

.13 ABR



PATENTE DE INVENCION

=====
Cas. 165.=
=====

1925 02

192502

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento y aparato para la producción continua
"de aldol".

=====

SOLICITANTES: LES USINES DE MELLE,
domiciliados en Saint-Léger-les-Melle,
Deux-Sèvres, Francia.

=====

La eliminación de las calorías desprendidas rápidamente y en abundancia en el curso de las reacciones de aldolización y el rechazo de las reacciones secundarias que den nacimiento a sub-productos resinosos, son uno de los

5. problemas más difíciles de resolver en la industria química.

La producción del acetaldeol en continuo ha suplantado la producción por cargas sucesivas y, para efectuarlo, se ha constituido especialmente un circuito que atraviesa un aparato de enfriamiento y que se hace recorrer a gran velocidad por

10. una mezcla de acetaldehído y de aldol alimentado, de una



- manera continúa, con acetaldehído y en solución acuosa de agente de condensación, retirándose líquido de esta mezcla en proporción a la alimentación para ser dirigido a una zona de enfriamiento donde la condensación prosigue antes de ser interrumpida por la adición de ácido. Tal procedimiento se describe en la patente española nº 180.800 de 10 de mayo de 1943, de la misma sociedad solicitante.
15. En la ejecución de tales procedimientos, es costumbre mantener la mezcla en circulación a una temperatura relativamente baja mediante el intercambio térmico indirecto con un fluido constructor de calorías, lo cual necesita frecuentemente el empleo de una máquina frigorífica, pues el fluido auxiliar que es a la vez el más económico y cuyo calor específico es de los más elevados, es decir el agua, no es siempre, o por lo menos en todas las estaciones, de una temperatura lo suficientemente baja. En un procedimiento anterior, especialmente con el fin de poder utilizar agua como agente de enfriamiento, se ha propuesto mantener la mezcla en circulación a una temperatura relativamente elevada, consintiendo en el circuito una cuota bastante baja de transformación en aldol y haciendo reinar una presión suficiente para impedir la ebullición de la mezcla. De cualquier manera, las temperaturas preconizadas han sido siempre inferiores a 40º.
20. Además, de una manera general, el circuito siempre ha sido considerado como siendo esencialmente la sede de la reacción, es decir, como la parte del aparato en la cual la transformación del aldehído en aldol bajo la acción del reactivo de condensación agregado inicialmente se efectúa enteramente o casi enteramente. También se ha dado
- 25.
- 30.
- 35.
- 40.



1925 02

a este circuito un volumen que excede notablemente el de la canalización enfriada que ~~vé~~ de este circuito al puesto de neutralización, canalización en la cual se efectúa un simple complemento de aldolización; como máximo se ha

45. podido aumentar el volumen de esta canalización cuando, manteniéndola a una temperatura inferior a la del circuito, se agregaba un suplemento de reactivo de condensación a la entrada de la mencionada canalización.

Un inconveniente de estos procedimientos es que la

50. duración de producción de aldol permanece relativamente grande (del orden de 20 minutos a 2 horas), que el aparejo ocupa mucho lugar y que, en muchos casos, no se puede utilizar eficazmente, para el enfriamiento en cualquier estación, el agua corriente de la cual se puede disponer

55. La presente invención comprende mejoras destinadas a separar estos inconvenientes y sujeciones. Permite especialmente beneficiar la rapidez con la cual se efectúa la condensación a temperaturas elevadas y, de esta manera, ejecutar una parte importante de la aldolización en un

60. tiempo muy reducido y en una fracción muy corta del recorrido de la mezcla de reacción, o sea en un espacio reducido, sin que se tenga que temer la formación de sub-productos de condensación pesados.

Una de las mejoras objeto de la presente invención

65. reside en una manera particular de efectuar una aldolización en dos fases a una temperatura menor en la segunda fase que en la primera,

De acuerdo con esta mejora, se mantiene una mezcla líquida de acetaldehído, de aldol y de reactivo de aldoliza-

70. ción primeramente elevada y bajo una presión que impide la



- ebullición a esta temperatura, durante un breve lapso que no exceda un minuto, manteniendo siempre esta temperatura sensiblemente constante, y seguidamente a una temperatura menor durante un lapso mayor que el primero de manera de
75. dejar proseguir la reacción de aldolización.
- Gracias a esta mejora, se adquiere una cuota de transformación importante de acetaldehído en aldol desde la primera fase ^{que} sin/una resinificación tenga tiempo de producirse, y en total, la duración de la aldolización es muy inferior
80. a la que exigen los procedimientos anteriores; se puede en efecto, hacerla inferior a 6 minutos.
- Las temperaturas más favorables para la ejecución de la primera fase se clasifica por encima de 40°, especialmente alrededor de los 45°; en la segunda fase, se opera
85. a temperaturas netamente inferiores pero que no son obligatoriamente muy bajas; pueden ser muy bien, por ejemplo, del orden de 35°, gracias a lo cual se puede, tanto en la primera fase como en la segunda, utilizar agua corriente como medio de captación de las calorías desprendidas.
90. Para la puesta en obra de la invención bajo la forma de un procedimiento continuo, conviene poder evacuar muy rápidamente el calor desprendido masivamente durante el breve tiempo de pasaje de la mezcla en la zona inicial de tratamiento a alta temperatura. A este efecto, se deja
95. pasar la mezcla a través de esta zona, de tal manera que ofrece, con relación a su volumen, una superficie de intercambio térmico lo más grande posible y se remueva lo más pronto posible el fluido substraedor de calorías con el cual se coloca esta mezcla en estado de intercambio térmico.
100. En el modo de ejecución adoptado de preferencia,



- se constituye un volante de mezcla al cual se hace describir rápidamente un circuito sin cambio de sección apreciable, ventajosamente, en un simple tubo estrecho de sección uniforme, se alimenta esta mezcla en continuo con aldehído y reactivo de aldolización al mismo tiempo que se procede a retirar una parte correspondiente a la alimentación y se establece un intercambio térmico indirecto entre la mezcla que recorre el circuito y un fluido substraedor de calorías, de preferencia agua, siendo la velocidad de circulación de mezcla y la velocidad de pasaje del fluido proporcionales entre sí y con relación a la velocidad de alimentación de tal manera que la temperatura de la mezcla en circulación se mantiene sensiblemente constante al valor elegido, por encima de 40° , y que el tiempo de descripción del circuito no excede de un minuto.
- 105.
- 110.
- 115.

Es conveniente notar, a este respecto, que hasta allí, los circuitos constituidos para la mezcla de aldehído, de aldol y de reactivo de condensación comportaban casi siempre porciones de secciones diferentes que determinaban variaciones de velocidad lineal de la mezcla en circulación y que eran un obstáculo para la obtención práctica de grandes velocidades.

120.

Con el fluido substraedor de calorías, se puede constituir un volante al cual se hace describir un circuito a gran velocidad y que, es provisionado de una manera continua de fluido fresco al mismo tiempo que soporta una substracción de fluido caliente.

125.

Para la creación de la presión requerida, se puede apelar a cualquier medio conveniente de la técnica anterior. Sin embargo, es particularmente ventajoso crear esta presión

130.



por lo menos en parte, por via hidrostática y, a este efecto, imponer un trayecto ascendente a la porción de mezcla que, en la segunda fase de aldolización, se mantiene a una temperatura menor. Por el hecho de que el tiempo de exposición a esta temperatura debe ser relativamente grande, o sea que el trayecto debe ser relativamente largo y que la densidad de la mezcla aumenta con la cuota de aldolización, se dispone generalmente de mayor longitud de canalización de ^{la} que fuera necesaria para crear la presión hidrostática deseada y se puede dar a esta canalización una forma sinuosa.

Para mayor facilidad en la obtención de velocidades de paso elevadas sin contra-presión apreciable y para la actividad del intercambio térmico, es preferible constituir la canalización de transporte de la mezcla que es la sede de la prosecución de la aldolización bajo la forma general de un tubo que tenga sensiblemente la misma sección interior que el tubo del circuito, la camisa siendo recorrida a una velocidad convenientemente regulada por un fluido substraedor de calorías, de preferencia agua; aquí aún, hay interes en constituir un circuito para este fluido como se ha descrito más arriba. La longitud de este tubo con camisa excede entonces con mucho la del tubo que constituye el circuito mientras que la desigualdad de longitud de las dos partes del aparato era generalmente inversa en los aparatos que sirven para la puesta en obra de las técnicas anteriores.

El procedimiento objeto de la presente invención ofrece las ventajas siguientes:

1.- En razón de la temperatura elevada adoptada para la aldolización y de los débiles tiempos de contacto que resultan de ello, el volumen del dispositivo de aldolización

1925 02

13 ABR



es reducido en proporciones considerables con relación a los volúmenes adoptados para la puesta en obra de los procedimientos anteriores.

165. Es así que, para un aparato capaz de producir 10 toneladas de aldol por día, el volumen del circuito (primera fase) no es más que de 8 a 15 litros y el de la canalización en la cual se cumple la segunda fase de 80 a 100 litros, de donde ^{resulta} una disminución considerable de las construcciones.

170. 2.- Se puede utilizar, tanto en la primera fase como en la segunda, agua de la cual dispone la fábrica para enfriar la mezcla de reacción, lo cual permite suprimir el empleo de máquinas frigoríficas que eran necesarias en los procedimientos anteriores que trabajaban a temperaturas más bajas, obteniéndose una economía de varios millones.

175. El aparejo puede tener la forma que se ha indicado de una manera esquemática en el dibujo adjunto,

180. Un tubo 1 de sección sensiblemente uniforme sale de una bomba P_1 y vuelve a la misma describiendo una curva de débil altura; en este tubo desembocan un tubo 2 de llegada de etanal y un tubo 3 de llegada de reactivo de aldolización; es en este circuito constituido por el tubo 1 y la bomba P_1 en el que se efectúa la primera fase de la aldolización.

185. Del tubo 1 parte un tubo 4 que se eleva hasta un recipiente 5 provisto de una trompeta, de un tubo 6 de introducción de ácido y de un tubo 7 de salida de aldol bruto.

190. En la casi totalidad de su longitud, el tubo 1 está envuelto por una camisa de enfriamiento 8 que forma parte de un circuito que comprende además unos tubos 9 y 10 y una bomba de circulación P_2 intercalada entre estos tubos;



1925 02

en el tubo 10 desembocan un tubo 11 para la introducción de líquido frío y un tubo 12 para la salida de líquido caliente,

- Lo mismo que el tubo 1, el tubo 4 está envuelto en casi toda su longitud por una camisa de enfriamiento; en el
195. ejemplo elegido, se ha supuesto que el tubo 4 estaba dispuesto en zig-zag y que la camisa se componía de trozos 13, afectados cada uno a una rama del tubo 4; estos trozos comunican progresivamente mediante enlaces 14 y la camisa forma parte de un circuito que comprende además unos tubos 15, 16 que
200. unen la mencionada camisa con una bomba P_3 ; el tubo 15 desemboca un tubo 17 de admisión de líquido substraedor de calorías y un tubo de salida de fluido caliente.

- Unos termómetros t_1 , t_2 , t_3 son colocados respectivamente en el circuito formado por el tubo 1, a la entrada
205. del tubo 4 y a la salida de este mismo tubo 4. Se disponen también termómetros T_1 y T_2 en cada uno de los circuitos de líquido substraedor de calorías y unos termómetros T_3 y T_4 en los tubos 11 y 17 de admisión de líquido de enfriamiento.

- El ejemplo siguiente, no limitativo, hará comprender
210. bien como puede ser puesto a la obra el procedimiento mediante el aparato representado esquemáticamente en el dibujo adjunto.

- La primera capacidad de reacción C_1 (constituida por los espacios interiores del tubo 1 y de la bomba P_1) tiene
215. un volumen total de 9 litros, el líquido en reacción es puesto en circulación por medio de la bomba P_1 que suministra 25 m^3 por hora y agua de enfriamiento por medio de la bomba P_2 que suministra 30 m^3 por hora. Se alimenta con etanal por medio del tubo 2 a razón de 800 litros, o sean 625
220. kilos por hora, y con agua sódica a razón de 200 litros por

13 ABR.



- 9 -

1925 02

hora conteniendo 1300 gramos de sosa, o sean 2,1 g/kg de etanal por el tubo 3.

La temperatura (termómetro t_1) de la mezcla que describe el circuito es mantenida a 45° .

225. La temperatura (termómetro T_1) del agua que circula en la camisa 8 es de 38° ; se absorben las calorías de reacción introduciendo agua de enfriamiento por medio del tubo 11, siendo evacuado el exceso de agua caliente por intermedio del tubo 12. La segunda capacidad de reacción

230. C_2 (tubo 4) tiene un volumen de 65 litros, es alimentada por la mezcla aldólica que rebasa de la primera capacidad C_1 .

La temperatura (termómetro t_3) de la mezcla a la salida es mantenida a 35°. Se hace circular agua por la camisa 13 mediante la bomba P_3 a razón de 30 m³ por hora, siendo la temperatura marcada por el termómetro T_2 mantenida igual a 29° , y se absorben las calorías por introducción de agua por el tubo 17, saliendo el agua caliente por el tubo 18.

235. La densidad del líquido en el circuito es de 0,950 a 40° y el contenido en aldol de 22%, lo que corresponde a una conversión de 29%. Es necesario que la presión sea por lo menos igual a 1 kilo para evitar la ebullición del producto de reacción. El tiempo de contacto, en esta primera capacidad, es de 37 segundos.

240. La densidad del líquido a la salida de la segunda capacidad C_2 es de 1015 a 35° y la proporción de aldol de 38%, lo que corresponde a una conversión de 50%.

245. El tiempo de contacto, en la segunda capacidad C_2 es de 4 minutos 40 segundos. A la salida de esta segunda capacidad, se hace una adición de ácido por medio del tubo 6 para detener las reacciones de condensación, de manera que se

250.

1925 02

13 AB



vuelve a traer el pH del medio ambiente entre 7 y 7,5. El aldol bruto sale por el tubo 7.

Análisis del aldol por crotonización:

Sobre 1 Kg. de aldol bruto correspondiente a 756 g.

255. de etanal, se ha obtenido por crotonización bajo presión en presencia de ácido.

Etanal no transformado	378 g	conversión 50%
Crotonaldehído puro	295 g	correspondiente a

370 de etanal.

260. El rendimiento es entonces de 98% ; se ha formado una pequeña cantidad de productos secundarios provenientes de polialdoles.

Se puede, sin salir del cuadro de la presente invención , aportar al aparato tal como se ha descrito,

265. ciertas modificaciones. En particular, se puede reemplazar el tubo único 1 o 4 , o cada uno de ellos por un haz de tubos en paralelo.

N O T A

270. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente francesa

275. nº 572.818, presentada en 23 de mayo de 1949, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: " Procedimiento

280. y aparato para la producción continua de aldol"; caracterizándose por lo siguiente:

13 ABR



- 11 -

1925 02

285. 1º.= Procedimiento continuo de producción de aldol en dos fases a partir de acetaldehído en presencia de reactivo de aldolización y a una temperatura más elevada en la primera fase que en la segunda, procedimiento caracterizado por el hecho de que se mantiene una mezcla líquida de acetaldehído, de aldol y de reactivo de aldolización primeramente a una temperatura elevada y bajo una presión que impide la ebullición a esta temperatura, durante un breve lapso de tiempo que no exceda de 1 minuto, manteniendo siempre esta temperatura sensiblemente constante y seguidamente a una temperatura menor durante un lapso mayor que el primero, de manera que pueda seguir la reacción de aldolización.

295. 2º.= Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa la aldolización durante una tiempo total que no exceda de 6 minutos, después de lo cual se neutraliza el reactivo de condensación por adición de ácido.

300. 3º.= Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado por el hecho de que se ejecuta la primera fase a una temperatura superior a 40º particularmente en los alrededores de los 45º.

305. 4º.= Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que, para la ejecución de la primera fase, se constituye un volante de mezcla de acetaldehído, de aldol y de reactivo de aldolización, al cual se hace describir muy rápidamente un circuito sin cambio de sección apreciable, se alimenta esta mezcla en continuo con aldehído y reactivo de aldolización al mismo tiempo que se procede a una substracción correspondiente a la alimentación y se establece un

310.



- intercambio térmico indirecto entre la mezcla que recorre el circuito y un fluido substraedor de calorías, de preferencia agua, siendo la velocidad de circulación de la mezcla y la
315. velocidad de paso del fluido proporcionales entre sí y con relación a la velocidad de alimentación, de tal manera que la temperatura de la mezcla en circulación se mantiene sensiblemente constante al valor elegido, por encima de 40°, y que el tiempo de descripción del circuito no excede de
320. 1 minuto.
- 5°. = Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que se constituye, con el fluido substraedor de calorías, un volante al cual se hace describir un circuito a gran velocidad y que, de una
325. manera continua es aprovisionado con fluido fresco al mismo tiempo que soporta un retiro de fluido caliente.
- 6°. = Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa el mantenimiento de la temperatura en la
330. segunda fase por intercambio térmico indirecto entre la mezcla reaccional y un fluido substraedor de calorías, operando de la manera especificada en la reivindicación 5ª.
- 7°. = Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizándose por el hecho de
335. que se impone un trayecto ascendente a la porción de la mezcla en curso de aldolización en la segunda fase de manera de crear por lo menos en parte, por vía hidrostática, la presión requerida en la primera fase.
- 8°. = Aparato para la ejecución del procedimiento
340. especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que comprende una primera



- 13 -

1925 02

- canalización tubular, encerrada sobre sí misma para constituir un circuito y que comprende un dispositivo de circulación forzada de líquido a gran velocidad, una segunda canalización ^{tubular} que sale de la primera y desemboca en un puesto de introducción de ácido, teniendo la segunda canalización una longitud netamente superior a la de la primera, medios de introducción de etanal y de reactivo de aldolización en la primera canalización y un dispositivo de enfriamiento indirecto por fluido para cada una de las canalizaciones separadamente.
- 345.
- 350.

9ª.= Aparato de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que la segunda canalización es ascendente de manera que el líquido que contiene mantenga una presión hidrostática sobre el líquido que circula por la primera.

355.

10ª.= Aparato de acuerdo con la reivindicación 8ª o la reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de que los dispositivos de enfriamiento o cada uno de ellos comprenden una camisa que envuelve la canalización tubular correspondiente y que forma parte de un circuito provisto de una bomba, habiéndose dispuesto en este circuito medios de aducción de fluido frío y de salida de fluido caliente.

360.

11ª.= Procedimiento y aparato para la producción continúa de aldol; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

365.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ABR. 1950

LES USINES DE MELLE.

Per Poder de J. GOMEZ ACEBA

192502

192502

13A

