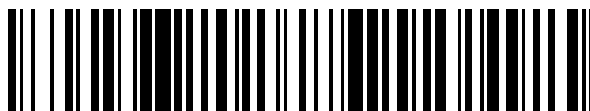


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 106**

51 Int. Cl.:

C07C 45/74 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2010** **E 10704837 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015** **EP 2408731**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de unos aldehídos de C₁₀ insaturado α , β**

30 Prioridad:

17.03.2009 DE 102009001594

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAIZIK, ALFRED;
FRIDAG, DIRK;
LÜKEN, HANS-GERD y
BÜSCHKEN, WILFRIED

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 540 106 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β

5 El presente invento se refiere a la preparación de unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β , en particular del 2-propil-hept-2-enal, mediante una condensación aldólica de unos aldehídos de C₅, en particular del n-pentanal, con ayuda de un procedimiento continuo de acuerdo con el prefacio de la reivindicación 1.

10 Un procedimiento de este género se conoce a partir del documento de patente alemana DE 199 57 522.

15 A partir de unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β , mediante una hidrogenación total se obtienen unos decanoles, que constituyen unos alcoholes deseados para agentes plastificantes. Los decanoles son unos compuestos intermedios para la preparación de unos ácidos decanoicos, que se pueden emplear para la producción de perésteres, detergentes, agentes plastificantes y agentes lubricantes.

20 En los documentos DE 101 08 474, DE 101 08 475, DE 101 08 476 y DE 102 25 282 se menciona, entre otras cosas, el hecho de que unos aldehídos de C₅, en particular el n-pentanal, pueden ser convertidos químicamente en unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β . No se divulgan las condiciones exactas para la realización de la condensación aldólica. Solamente se hace mención al hecho de que unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β se pueden preparar a partir de unos aldehídos de C₅ alifáticos de una manera análoga a la del octenal, el 2-etil-hex-2-enal, a partir del n-butanal (butiraldehído).

25 En el caso de la conversión química de unos aldehídos de C₅ alifáticos en unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β mediante una condensación aldólica, en la técnica practicada se emplean de manera preferida unos catalizadores homogéneos de carácter básico en forma de unas lejías, en particular como un NaOH acuoso. En la primera etapa de reacción de la aldolización resulta un hidroxialdehído de C₁₀ (un aldol de C₁₀), a partir del cual, en una segunda etapa de reacción, mediante una separación de agua se forma el aldehído de C₁₀ insaturado (el decenal). La reacción transcurre mediando participación de dos fases (una fase orgánica con el aldehído y una fase acuosa con el 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, que no son miscibles entre sí, sean puestas en 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, un área de superficie lo más grande que sea posible para la transición de sustancias entre ambas fases.

35 De acuerdo con el estado de la técnica, la transición de sustancias entre la fase orgánica, que contiene pentanales, y la fase acuosa del catalizador se garantiza, en el caso del empleo de unos recipientes con sistemas de agitación, por medio de una agitación intensa y, en el caso de la utilización de unos reactores tubulares, por medio de una circulación turbulenta.

40 En el documento de solicitud de patente internacional WO 93/20034 se describe la condensación aldólica de unos aldehídos de C₅ alifáticos para dar unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β en un recipiente con sistema de agitación. Como catalizador se utiliza una lejía de sosa aprox. al 2 % a una temperatura de reacción de 120 °C. La reacción se lleva a cabo continuamente en un recipiente con sistema de agitación en el caso de una relación entre fases de la fase orgánica a la lejía de sosa que está situada en el intervalo de 0,5 por 1 a 5 por 1. Con el fin de conseguir un grado de conversión de 97 % en el paso directo, es necesario un período de tiempo de permanencia de 50 minutos. De manera preferida, en el caso de un período de tiempo de permanencia de 30 minutos se pretende conseguir un grado de conversión de aprox. 70 %. A partir del producto de reacción se separan por destilación los aldehídos de C₅ que no se han convertido químicamente y se transportan de retorno al reactor.

50 En el documento de patente europea EP 1 103 538 se describe un procedimiento para la condensación aldólica mediando una realización adiabática de la reacción y un subsiguiente tratamiento mediante una destilación de recorrido corto.

55 En el documento DE 199 57 522 se efectúa la conversión química de unos aldehídos de C₅ alifáticos en unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α , β , en presencia de una lejía de sosa, dentro de un reactor tubular, en el que la fase orgánica está dispersada en la lejía de sosa, y que, según los ejemplos, se hace funcionar con un factor de carga mayor que 9,92. En este caso, el factor de carga B se define como sigue:

$$B = PD/PS$$

60 PD [Pa/m] es una pérdida de presión referida a la longitud a lo largo del reactor en unas condiciones de funcionamiento, y PS [Pa/m] es una magnitud de cálculo con la unidad de una presión referida a la longitud, que es definida como la relación del caudal másico M [kg/s] de todos los componentes que se encuentran dentro del reactor, al caudal volumétrico V [m³/s] de todos los componentes en condiciones de funcionamiento, multiplicada por $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

Con este procedimiento se pueden conseguir unos grados de conversión de pentanales de más que 96 % en unos altos rendimientos de espacio-tiempo en el caso de una relación de la lejía de sosa al educto de aprox. 100 por 1.

Los procedimientos de acuerdo con los documentos WO 93/20034 y DE 199 57 522 tienen la desventaja de que para su realización es necesario un muy alto gasto en energía. Éste está condicionado, en el caso de la reacción en un recipiente con mecanismo agitador, que se describe en el documento WO 93/20034, por la potencia de propulsión de los órganos agitadores, y en el caso de la reacción en un tubo, que se conoce a partir del documento DE 199 57 522, por las pérdidas de circulación mediante las turbulencias.

El presente invento está basado, por lo tanto, en la misión de perfeccionar un procedimiento del género mencionado al principio, de tal manera que su realización en el caso de unos altos rendimientos de productos requiera menos empleo de energía.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que los aldehídos de C₅ alifáticos y/o los aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β son dispersados en forma de unas gotas en la base acuosa, estando situado el diámetro promedio de Sauter de las gotas entre 0,2 mm y 1,54 mm.

Por consiguiente, es un objeto del invento un procedimiento para la preparación continua de unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β a partir de unos aldehídos de C₅ alifáticos, el cual comprende las siguientes etapas:

- a) Una condensación aldólica de unos aldehídos de C₅ alifáticos para dar unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β en presencia de una base acuosa dentro de un reactor tubular;
- b) Una separación de fases del material descargado desde el reactor tubular en una fase acuosa de catalizador y una fase orgánica de productos;
- c) Una separación de la fase orgánica de productos en unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β, unos aldehídos de C₅ alifáticos y unos productos secundarios;
- d) Una retirada de una parte de la fase acuosa de catalizador para la eliminación del agua de reacción y una complementación con una lejía fresca y una subsiguiente devolución al reactor tubular;

siendo dispersados los aldehídos de C₅ alifáticos y/o los aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β en forma de gotas en la base acuosa; y estando situado el diámetro promedio de Sauter de las gotas entre 0,2 mm y 1,54 mm.

El invento se basa, entre otras cosas, en el reconocimiento fundamental de que un intercambio de sustancias entre las fases de la reacción se efectúa de un modo especialmente eficaz cuando el educto o respectivamente la mezcla del educto y de los productos se dispersa en la base acuosa mediando conservación del tamaño indicado de las gotas. Sorprendentemente, se puso de manifiesto que este tamaño de las gotas se puede ajustar mediando un empleo muy pequeño de energía con unos módulos de mezcladura, y que, además de ello, se garantiza un alto intercambio de sustancias y por lo tanto un alto rendimiento de productos.

Unos módulos de mezcladura en el sentido del invento son unas construcciones internas pasivas situadas en el recorrido de la circulación, que realizan el dispersamiento conforme al invento.

El efecto conforme al invento se puede explicar o respectivamente interpretar como sigue:

La condensación aldólica de unos aldehídos de C₅ alifáticos es determinada como una reacción en dos fases decisivamente por la interfase entre la fase dispersa y la fase continua. La fase orgánica del aldehído de C₅ es la fase dispersa, el NaOH acuoso es la fase continua. El tamaño de la interfase depende del diámetro de las gotas y de la proporción de la fase dispersa φ. Para la interfase específica "a" es válido el hecho de que:

$$a = 6 \cdot \phi / d_s \text{ [1/m]}$$

representando d_s el diámetro de Sauter sumado a lo largo de todas las gotas.

El diámetro de Sauter d_s describe al diámetro promedio de las gotas de la fase dispersa de un aldehído de C₅. Cuanto más fina sea la distribución de las gotas (un diámetro de Sauter más pequeño), tanto más grande será la superficie de intercambio.

Para el cálculo de la interfase específica es necesario el diámetro de Sauter, que se debe de determinar a través de unos resultados experimentales propios o de los que se obtuvieron en la bibliografía [Coulaloglou C.A. AIChE Journal, 22, n° 2 (1976), páginas 289-295, 10 y R. K. Thakur y colaboradores, Trans IChemE, tomo 181, 2003, páginas 787-826].

Para unos sistemas agitados de líquido/líquido, por varios autores se establecieron con ayuda de los experimentos una serie de ecuaciones de cálculo para la determinación del diámetro de Sauter. La parte predominante de las ecuaciones conocidas a partir de la bibliografía se puede recopilar mediante la siguiente ecuación:

$$5 \quad d_s / d_R = C_1 * We^{-0,6} (1 + C_2 * \varphi)$$

En este caso C_1 y C_2 son unas constantes dependientes del sistema, que se sitúan entre 0,027 y 0,081 para C_1 , y entre 0,97 y 23,3 para C_2 . We es el índice de Weber y d_R es el diámetro del agitador. El índice We representa la relación entre la fuerza de dispersamiento y la fuerza límite.

$$10 \quad We = (1 / \sigma) * \rho * d_R^3 * n^2$$

En este caso, n es el número de revoluciones del agitador, ρ es la densidad y σ es la tensión superficial.

15 Para el cálculo del diámetro promedio de las gotas, en el caso de la utilización de unos recipientes con sistema de agitación con un agitador incorporado se puede usar la siguiente ecuación:

$$d_s = d_R * We^{-0,6} (1 + 4,47 * \varphi) * 0,081$$

20 Unas correlaciones similares son conocidas por cualquier experto en la especialidad a partir de la bibliografía también para el dispersamiento de unos sistemas de líquido/líquido en el caso de la utilización de unos mezcladores estáticos, tales como p.ej. unos mezcladores de Sulzer o Kenicks.

25 Para el dispersamiento de unos líquidos de baja viscosidad se recomiendan por ejemplo unos mezcladores estáticos del tipo SMV de la entidad Sulzer.

Para los mezcladores del tipo SMV estáticos, el diámetro promedio de las gotas d_s de acuerdo con Sauter se puede determinar según la siguiente relación (Streiff F.; Recent Prog.Genie Proc.11. N° 51 (1997) página 307)

$$30 \quad d_s / d_h = 0,21 * We^{-0,5} Re^{0,15}$$

representando d_h el diámetro hidráulico de los canales de los elementos mezcladores.

Los índices de Weber y de Reynolds se definen como sigue:

$$35 \quad We = \rho * d_h * u^2 / (\sigma * \epsilon^2)$$

y

$$40 \quad Re = \rho * d_h * u / (\eta * \epsilon)$$

siendo u la velocidad de la fase líquida (en m/s) referida al tubo vacío, ϵ el volumen relativo de los espacios huecos del mezclador y η la viscosidad dinámica (Pa*s) de la fase continua.

45 La pérdida de presión en un tubo de circulación con un mezclador estático se puede calcular para una circulación de múltiples fases de líquidos aproximadamente de igual manera que para la corriente de una sola fase:

$$\Delta p = \xi * \rho * L * u^2 / (2 * d_h)$$

50 significando ξ el coeficiente de resistencia dependiente de la geometría. Una enumeración de los coeficientes de resistencia para unos mezcladores estáticos de diferentes geometrías se puede encontrar en la bibliografía especializada (R.K. Thakur y colaboradores, Trans IChemE, tomo 81, 2003, páginas 787 - 826).

55 Con el conocimiento de la presión referida a la longitud PD ($PD = \Delta p / L$) y de la magnitud de cálculo PS, tal como se divulga en el documento DE 199 57 522, se puede calcular el parámetro de carga B.

Una característica común de los mezcladores estáticos es que su comportamiento hidrodinámico ha sido investigado con detenimiento y por consiguiente es conocido. Este hecho se puede considerar como una clave para la transferencia segura de los resultados de los ensayos (en inglés "scale up", aumento de la escala) a una instalación grande. El riesgo del aumento de la escala en el caso de unos mezcladores estáticos es muy pequeño debido a la geometría, que se ha definido estrictamente, y a la conducción de la circulación. Como fundamento para la transferencia del modelo son indispensables dos premisas: unos iguales valores de sustancias y una igual similitud geométrica. El criterio de transferencia presupone una igual introducción de energía referida al volumen y un igual estado de la circulación. La introducción de energía en el caso del empleo de unos mezcladores estáticos se puede calcular de acuerdo con F. Streiff (Recent Progres en Genie des Procédés [Recientes progresos en la ingeniería de los procesos] 11. N° 51, 1997) según la siguiente ecuación:

$$E_d = (\Delta p * V) / (V_m * \rho) = (Ne * u^3) / (d_R * \epsilon)$$

Significando V_m el volumen del mezclador en m^3 , V el caudal volumétrico en m^3/s y d_R el diámetro del tubo. Ne es el índice de Newton, un índice de resistencia modificado, que es utilizado por la entidad Sulzer para el cálculo de la disminución de la presión. Los índices de Ne para los tipos individuales de mezcladores son conocidos y se han catalogado en forma de tablas.

Para la estimación de la introducción de energía del agitador se calcula en primer lugar su potencia P a partir de la relación conocida (ecuación de la potencia):

$$P = Ne * \rho * n^3 * d_R^5$$

Siendo Ne el índice de Newton del mecanismo agitador. Él depende del índice Re . El índice Ne se puede deducir de los diagramas de Ne y Re para diversos sistemas de agitadores. Tales diagramas se pueden encontrar en la bibliografía especializada en varios lugares, p.ej. en la obra "Rührtechnik - Theorie und Praxis" (Técnica de agitación - teoría y práctica), editorial Springer, 1999 de M. Zlokarnik. Si se conocen la potencia del agitador y el volumen de reacción V_R , entonces a partir del cociente de P dividido por V_R se puede calcular la introducción de energía referida al volumen.

No obstante, mediante las ecuaciones arriba mencionadas a solas no se pueden calcular el rendimiento ni la selectividad de los aldehídos de C_{10} insaturados en α, β . Faltan otras magnitudes influyentes, tales como, por ejemplo, la temperatura, la relación de fases, el período de tiempo de permanencia o la composición de las bases, que son exactamente igual de importantes.

Acerca de esto, el invento enseña lo siguiente:

Se encontró que unos aldehídos de C_5 alifáticos son convertidos químicamente en más que un 96 % en unos aldehídos de C_{10} insaturados en α, β , cuando la reacción se lleva a cabo dentro de un reactor tubular, que contiene por lo menos un módulo de mezcladura, el cual dispersa al educto (= producto de partida), a saber el aldehído de C_5 , en forma de gotitas con un diámetro promedio (diámetro de Sauter) de 0,2 mm a 1,54 mm en la fase continua de catalizador (lejía del proceso), que se compone de una lejía de sosa y de unas sales de sodio de unos ácidos carboxílicos, y que tiene un contenido de sodio de 0,6 a 1,75 % en masa así como un valor del pH que está situado en el intervalo de 12,5 a 13,5.

Otras formas ventajosas de realización del invento se establecen a partir de las reivindicaciones subordinadas así como a partir de la descripción siguiente.

Las ventajas del procedimiento conforme al invento residen en el alto rendimiento de productos en el paso directo y en el pequeño consumo específico de energía, siendo determinado el consumo de energía por medio de la potencia de las bombas; cuanto más alta sea la potencia de las bombas, tanto más alta será la pérdida de presión y por consiguiente la introducción específica de energía.

Sustancias de partida

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear el 3-metil-butanal, el n-pentanal y sus mezclas. Estas mezclas pueden contener hasta 10 % en masa, de manera preferida menos que 5 % en masa del 2-metil-butanal. Un educto preferido es el n-pentanal, que contiene menos que 10 % en masa, en particular menos que 5 % en masa del 2-metil-butanal y menos que 3 % en masa del 3-metil-butanal. De manera muy especialmente preferida, se emplea una mezcla de aldehídos de C_5 , que tiene un contenido del n-pentanal de por lo menos 95 %.

Sin embargo, se ha de mencionar el hecho de que en el procedimiento conforme al invento se pueden emplear también unas mezclas de aldehídos de C_5 , que tienen una composición distinta de la de las mezclas más arriba mencionadas. Por ejemplo, las sustancias de partida podrían contener unas pequeñas cantidades de unos pentanoles.

Una mezcla de aldehídos de C_5 rica en n-pentanal se puede obtener mediante una hidroformilación del 1-butenio, del 2-butenio o de unas mezclas de éstos, que contienen en cada caso solamente unas pequeñas proporciones del isobutenio. Un procedimiento para la preparación del n-pentanal a partir de los 2-butenos se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 2008 002187.3.

Para la formación de la lejía del proceso, en el procedimiento conforme al invento se utiliza una lejía de sosa. La lejía de sosa forma, en común con la lejía de retorno, la lejía del proceso. La lejía de retorno contiene, junto al hidróxido de sodio, unas sales de sodio de unos ácidos carboxílicos, predominantemente de unos ácidos pentanoicos. Las sales de ácidos carboxílicos se han formado esencialmente por medio de la reacción de Cannizzaro.

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

Reactor tubular con mezcladores estáticos

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo dentro de un reactor tubular, que contiene por lo menos un módulo de mezcladura, de manera preferida varios módulos de mezcladura. En particular, el número de los módulos de mezcladura es de 1 a 30, de manera muy especialmente preferida de 10 a 20.

Un módulo de mezcladura se entiende como un mezclador estático, por lo tanto una pieza constructiva pasiva, que no tiene ningún consumo propio directo de energía.

El reactor tubular se compone de un tubo, que de manera preferida está orientado verticalmente. Él puede ser atravesado por la corriente desde abajo hacia arriba o viceversa. Un reactor técnico se puede componer también de varios tubos dispuestos paralelamente, que están unidos unos con otros por medio de unos tubos en forma de U.

De manera preferida, junto a la entrada en el reactor se encuentra un módulo de mezcladura. Entre los módulos de mezcladura se encuentran unos espacios vacíos. La proporción volumétrica por fuera del/de los módulo(s) de mezcladura referida al volumen total del reactor es de 20 a 80 %, en particular de 30 a 60 %. Los módulos de mezcladura pueden tener unas distancias iguales o diferentes entre sí. De manera preferida, la distancia entre los módulos de mezcladura disminuye en la dirección de fluencia. Las distancias de los módulos de mezcladura entre sí son, en dependencia de la velocidad prevista en el tubo vacío, de la relación de fases entre la fase de eductos y la fase de catalizador, del progreso de la reacción y del tipo de mezclador, un múltiplo de 0,2 a cinco veces la longitud del módulo de mezcladura, en particular un múltiplo de 0,5 a dos veces la longitud del módulo de mezcladura.

El módulo de mezcladura se compone de un mezclador estático o de una disposición de varios, de manera preferida dos mezcladores estáticos.

Si el módulo de mezcladura se compone de dos mezcladores estáticos iguales, éstos están dispuestos en una posición girada en torno al eje longitudinal del reactor, en particular están dispuestos en una posición girada en un ángulo de 45° hasta 90°. De manera preferida, los elementos mezcladores en el módulo de mezcladura se disponen a una distancia de dos diámetros del tubo.

Un módulo de mezcladura se puede componer de dos mezcladores estáticos de diferentes tipos constructivos. Puede ser ventajoso que, en el caso de un módulo mezclador, que se compone de dos mezcladores estáticos, el primero de ellos tenga un diámetro hidráulico más pequeño que el segundo. En este caso, en el primer mezclador estático se producen unas gotitas lo más pequeñas que sean posibles y en el segundo mezclador estático, mediante la elección de un diámetro hidráulico más grande, se impide la coalescencia de la muchedumbre de gotas.

El diámetro hidráulico de los elementos mezcladores de los módulos de mezcladura disminuye de manera preferida con la dirección de fluencia.

En el reactor los módulos de mezcladura pueden ser iguales o diferentes, es decir que ellos pueden ser del mismo tipo constructivo o de unos diferentes tipos constructivos.

Como elementos mezcladores se pueden utilizar todos los mezcladores estáticos, que en las previstas condiciones de reacción están en la situación de dispersar a la fase orgánica en la fase de catalizador en unas gotitas con un diámetro promedio de Sauter que está situado en el intervalo de 0,2 a 1,54 mm.

Como mezcladores estáticos, se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento unos elementos mezcladores, que son apropiados para el dispersamiento de dos líquidos de baja viscosidad, que no son miscibles, tal como ellos son obtenibles comercialmente.

Condiciones de reacción

Conforme al invento, la condensación aldólica de los aldehídos de C₅ alifáticos se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas 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 conversión química se puede llevar a cabo en los mencionados intervalos de temperaturas de una manera isotérmica, adiabática o politrópica. Por ejemplo, se puede presentar junto a la entrada en el reactor una temperatura de 120 °C y junto a la salida desde el reactor una temperatura de 140 °C.

- 5 La presión de reacción en el reactor se sitúa en un valor por lo menos tan alto, que tanto la lejía del proceso como también las sustancias orgánicas (el educto y los productos) se presenten en cada caso como una fase líquida. La presión se sitúa en el intervalo de 0,2 a 1,0 Mpa, de manera preferida en el intervalo de 0,3 a 0,5 MPa.

- 10 En el procedimiento conforme al invento, la relación cuantitativa [en kg/kg] de la lejía del proceso al educto junto a la entrada en el reactor se sitúa en el intervalo de 5 a 40, en particular en el intervalo de 10 a 15.

La velocidad promedia en un tubo vacío de la mezcla que está constituida sobre la base del educto y de la lejía del proceso (con la suposición de la misma velocidad de circulación de ambas fases) en el reactor técnico está situada en el intervalo de 0,5 a 4 m/s, en particular en el intervalo de 1 a 2,5 m/s.

- 15 El período de tiempo promedio de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor es de 40 a 360 s, en particular de 60 a 180 s.

- 20 En el procedimiento conforme al invento, las gotitas de la fase orgánica, que están dispersadas en la lejía del proceso, después de haber abandonado un módulo de mezcladura, tienen un diámetro promedio de Sauter de 0,2 a 1,54 mm, en particular uno de 0,6 a 1,3 mm.

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

25 **Elaboración y tratamiento**

El material descargado de la reacción es enfriado y la fase orgánica es separada con respecto de la fase de lejía. En el procedimiento conforme al invento, la separación de las fases se realiza en el intervalo de temperaturas de 60 a 130 °C, en particular en el intervalo de 70 a 120 °C, muy especialmente en el intervalo de 90 a 110 °C. Los períodos de tiempo de separación son, según sea la temperatura escogida, de 3 a 10 minutos. En el caso de unas temperaturas situadas por encima de 90 °C, el período de tiempo de separación se sitúa por debajo de 8 minutos. Como "período de tiempo de separación" se define aquel período de tiempo, después del cual la fase orgánica de los productos valiosos es transparente y está exenta de trazas de un agua heterogénea.

- 35 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 aceleran los procesos de coalescencia y de sedimentación. Como medios de ayuda para la coalescencia se pueden emplear p.ej. unas placas, unos cuerpos de relleno, unas empaquetaduras de tejidos o unos dispositivos separadores con lechos fibrosos. 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).

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

- 50 Con el fin de separar a 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.

- 55 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 ha descrito por ejemplo en los documentos DE 198 49 922 y DE 198 49 924.

- 60 Si la fase orgánica, junto a los aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β y unas pequeñas cantidades del educto que no se ha convertido químicamente, contiene otros productos secundarios, tales como unas sales de ácidos carboxílicos, 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 (= de nueva aportación) (que no se ha dibujado en las Figuras 1 hasta 4).

Si se emplea un n-pentanal puro como educto, entonces la fase orgánica de productos contiene dos decenales, a saber el cis- y el trans-2-propil-hept-2-enal.

- 5 Si el n-pentanal empleado contiene el 2-metil-butanal y/o el 3-metil-butanal, entonces la fase orgánica de productos puede contener hasta otros ocho aldehídos de C_{10} insaturados en α,β .

La fase orgánica puede ser tratada por destilación. Los compuestos de C_5 separados pueden ser devueltos parcialmente al reactor.

- 10 Los aldehídos de C_{10} insaturados en α,β se pueden utilizar para la preparación de unos ácidos decanoicos (mediante una hidrogenación selectiva y una oxidación) o para la preparación de unos decanoles (mediante una hidrogenación total).

- 15 En el caso de la preparación de unos decanoles, opcionalmente se puede también hidrogenar la mezcla en bruto, y la separación por destilación se puede efectuar después de la hidrogenación.

- 20 Otra opción adicional del presente invento consiste en someter a la mezcla de reacción a una destilación corta después de que haya abandonado el reactor y antes de que se realice la separación de las fases. En este caso, la mezcla de reacción caliente se descomprime en un recipiente. Como material destilado resulta una mezcla que está constituida a base de agua y predominantemente de unos compuestos de C_5 , que se puede desplazar de retorno total o parcialmente hasta el reactor (la separación del material destilado y la devolución de una parte del material destilado orgánico no se han dibujado en las Figuras 3 y 4). Un tal procedimiento se ha descrito, por ejemplo, en el documento DE 199 56 410.

25 **Variantes del procedimiento**

Con ayuda de las Figuras 1 a 4, el presente invento se describe a continuación con más detalle.

- 30 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. La corriente de partida del pentanal (1) se introduce en el reactor tubular (2) con los mezcladores estáticos. La mezcla de reacción (3) que abandona el reactor se separa en el recipiente separador (4) en una fase orgánica (5) que contiene el producto diana, y en una fase de lejía, desde la que se retira una parte (6), y la otra parte (7), en común con la lejía fresca (8), se devuelve al reactor (2) como la corriente (9).

- 35 En la Figura 1, opcionalmente la corriente de partida del pentanal (1) se puede reunir, detrás de la bomba de circulación (P), con la corriente (9) e introducir en el reactor.

- 40 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 corriente de partida del pentanal (1) se introduce en la instalación delante de la bomba de circulación. Mediante la mezcladura intensa de las dos fases, ya en la bomba de circulación tiene lugar una conversión química parcial, de tal manera que se puede acortar el período de tiempo de permanencia en el reactor. Este efecto es especialmente pronunciado en el caso de las bombas centrífugas.

- 45 La variante de procedimiento de acuerdo con la Figura 3 se diferencia de la forma de realización de acuerdo con la Figura 1 en el hecho de que la mezcla de reacción (3) es sometida a una destilación corta antes de la separación de fases en el recipiente (4). La variante del procedimiento de acuerdo con la Figura 4 se diferencia de igual manera de la variante de procedimiento de acuerdo con la Figura 2.

50 **Ejemplos**

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento.

55 Equipo de ensayo / evaluación de los ensayos

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 representa en la Figura 1.

- 60 La fase continua de catalizador 7 y 8 (una lejía de sosa) se conduce en circuito con una bomba centrífuga P. A la fase acuosa de catalizador se le añadió y mezcló el aldehído de C_5 (n-pentanal) o la mezcla de aldehídos de C_5 (n-pentanal y 2-metil-butanal) a través de la conducción 1. La alimentación del aldehído se puede efectuar también delante de la bomba, tal como se representa en la Figura 2. La mezcla de múltiples fases, que se ha obtenido de esta manera, que está constituida sobre la base de la fase acuosa de catalizador y de la fase orgánica del aldehídos, se convirtió químicamente dentro de un reactor tubular 2 que está **hecho a base** de acero inoxidable.

La corriente líquida resultante detrás del reactor (las fases de productos y de catalizador) 3 se condujo a un recipiente de separación de fases 4. En este caso, la fase acuosa de catalizador (la fase inferior) se separó y se aportó de nuevo al circuito a través de la conducción 7. La fase orgánica (la fase superior) que ha pasado a través de un represamiento del recipiente de fases, y que contiene el producto de reacción, puede ser sacada a través de la conducción 5. El agua de reacción formada se puede retirar continuamente a través de la conducción 6. Con el fin de compensar las pérdidas de lejía de sosa que son causadas por medio de una retirada del agua de reacción, a través de la conducción 8 se añade dosificadamente de manera continua una lejía de sosa fresca al 10 % con una bomba regulada en cuanto al valor del pH.

Mediante la adición dosificada de la lejía de sosa fresca se garantizó que el valor del pH de la fase acuosa de catalizador, de $12,70 \pm 0,10$, pudiese ser mantenido constante durante los ensayos.

El calor de reacción se evacuó a través de los intercambiadores de calor (no dibujados en la Figura 1) que estaban situados por fuera del reactor.

Para la realización de una condensación aldólica comparativa de unos aldehídos de C_5 alifáticos, que no es conforme al invento, tal como se representa en el Ejemplo I, en lugar de un reactor tubular cargado con mezcladores estáticos, se utilizó un reactor con sistema de agitación.

Las tablas 1 a 5 adjuntas a los Ejemplos 1 a 5 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 de los productos, asimismo en tantos por ciento en masa del análisis por GC (acrónimo de "Gas Chromatography" = 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" se han recopilado los productos secundarios de la aldolización, tales como unos trímeros y tetrámeros, que han procedido de la reacción aldólica (una reacción por adición y una condensación) de tres o respectivamente cuatro aldehídos de C_5 .

A partir de los datos de sustancias y de las ecuaciones y correlaciones que se han expuesto precedentemente, se calcularon el diámetro de Sauter y la introducción de energía para los ensayos individuales. Estos dos parámetros se representan asimismo en las tablas. Los valores para la densidad y la tensión superficial se pueden deducir de la bibliografía especializada, en el presente caso se sitúan la densidad en aproximadamente 1.000 kg/m^3 y la tensión superficial en aproximadamente $40 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$.

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

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

El 2-propil-heptenal se preparó mediante una condensación del n-pentanal dentro de un reactor con sistema de agitación en forma de una columna de extracción (que tenía un volumen de 2,1 litros) con 10 cámaras de mezcladura, que estaban provistas de unos agitadores de 4 paletas (que tenían un diámetro de 68,1 mm) colocados 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 sacó a partir de un tonel que tenía una capacidad de 100 l (la carga previa del educto) y se bombeó a la corriente circulante de NaOH de una manera continua a través de un delgado capilar situado delante de la conducción de entrada en el reactor. La mezcla, que estaba 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 entre fases, la fase orgánica de productos se separó 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, valor del pH 12,85) 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 98,3 % en masa del n-pentanal, 1,7 % en masa de unos componentes secundarios, entre éstos 0,2 % en masa de unos aldoles de C_{10} y 0,3 % en masa de unos compuestos que hierven a altas temperaturas.

En la Tabla 1 se representan los resultados de la aldolización del n-pentanal a 130°C y a una presión de 4 bares con diferentes números de revoluciones de agitación (unidad: revolución por minuto / rpm). En un funcionamiento continuo, después de un período de tiempo de ensayo de 3 horas en el estado estacionario, se obtuvieron los siguientes resultados:

Condiciones de reacción	I	II	III
Número de revoluciones de agitación (rpm)	500	1.000	2.000
Temperatura (°C)	130	130	130
PV (l del educto/l de la fase de catalizador)	1 por 10	1 por 10	1 por 10
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	9,82	5,05	5,42
2-Propil-heptenal (% en masa)	86,25	92,14	92,25
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	0,08	0	0
Grado de conversión del n-pentanal (%)	90	94,8	94,5
Diámetro de Sauter (mm)	0,13	0,057	0,025
Introducción de energía (W/m³)	3.806	30.675	245.501

- Tabla 1-

- 5 Como se puede deducir a partir de la Tabla 1, para la consecución de unos altos contenidos de 2-propil-heptenal de > 92 % en masa, en el material descargado del producto, son necesarios unos altos números de revoluciones de agitación, mayores que 500 rpm. Mediante unos números de revoluciones de agitación más altos, se mejora evidentemente la mezclado de la fase orgánica dispersa con las fases acuosas. En el caso de unos números de revoluciones de agitación de 1.000 rpm y más altos, no se puede comprobar ninguna influencia del número de revoluciones sobre el grado de conversión del n-pentanal que se puede conseguir. Los diámetros de Sauter, calculados a partir de las correlaciones para el reactor con sistema de agitación, están situados, en dependencia del número de revoluciones de agitación, entre 0,025 y 0,13 mm.

Ejemplo 2

- 15 Este Ejemplo describe el procedimiento conforme al invento para la condensación aldólica del n-pentanal (n-valeraldehído) para dar el 2-propil-heptenal (el producto 1+1) y para la aldolización concomitante del n-pentanal con el 2-metil-butanal para dar el producto cruzado (el producto 1+2) 2-propil-4-metil-hexenal.

- 20 Como reactor se utilizó un tubo DN15 que tenía una longitud de 3 m (un diámetro interno 17,3 mm) con un volumen total de 6,8 l. Aproximadamente un 50 % del volumen total del reactor tubular estaba cargado con unos mezcladores estáticos que tenían un diámetro hidráulico de 2 mm y un volumen relativo de los espacios huecos de 0,80. Los elementos mezcladores se componían de unas láminas estriadas, que formaban unos canales abiertos, que se cruzaban. Los elementos mezcladores individuales, con una distancia de una longitud de mezclado, se dispusieron en el reactor tubular desfasados en 90° entre ellos. Mediante el empleo de los mezcladores estáticos se debieron compensar las heterogeneidades de la mezcla de reacción a través de la sección transversal global del tubo.

- 30 Como educto para los ensayos se empleó una mezcla de aldehídos de C₅, que se componía de 94,4 % en masa del n-pentanal y de 5,0 % en masa del 2-metil-butanal, así como de 0,6 % en masa de unos componentes secundarios, entre éstos 0,1 % en masa de unos compuestos que hervían a altas temperaturas.

- 35 En el caso de un caudal de la corriente circulante de la fase de catalizador (una lejía de sosa acuosa al 2,1 %, valor del pH 12,98) de 80 l/h, poco antes de la entrada en el reactor, que estaba cargado con unos mezcladores estáticos de acuerdo con la Figura 1, se introdujo el educto con un caudal de paso de 2 l/h a tres temperaturas diferentes de 110 °C, 120 °C y 130 °C.

- 40 En las condiciones de reacción que se habían escogido, a lo largo de la longitud del reactor se determinó una pérdida de presión Δp de 0,049 bares. Con los datos de sustancias para el sistema de dos fases de n-pentanal y de una lejía de sosa acuosa al 2 %, mediando inclusión de las ecuaciones arriba expuestas, se calculó un diámetro promedio de las gotas (diámetro de Sauter d_s) de la fase orgánica dispersa de aprox. 0,91 mm.

Los resultados expuestos en la Tabla 2 se consiguieron después de 3 horas en el estado estacionario:

Condiciones de reacción	I	II	III
Temperatura (°C)	110	120	130
PV (l del educto/l de la fase de catalizador)	1 por 40	1 por 40	1 por 40
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	19,22	11,46	6,03
2-Metil-butanal (% en masa)	3,48	2,56	2,79
2-Propil-heptenal (% en masa)	73,21	81,4	86,26
2-Propil-4-metil-hexenal	3,6	3,63	4,09
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	0,01	0	0
Compuestos que hierven a altas temperaturas/resto (% en masa)	0,48	0,95	0,84
Grado de conversión del n-pentanal (%)	79,6	87,8	93,6
Diámetro de Sauter (mm)	0,91	0,91	0,91
Introducción de energía (W/m³)	315	315	315

- Tabla 2 -

Como se puede deducir a partir de la Tabla 2, el contenido del producto valioso 2-propil-heptenal aumenta manifiestamente desde 73,21 hasta 86,26 % en masa con el aumento de la temperatura desde 110 hasta 130 °C. En contraposición con ello, la dependencia de la temperatura del segundo producto valioso 2-propil-4-metil-hexenal (el producto cruzado de la condensación aldólica de n-pentanal y de 2-metil-butanal) resulta manifiestamente más pequeña.

En comparación con los ensayos de aldolización en el reactor con sistema de agitación (véase el Ejemplo 1, columnas II y III de la Tabla 1), en el caso del empleo de unos mezcladores estáticos (véase la columna III de la Tabla 2) se consiguen unos grados de conversión comparables, siendo la introducción de energía más pequeña en un factor de 97 a 780 veces.

Ejemplo 3

Este Ejemplo describe el procedimiento conforme al invento para la condensación aldólica del n-pentanal (n-valeraldehído) para formar el 2-propil-heptenal (el producto 1+1) y la aldolización concomitante del n-pentanal con el 2-metil-butanal para dar el producto cruzado (el producto 1+2), 2-propil-4-metil-hexenal. A diferencia del Ejemplo 2, como reactor no se utilizó un tubo con una longitud de 3 m sino un tubo DN15 con una longitud de 4 m (con un diámetro interno de 17,3 mm) con un volumen total de 9,1 l. También en este Ejemplo, alrededor de un 50 % del volumen total del reactor tubular se cargó con unos mezcladores estáticos que tenían un diámetro hidráulico de 2 mm y un volumen relativo de los espacios huecos de 0,80.

Como educto para los ensayos se empleó una mezcla de aldehídos de C₅, que se componía de 93,7 % en masa del n-pentanal y de 5,2 % en masa del 2-metil-butanal así como de 1,1 % en masa de unos componentes secundarios, entre éstos 0,8 % en masa de unos aldoles de C₁₀ y 0,1 % en masa de unos compuestos que hervían a altas temperaturas. A 130 °C y a una presión de 4 bares, en el caso de un caudal de la corriente circulante mantenido constante de la fase de NaOH (una lejía de sosa acuosa al 2,1 %) de 80 l/h, se hizo variar el caudal de paso del educto entre 2,2 l/h y 8,4 l/h. La adición dosificada de la mezcla de aldehídos de C₅ se efectuó poco antes de la entrada en el reactor cargado con unos mezcladores estáticos de acuerdo con la Figura 1. En el funcionamiento continuo, después de un período de tiempo de ensayo de 4 horas en el estado estacionario se obtuvieron los siguientes resultados:

Condiciones de reacción	I	II	III
Temperatura (°C)	130	130	130
Educto aldehídos de C ₅ (l/h)	2,2	4,1	8,4
PV (l del educto/l de la fase de catalizador)	1 por 36	1 por 19,5	1 por 9,5
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	3,72	5,04	11,09
2-Metil-butanal (% en masa)	2,67	2,29	2,3
2-Propil-heptenal (% en masa)	88,51	87,59	81,2
2-Propil-4-metil-hexenal	4,6	3,8	3,55
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	0	0,18	0,87
Compuestos que hierven a altas temperaturas/resto (% en masa)	0,5	0,77	0,98
Grado de conversión del n-pentanal (%)	96	94,6	87,2
Diámetro de Sauter (mm)	0,91	0,89	0,85
Introducción de energía (W/m³)	318	315	395

- Tabla 3 -

- 5 El aumento del volumen de reacción mediante una prolongación del reactor tubular en un metro, con el mismo grado de carga del reactor, en comparación con el Ejemplo 2, condujo a unos períodos de tiempo de permanencia más largos y a un aumento de la pérdida de presión desde 0,049 hasta 0,066 bares.
- 10 Mediante el más largo período de tiempo de permanencia del reactor tubular prolongado se pudo aumentar el grado de conversión del n-pentanal, en el caso de un caudal de paso del educto de aprox. 2 l/h, desde 93,6 % (véase la Tabla 2, columna III) hasta 96 % (véase la Tabla 3, columna I).
- 15 Como se puede ver en la Tabla 3, columna II, se alcanzaron unos grados de conversión de > 94 %, también en el caso de un caudal de paso aumentado del educto de 4,1 l/h. Los presentes resultados muestran que los grados de conversión del n-pentanal que se podían conseguir son influenciados menos por la relación de fases escogida, sino manifiestamente más por el escogido período de tiempo de permanencia de la fase orgánica en el reactor. En el caso de un caudal de paso del educto de 8,4 l/h, el período de tiempo de permanencia es demasiado corto como para conseguir un grado de conversión del n-pentanol más alto que de 87,2 %.
- 20 Ejemplo 4
- 25 Este Ejemplo describe el procedimiento conforme al invento para la condensación aldólica del n-pentanal (n-valeraldehído) para dar el 2-propil-heptenal (el producto 1+1) y la aldolización concomitante del n-pentanal con el 2-metil-butanal para dar el producto cruzado (el producto 1+2), 2-propil-4-metil-hexenal. A diferencia del Ejemplo 3, el volumen total del reactor tubular (un tubo Rohr DN15 (diámetro interno 17,3 mm) con un volumen del reactor de 9,1 l se cargó completamente con unos mezcladores estáticos que tenían un diámetro hidráulico de 2 mm y un volumen relativo de los espacios huecos de 0,80.
- 30 Como educto se empleó una mezcla de aldehídos de C₅, que se componía de 94,4 % en masa del n-pentanal y de 5,0 % en masa del 2-metil-butanal, así como de 0,6 % en masa de unos componentes secundarios, entre éstos 0,2 % en masa de unos aldoles de C₁₀ y 0,1 % en masa de unos compuestos que hervían a altas temperaturas. La composición del educto era comparable a la composición de la mezcla de aldehídos de C₅ que se había utilizado en el Ejemplo 3.
- 35 A 130 °C y a una presión de 4 bares, en el caso de un caudal de la corriente circulante mantenido constante de la fase de NaOH (una lejía de sosa acuosa al 2,1 %) de 80 l/h, antes de la entrada en el reactor, se añadieron dosificadamente 4,1 l/h del educto a la corriente circulante del catalizador de acuerdo con la Figura 1.
- 40 En el funcionamiento continuo, después de un período de tiempo de ensayo de 4 horas en el estado estacionario, se obtuvieron los siguientes resultados, que se representan en la Tabla 4, columna I. En la columna II, se han expuesto como comparación los resultados del ensayo procedentes del Ejemplo 3 dentro de un reactor tubular, cuyo volumen total se ocupó en un 50 % con unos mezcladores estáticos.

Condiciones de reacción	I	II
Proporción volumétrica de los mezcladores estáticos (%)	100	50
Temperatura (°C)	130	130
Educto, aldehídos de C ₅ (l/h)	4,1	4,1
PV (l de educto/l de fase de catalizador)	1 por 19,5	1 por 19,5
Composición de los productos		
n-Pentanal (% en masa)	6,87	5,04
2-Metil-butanal (% en masa)	2,32	2,29
2-Propil-heptenal (% en masa)	86,72	87,59
2-Propil-4-metil-hexenal	3,35	3,8
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	0,05	0,18
Compuestos que hierven a altas temperaturas/resto (% en masa)	0,68	0,77
Grado de conversión del n-pentanal (%)	92,7	94,6
Diámetro de Sauter (mm)	0,89	0,89
Introducción de energía (W/m³)	339	339

- Tabla 4 -

- 5 Una ocupación total del reactor tubular con mezcladores estáticos, tal como se representa en la Tabla 4 en la columna I, en comparación con una carga de 50 %, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento (Tabla, columna 3), no condujo a ningún aumento sino a un retroceso del grado de conversión del n-pentanal.

Ejemplo 5

- 10 Este Ejemplo describe el procedimiento conforme al invento para la condensación aldólica del n-pentanal (n-valeraldehído) para dar el 2-propil-heptenal (el producto 1+1) y la aldolización concomitante del n-pentanal con el 2-metil-butanal para dar el producto cruzado (el producto 1+2), 2-propil-4-metil-hexenal. Como reactor, tal como en el Ejemplo 3, se utilizó un tubo DN15 con una longitud de 4 m (diámetro interno 17,3 mm) y con un volumen total de 9,1 l. Aprox. un 50 % del volumen total del reactor tubular estaba cargado con mezcladores estáticos. A diferencia del Ejemplo 3, el educto, una mezcla de aldehídos de C₅, no fue alimentado a la corriente circulante de NaOH delante del reactor, sino delante de la bomba de circulación de acuerdo con la Figura 2.

- 20 Como educto se empleó una mezcla de aldehídos de C₅, que se componía de 94,4 % en masa del n-pentanal y de 5,0 % en masa del 2-metil-butanal así como de 0,6 % en masa de unos componentes secundarios, entre éstos 0,2 % en masa de unos aldoles de C₁₀ y 0,1 % en masa de unos compuestos que hervían a altas temperaturas. La composición del educto era comparable a la composición de la mezcla de aldehídos de C₅ que se había utilizado en el Ejemplo 3. A 130 °C y a una presión de 4 bares, en el caso de unos caudales de la corriente circulante de la fase acuosa de NaOH (una lejía de sosa acuosa aprox. al 2 %) de 80 l/h y de 40 l/h, delante de la bomba de circulación se añadieron dosificadamente 4,1 l/h del educto a la corriente circulante de catalizador.

- 30 Mediante una disminución del caudal de la corriente circulante desde 80 hasta 40 l/h se modifican la hidrodinámica de la circulación y el diámetro promedio de gotas (el diámetro de Sauter) de la fase dispersa. El diámetro de Sauter, calculado sobre la base de las correlaciones precedentemente mencionadas, aumenta desde 0,91 mm hasta 1,54 mm.

- 35 En el funcionamiento continuo, después de un período de tiempo de ensayo de 4 horas, en el estado estacionario se obtuvieron en el caso de este modo de funcionamiento los siguientes resultados, que se representan en la Tabla 5 en las columnas I y II. En la columna III se representan como comparación los resultados del ensayo del Ejemplo 3 con un adición dosificada del educto delante del reactor.

Condiciones de reacción	I	II	III
Lugar de la adición dosificada del educto	delante de la bomba	delante de la bomba	delante del reactor
Temperatura (°C)	130	130	130
Caudal de corriente circulante de NaOH (l/h)	40	80	80
Educto, aldehídos de C ₅ (l/h)	4,1	4,1	4,1
PV (l del educto/l de fase de catalizador)	1 por 9,7	1 por 19,5	1 por 19,5
Composición de los productos			
n-Pentanal (% en masa)	4,53	4,77	5,04
2-Metil-butanal (% en masa)	2,33	2,31	2,29
2-Propil-heptenal (% en masa)	88,1	88,14	87,59
2-Propil-4-metil-hexenal	3,91	3,84	3,8
Aldoles de C ₁₀ (% en masa)	0,11	0,17	0,18
Compuestos que hierven a altas temperaturas/resto (% en masa)	1,01	0,78	0,77
Grado de conversión del n-pentanal (%)	95,2	94,9	94,6
Diámetro de Sauter (mm)	1,54	0,91	0,91

- Tabla 5 -

5 La adición dosificada del educto de acuerdo con la Figura 2 condujo, tal como se representa en la Tabla 5, a un mejoramiento de los grados de conversión. De acuerdo con el presente procedimiento conforme al invento, en el caso de la condensación aldólica de unos aldehídos de C₅ para dar unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β se pueden emplear ambas variantes expuestas de la adición dosificada del educto.

10 Ejemplo 6: Separación de las fases del producto de la aldolización de aldehídos de C5

Este Ejemplo describe la preferida separación de fases del material descargado de la reacción de la condensación aldólica del n-pentanal para dar el 2-propil-heptenal y de la aldolización concomitante del n-pentanal con el 2-metil-butanal para dar el 2-propil-4-metil-hexenal a unas temperaturas situadas entre 70 y 120 °C.

15 Para la realización de los ensayos destinados a la separación de fases, antes de entrar en los ensayos de aldolización en curso, la fase acuosa y la fase orgánica de productos valiosos se sacaron detrás del reactor. Para los ensayos destinados a la separación de fases se utilizó un reactor de vidrio de doble envoltura calentado, con una capacidad de 2 l, que estaba provisto de un mecanismo agitador. La temperatura de la separación de fases se reguló entre 40 y 110 °C por medio de un termostato. En primera lugar, con una relación de las fases (de la fase orgánica a la fase de H₂O) de 1 por 10, las dos fases se transfirieron al reactor, y se ajustó la presión a 3,5 bares, es decir al mismo valor que en la instalación de aldolización. Después de que las dos fases hubieron sido llevadas a la temperatura del ensayo mediando una lenta agitación, se puso en marcha el agitador durante 2 minutos a 500 revoluciones por minuto (rpm). Mediante la agitación intensa se aseguró que las dos fases fuesen bien mezcladas una con otra. Después de haber transcurrido 3 minutos, se paró el agitador y se determinó el período de tiempo para la separación de fases.

Por un lado, se determinó el período de tiempo de separación, que requerían las dos fases para poder separarse una de otra completamente con una interfase manifiestamente visible. Por otro lado, se determinó el período de tiempo, que necesitaban las fases para ser otra vez transparentes. Una fase transparente de productos valiosos excluye ampliamente la presencia de gotas de agua dispersas, finamente divididas, en la fase orgánica. En el caso de cada ajuste de la temperatura, el ensayo de separación se llevó a cabo cinco veces y se estableció el valor medio de los resultados obtenidos. Las fases orgánicas sacadas se analizaron después de los ensayos de separación con una GC y se analizaron por vía química en húmedo.

35 Con los métodos de análisis por vía química en húmedo se determinaron los contenidos de agua (según Karl-Fischer) así como los contenidos de sales de sodio (por valoración) en las fases orgánicas.

40 En las fases acuosas, junto a los contenidos de NaOH y de sales de Na, se determinó adicionalmente el contenido total de C.

45 La fase orgánica utilizada para los ensayos de separación contenía, después del análisis, aprox. 0,79 % en masa de agua disuelta homogéneamente, y no contenía trazas de lejía de sosa. La fase acuosa de NaOH contenía, junto a 2,02 % en masa de NaOH, aprox. 0,30 % en masa de una sal de Na y 1,1 % en masa de carbono total. Los resultados de las investigaciones para la separación de fases se han recopilado en la Tabla 6.

<u>Separación de fases</u>				
Temperatura (°C)	50	70	90	110
Período de tiempo para la separación de fases (s)	37	25	21	17
Período de tiempo para el aclaramiento de las fases (min)	25	11	8	4
<u>Análisis / fase orgánica</u>				
Contenido de NaOH (% en masa)	0	0	0	0
Agua (% en masa)	1,02	0,95	0,93	1,27
<u>Análisis / fase acuosa</u>				
Contenido de NaOH (% en masa)	2,01	2,03	2,06	2,02
Contenido de sales de Na (% en masa)	0,33	0,34	0,31	0,34
Contenido total de C (% en masa)	1,1	1,1	1,1	1,1

- Tabla 6 -

5 En el caso de la sal de Na en la Tabla 6 se trata predominantemente del pentonato de sodio.

10 Con el aumento de la temperatura de la separación de fases en el intervalo de 50 a 110 °C se mejora la separación de la fase orgánica con respecto de la fase acuosa. Esto es válido tanto para la separación de fases propiamente dicha (formación de la interfase), como también para el aclaramiento de la fase orgánica (una fase transparente sin ningún enturbiamiento).

15 El período de tiempo para la formación de las interfases es relativamente corto; él se sitúa, con 17 hasta 37 segundos, en la región de los segundos. El aclaramiento de las fases transcurre de modo manifiestamente más lento, en cuyo caso se retiran, entre otras, las restantes gotas de agua heterogéneas.

Como se puede deducir de la Tabla 6, el período de tiempo para el aclaramiento de las fases se pudo acortar manifiestamente mediante un aumento de la temperatura desde 50 hasta 70 °C y más alta.

20 En resumidas cuentas, una forma especialmente preferida de realización del invento se puede indicar como sigue:

Un procedimiento continuo para la preparación de aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β a partir de unos aldehídos de C₅ alifáticos, que está constituido por las siguientes etapas:

25 a) Una condensación aldólica de unos aldehídos de C₅ alifáticos para dar unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β en presencia de una base acuosa dentro de un reactor tubular, que contiene por lo menos un módulo mezclador, que dispersa al educto o a la mezcla del educto y de los productos en forma de unas gotas con un diámetro promedio de Sauter situado en el intervalo de 0,2 a 1,54 mm en la lejíja de proceso,

30 b) una separación de fases del material descargado desde el reactor procedente de la etapa a) en una fase acuosa de catalizador y una fase orgánica de productos,

c) una separación de la fase orgánica procedente de la etapa b) en unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β , unos aldehídos de C₅ alifáticos y unos productos secundarios,

35 d) una devolución al reactor de una parte de la fase acuosa procedente de la etapa b) después de una complementación con una lejía fresca y de una retirada parcial del agua de reacción, conteniendo la lejía de proceso acuosa, en el caso de un valor del pH situado en el intervalo de 12,5 a 13,5, el hidróxido de sodio y unas sales de sodio de ácidos carboxílicos, y

40 e) una separación de la fase orgánica de productos procedente de la etapa b) con respecto de la fase acuosa de catalizador a unas temperaturas situadas entre 70 y 120 °C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β a partir de unos aldehídos de C₅ alifáticos, que comprende las siguientes etapas:
 - a) Una condensación aldólica de unos aldehídos de C₅ alifáticos para dar unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β en presencia de una base acuosa dentro de un reactor tubular;
 - b) Una separación de fases del material descargado desde el reactor en una fase acuosa de catalizador y una fase orgánica de productos;
 - c) Una separación de la fase orgánica de productos en unos aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β , unos aldehídos de C₅ alifáticos y unos productos secundarios;
 - d) Una retirada de una parte de la fase acuosa de catalizador para la eliminación del agua de reacción y una complementación con una lejía fresca, y una subsiguiente devolución al reactor; caracterizado por que los aldehídos de C₅ alifáticos y/o los aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β son dispersados en forma de gotas en la fase acuosa, estando situado el diámetro promedio de Sauter de las gotas entre 0,2 mm y 1,54 mm.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el valor del pH de la base acuosa se sitúa en el intervalo de 12,5 a 13,5, y porque la base acuosa contiene hidróxido de sodio así como unas sales de sodio de ácidos carboxílicos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la separación de fases del material descargado desde el reactor tubular en la fase acuosa de catalizador y la fase orgánica de productos se efectúa a unas temperaturas situadas entre 70 °C y 120 °C.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado por que la temperatura de reacción en el reactor tubular está situada en el intervalo de 120 °C a 140 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que la relación de la masa de la base acuosa a la masa de los aldehídos de C₅ alifáticos junto a la entrada en el reactor tubular está situada en el intervalo de 5 a 20.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que la velocidad promedio en el tubo vacío de la mezcla que está constituida a base de la base acuosa y de unos aldehídos de C₅ alifáticos está situada en el intervalo de 0,5 a 4 m/s, en particular en el intervalo de 1 a 2,5 m/s.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que el período de tiempo promedio de permanencia de la mezcla de partida en el reactor tubular es de 40 a 360 segundos, en particular de 60 a 180 segundos.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que se emplea una mezcla de aldehídos de C₅ con un contenido del n-pentanal de por lo menos 90 % en masa.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que el dispersamiento de los aldehídos de C₅ alifáticos y/o de los aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β en la base acuosa se efectúa dentro del reactor tubular.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el dispersamiento de los aldehídos de C₅ alifáticos y/o de los aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β en la base acuosa dentro del reactor tubular se efectúa con ayuda de por lo menos un módulo de mezcladura incorporado en el reactor tubular.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el dispersamiento de los aldehídos de C₅ alifáticos y/o de los aldehídos de C₁₀ insaturados en α,β en la base acuosa dentro del reactor tubular se efectúa con ayuda de por lo menos dos módulos de mezcladura incorporados en el reactor tubular.
12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 10 hasta 11, caracterizado por que la proporción del volumen del o respectivamente de los módulos de mezcladura, referida al volumen total del reactor, es de 20 a 80 %.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 hasta 12, caracterizado por que la distancia entre dos módulos de mezcladura contiguos es de 0,2 a 5 veces la longitud de los módulos de mezcladura.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 hasta 13, caracterizado por que la distancia entre dos módulos de mezcladura contiguos disminuye en la dirección de fluencia.
- 5 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado por que el factor de carga está situado en el intervalo de 0,2 a 0,8.

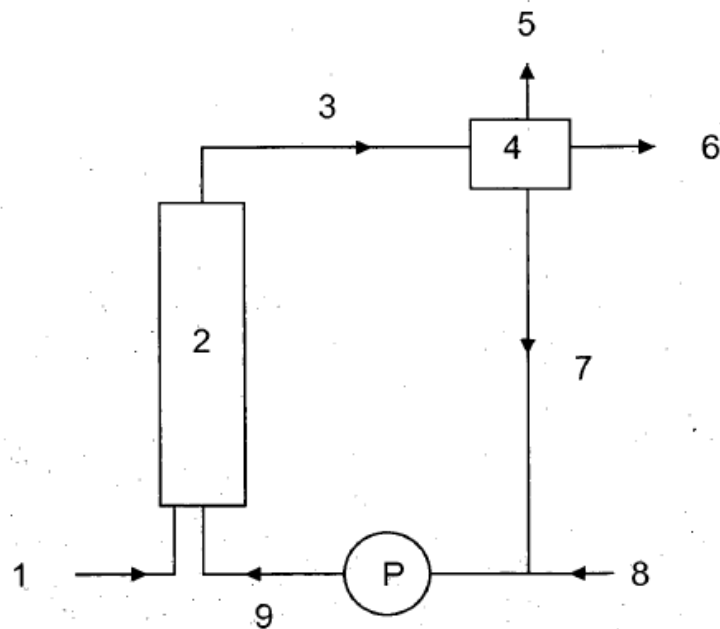


Fig. 1

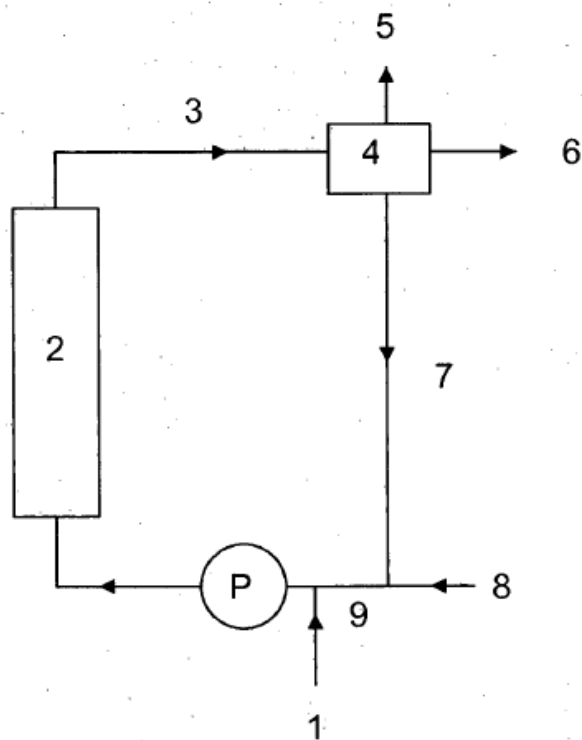


Fig. 2

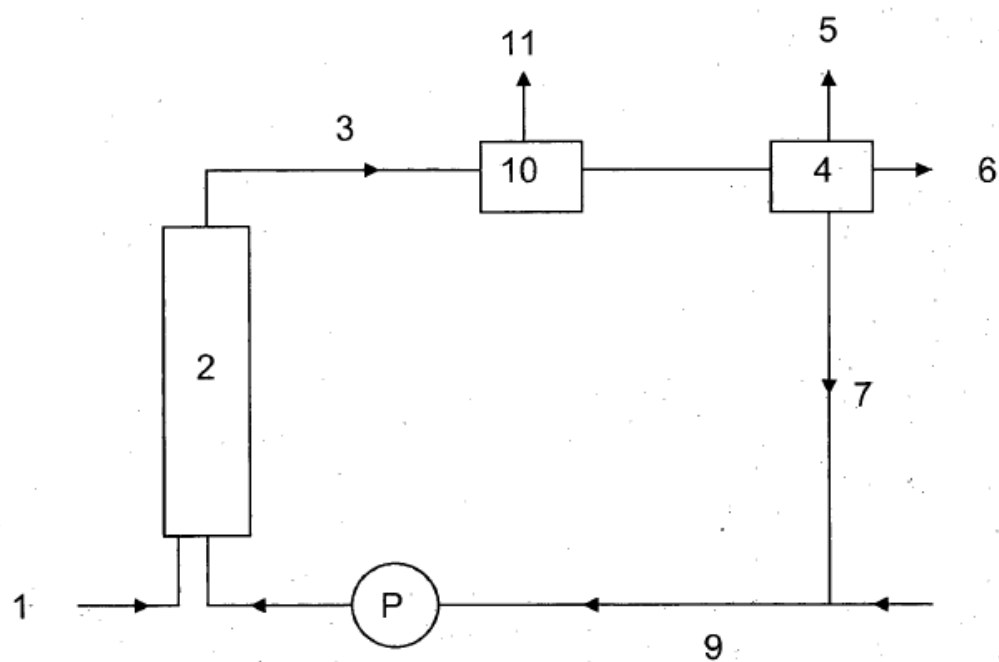


Fig. 3

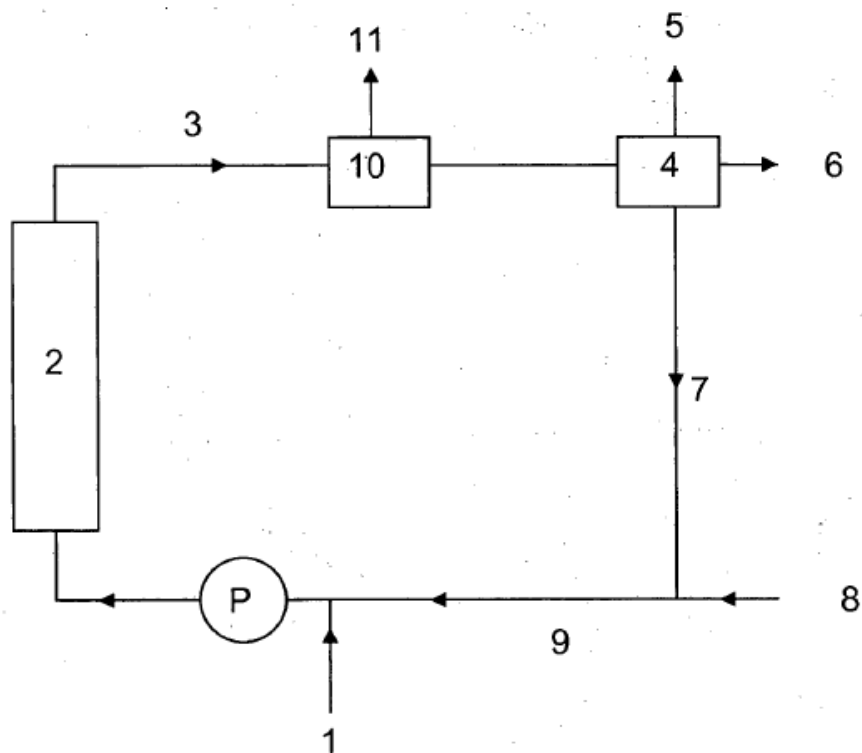


Fig. 4