,β abandonan el canal de mezclado por la conducción de evacuación como productos de reacción.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la condensación aldólica se efectúa exclusivamente dentro del canal de mezclado.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, caracterizado por que el rodete gira con una velocidad circunferencial que es mayor que la velocidad media de fluencia de los reaccionantes a lo largo del canal de mezclado.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 hasta 4, caracterizado por que la temperatura en el canal de mezclado se mantiene dentro del intervalo de 50 a 180 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 hasta 5, caracterizado por que la relación cuantitativa de la base acuosa a los aldehídos de partida en la conducción de afluencia está situada en el intervalo de 20 a 400.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 hasta 6, caracterizado por que el período de tiempo de permanencia en la bomba mezcladora de reacción es de 0,1 a 2 segundos.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 hasta 7, caracterizado por que unos pentanales se convierten químicamente en unos decenales.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que se emplea una mezcla de aldehídos de C₅ con un contenido de n-pentanal de por lo menos 90 % en masa.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que se emplea una mezcla de aldehídos de C₅ con un contenido de n-pentanal de por lo menos 95 % en masa.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la temperatura en el canal de mezclado está situada entre 110 °C y 140 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la relación cuantitativa de la base acuosa a los aldehídos de partida en la conducción de afluencia está situada en el intervalo de 40 a 240.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el período de tiempo de permanencia en la bomba mezcladora de reacción es de 0,1 a 1,5 segundos.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la descarga de la bomba, que abandona la bomba mezcladora de reacción por la conducción de evacuación, es sometida a una separación de fases en el intervalo de temperaturas de 70 a 120 °C.

Figura 1

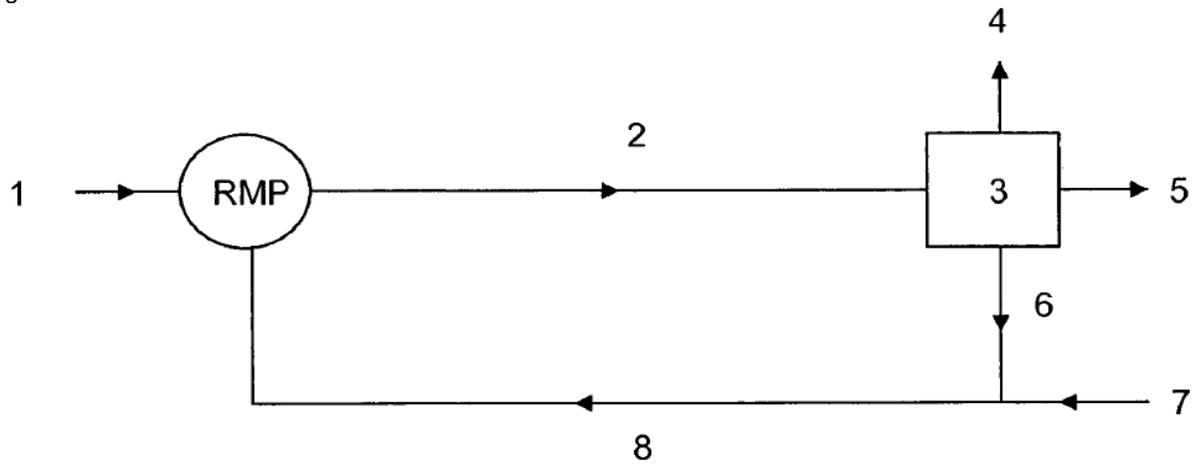


Figura 2

