

202960



1952

PATENTE DE INVENCION

CAS. 159.

~~202960~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS ALIFATICOS
NO SATURADOS".

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

Es sabido que se puede transformar el acetal-
dehido en aldol en presencia de una solución acuosa diluida
de un agente de condensación aldólico, tal como la sosa
cáustica, a la temperatura de ebullición de la mezcla y
5. transformar después el aldol en crotonaldehido, sin aislar-
lo de la solución, luego de haber neutralizado el agente
de condensación y acidificado la mezcla.

Para asegurar buenos rendimientos, es necesario
imponer una débil tasa de conversión en la reacción de
10. aldolización y, a este efecto, limitar la proporción del

202960



agente de condensación en relación al aldehído alimenticio, así como la concentración de la solución acuosa de este agente de condensación y la duración de la permanencia en la cámara de aldolización.

15. Ahora bien, la solicitante ha encontrado que es posible transformar directamente los aldehídos alifáticos saturados de tres átomos de carbono y más en aldehídos no saturados teniendo un número doble de átomos de carbono, todo en provecho de la ventaja de la conducción de la aldolización a ebullición y librándose de la necesidad de restringir la tasa de conversión.
- 20.

Ella ha encontrado además, contrariamente a una idea expresada con anterioridad, que no hay necesidad para asegurar rendimientos elevados, de efectuar el desarrollo de la reacción en una zona de agitación violenta, lo que implica un gasto de fuerza motriz y de trabajo en un espacio exiguo, y después de dejar proseguir la reacción en una zona relativamente en calma y espaciosa.

- 25.
- La presente invención comprende un procedimiento según el cual se admite de un modo continuo un aldehído alifático saturado, que posee de 3 a 10 átomos de carbono y una solución acuosa de un agente de condensación aldólico en la parte superior de una columna de destilación provista de platillos y calentada en su base con condensación de los vapores que escapan por la parte superior y retrogradación del líquido condensado, lo que permite trasegar en la base de la columna, una cantidad correspondiente a la alimentación, de una mezcla acuosa que contiene el aldehído no saturado de un número doble de átomos de carbono, así como el agente de condensación.
- 30.
- 35.
- 40.

202960



45. Como aldehidos alifáticos saturados utilizables, se pueden mencionar de una manera general aquellos que comprenden de 3 a 10 átomos de carbono, más particularmente de 3 a 8, pudiendo ser la cadena carbonada recta o ramificada en un lugar diferente que en alfa; de manera que se puede utilizar el aldehido propiónico, el aldehido butírico, el aldehido iso-valeriánico o metil-3 butanol-1 y oenantal o heptanal.

50. La proporción del agente de condensación en relación al aldehido saturado alimentador puede estar comprendido entre el 5 y 25%. Este agente de condensación, en general sosa cáustica, es empleado bajo la forma de solución acuosa en donde la concentración puede variar entre el 5 y el 30%.

55. En lugar de la sosa cáustica, se puede utilizar por ejemplo también, la potasa cáustica, la cal apagada y el carbonato de sodio.

60. Por otra parte, mientras que en el caso del aldehido acético, la tasa de conversión, según el procedimiento conocido, se halla limitada intencionalmente a un 50% como máxima, a fin de evitar la formación de productos secundarios, se puede, en el caso del aldehido propiónico y de los aldehidos superiores, obtener en un solo pasaje una conversión prácticamente completa en aldehidos no saturados que poseen un número doble de átomos de carbono.

70. Para obtener la temperatura conveniente sobre los platillos de la columna, es necesario hacer un aporte de calor: en efecto, si la reacción de aldolización es fuertemente exotérmica y suficiente, por consiguiente, para

202960



llevar el líquido a la ebullición, la reacción de crotonización, en cambio, es endotérmica de manera que el conjunto de las dos reacciones que se efectúan, como se ha dicho más arriba, en una columna única, es muy débilmente exotérmica.

75. Es entonces necesario calentar la base de la columna para provocar la destilación y la mezcla íntima de las dos fases: el aldehído y el agua alcalina.

80. Los aldehídos susceptibles de ser tratados por el presente procedimiento, siendo todos insolubles en el agua, forman con esta última una mezcla azeotrópica, hirviendo a una temperatura inferior a los 100°. Resulta que si se opera a la presión atmosférica, las temperaturas en la columna de reacción se establecen entre 100° en la base y la temperatura de ebullición de esta mezcla azeotrópica

85. en la parte superior. A fin de acelerar la velocidad de la reacción y, por consiguiente para hacerla total, utilizando una columna de pequeñas dimensiones, es ventajoso efectuar la reacción bajo presión, pudiendo estar comprendida esta presión entre 1 y 5 atmósferas, de preferencia 90. 3 atmósferas (presión absoluta).

Se llega así a realizar la transformación con tiempos de contacto extremadamente cortos, del orden de 1 a 10 minutos.

95. Para permitir la eliminación del agua formada por la reacción y mantener en la columna una concentración conveniente del agente de condensación, se trasiega el líquido en la base de la columna y de preferencia, se le somete a una decantación. La capa superior que encierra el producto es recogida y después sometida a un tratamiento 100. a fin de separar los elementos, mientras que la capa infe-



202960

rior acuosa se vuelve a enviar en una proporción conveniente a la parte superior de la columna, luego de reajustar la concentración del agente de condensación.

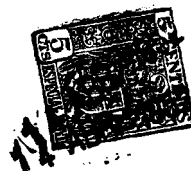
105. La invención comprende el procedimiento, según el cual se constituye, para una solución acuosa de un agente de condensación aldólico, un circuito cerrado que atraviesa de arriba hacia abajo una columna de destilación a platos, calentada en su base, introduciéndose de una manera continua en el circuito, por la parte superior de la columna, un aldehído del tipo descrito más arriba y se retiran del circuito, a continuación de esta columna, las sustancias aldehídicas que acompañan al agente de condensación así como el agua producida por la reacción.
110. La solicitante ha encontrado además que el procedimiento es aplicable al tratamiento de mezclas de dos aldehídos en donde al menos uno es del tipo descrito.
115. La decantación en frío del líquido trasegado en la base de la columna es a veces difícil, en virtud de la viscosidad de la solución del agente de condensación que constituye la capa inferior. También puede resultar ventajoso efectuar la decantación en caliente y se puede, en particular, operar así en el interior del basamento mismo de la columna. En estas condiciones, la totalidad del agente de condensación pasa sin dificultad a la capa inferior.
120. Es conveniente hacer notar que la ejecución de la fase esencial del procedimiento, es decir de la producción de aldehídos no saturados a partir de uno o de dos aldehídos saturados, en una columna de destilación o platos implica la conservación continua de una turbulencia regular en toda la masa de líquidos contenidos en la colum-
- 125.
- 130.

202960



- na; a este respecto, el procedimiento se diferencia de los procedimientos anteriores, según los cuales el burbujeo de los vapores no es efectuado sino en la zona de crotonización o bien la mezcla líquida estuvo sometida
135. inicialmente a una violenta turbulencia para alcanzar después una zona tranquila.
- La descripción que sigue con respecto al dibujo adjunto, dado a título de ejemplo no limitativo, hará comprender cómo la invención puede ser llevada a
140. cabo y las particularidades que resaltan, tanto del texto como del dibujo forman parte, como se comprenderá, de la mencionada invención.
- Las figuras 1 y 2 son dos esquemas de aparatos que ilustran dos modos de ejecución del procedimiento ob-
145. jeto de la invención.
- En las dos figuras, la columna de destilación es designada por 20, su condensador por 21 y su serpentina de calentamiento por 22, el o los aldehidos son conducidos por el tubo 23.
150. La figura 1 corresponde al caso en el cual la decantación de la mezcla obtenida en la base de la columna 20 es efectuada al exterior de esta última. En este caso, la mezcla que fluye de la columna por el tubo 1 es enviada a un decantador 2 donde se separa en dos capas. La capa superior constituida esencialmente por el aldehido no saturado acompañado de un poco de aldehido saturado, del aldol correspondiente y de algunas impurezas pesadas, es trasegada a la velocidad deseada por el tubo 3; la capa inferior acuosa sale por el tubo 4 provisto de una válvula de escape
155. 5 (en el caso en que la operación de aldolización y de cro-
- 160.

20 2960



tonización en la columna ha sido efectuada bajo presión).
Se efectúa por el tubo 6 una purga en una cantidad correspondiente al agua formada por la reacción. El resto de la capa acuosa penetra por el tubo 7 a un recipiente de repuesto 8 donde recibe, por el tubo 9, un complemento del agente de condensación destinado a reajustar la concentración a su valor deseado. Una bomba 10 envía nuevamente esta solución acuosa del agente de condensación a la parte superior de la columna. El líquido de purga (tubo 6) puede, si se presenta el caso, ser tratado en vista de la recuperación del agente de condensación que vuelve entonces al circuito.

Según la figura 2, la decantación se efectúa en 2' en el basamento mismo de la columna; la capa superior es eliminada por el tubo 3. Luego de una purga efectuada por el tubo 6, la capa inferior es enviada, por el tubo 7, a un evaporador 13 provisto de una serpentina de calentamiento 22, siendo enviados los vapores producidos, por un tubo 14, a la base de la columna 20 donde ellos aseguran el calentamiento. El líquido acuoso es después enviado, luego de la retención en la válvula de retención 15, a un recipiente de repuesto 11 donde recibe la cantidad de agente de condensación necesario por el tubo 12. Se puede por otra parte suprimir el tubo de purga 6 y evacuar, por una derivación prevista sobre el tubo 14, una cantidad de vapor correspondiente al agua engendrada en el curso de la reacción. No es entonces necesario agregar el agente de condensación por el tubo 12.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, permitirán darse cuenta de la manera como la invención puede ser ejecutada.



202960

EJEMPLO N° 1 -

En una columna de 9 platillos, de una capacidad útil total de 50 litros, se introducen sobre el platillo superior 9:

- 195. Aldehido butírico 150 Kg./hora
- Solución acuosa de sosa caústica
- al 5% 150 Kg./hora

lo que corresponde a una proporción de NaOH del 5% con respecto al aldehido butírico.

- 200. Habiéndose efectuado la operación a la presión atmosférica, se toman en marcha normal las temperaturas siguientes:

Platillo 9	:	71°
Platillo 6	:	94.5°
Platillo 3	:	98.5°

- 205. Los vapores que salen de la columna son condensados y todo el condensado es retrogradado a la cabeza.

El tiempo de contacto definido por la relación:

$$\frac{\text{volumen útil de los platillos}}{\text{alimentación total (aldehido + sosa)}} \text{ es de 10 minutos}$$

- 210. El producto que corre a la base de la columna es decantado y el análisis de la capa superior da los resultados siguientes:

alfa-etil-beta-propil acroleina	88.3 %
aldehido butírico	1.2 %
Butiraldol	2 %
productos pesados	8.5 %

- 215. lo que corresponde a un rendimiento del 89.3%.

La capa acuosa está compuesta únicamente de agua y de sosa, siendo despreciables las cantidades de materias orgánicas que ella contiene. Se vuelve a enviar a la parte

- 220.



superior de la columna una parte de esta capa acuosa luego de haber agregado una cantidad conveniente de sosa para reajustar su concentración.

EJEMPLO N° 2 -

225. Columna de 11 platillos.

Volumen total : 50 litros

Presión atmosférica.

Alimentación:

Aldehido propiónico : 200 Kg./hora

230. Sosa al 5% : 400 Kg./hora

Proporción de sosa en relación al aldehido : 10%

Temperatura:

Platillo 11 : 65°

Platillo 8 : 94°

235. Platillo 3 : 99°

Tiempo de contacto : 5 minutos

Análisis de la capa superior:

Alfa-metil-beta-etil acroleina 90%

Aldol 3%

240. Productos pesados 5%

Aldehido propiónico 2%

Rendimiento en alfa-metil-beta-etil acroleina : 91.8%

EJEMPLO N° 3 -

Columna de 11 platillos.

245. Capacidad total : 35 litros.

Presión atmosférica.

Alimentación:

Aldehido butírico : 120 Kg./hora

Sosa al 6% : 400 Kg./hora

250. Proporción de sosa en relación al aldehido butírico : 26%.

20 2960



Temperatura:

- Platillo 11 : 69°
- Platillo 8 : 92°
- Platillo 3 : 97°

255. Tiempos de contacto : 4 minutos

Análisis de la capa superior:

- Alfa-etil-beta-propil acroleina : 95%
- Aldehido butírico : 1.5%
- Butiraldol : 1.0%

260. Productos pesados : 2.5%

Rendimiento en alfa-etil beta-propil acroleina : 96.5%

EJEMPLO N° 4 -

Columna de 11 platillos.

Capacidad total : 35 litros.

265. Presión atmosférica:

Alimentación:

Aldehido butírico : 120 kg./hora

Sosa al 20% : 150 kg./hora

Proporción de sosa en relación al

270. aldehido butírico : 25%

Temperatura:

Platillos 11 : 70°

" 8 : 93°

" 3 : 97°

275. Tiempo de contacto : 6 minutos

Análisis de la capa superior:

Alfa-etil-beta-propil acroleina : 95.5%

Aldehido butírico : 1 %

Butiraldol : 1 %

280. Productos pesados : 2.5%

202960



Rendimiento en alfa-etil-beta-propil acroleina : 96,5%

EJEMPLO N° 5 -

285. Columna de 11 platillos.
 Capacidad total : 35 litros.
 Presión atmosférica.
 Alimentación:
 Mezcla de aldehido butírico
 (3 moles) y de etanol (1 mol) : 240 Kg./hora
 Sosa al 20% : 150 Kg./hora
 Proporción de sosa en relación a la mezcla de aldehidos:12%.

290. Temperatura:
 Platillo 11 : 68°
 Platillo 8 : 89°
 Platillo 3 : 95°
 Tiempo de contacto: 5 minutos

295. Análisis de la capa superior:
 Alfa-etil-beta-metil-acroleina : 17.6%
 Alfa-etil-beta-propil acroleina : 55.1%
 Propil acroleina : 10 %
 Etanol : nada
 300. Aldehido butírico : 2.3%
 Productos pesados : 15 %

Rendimiento en aldehidos no saturados totales : 84.6%.

EJEMPLO N° 6 -

305. Columna de 11 platillos.
 Capacidad total : 35 litros.
 Presión atmosférica.
 Alimentación:
 Mezcla de butiraldehido (3 moles)
 y de etanol (1 mol) : 320 Kg./hora
 Sosa al 12% : 400 Kg./hora
 310. Proporción de sosa en relación a la mezcla de aldehidos: 15%.

202960



14

Temperatura:

- Platillo 11 : 64°
- Platillo 8 : 85°
- Platillo 3 : 96°

315. Tiempo de contacto : 3 minutos

Análisis de la capa superior:

- Alfa-etil-beta-metil acroleina : 5.5%
- Alfa-etil beta-propil acroleina : 53.5%
- Alfa-propil acroleina : 13.6%
- Aldehido butírico : 12.4%
- Productos pesados : 15 %

320.

Rendimiento en aldehidos no saturados totales : 82.8%

EJEMPLO N° 7 -

Columna de 11 platillos.

325.

Capacidad total : 35 litros.

Presión atmosférica.

Alimentación:

- Heptanal (oenantol) : 100 Kg./hora
- Sosa al 10% : 100 Kg./hora

330.

Proporción de sosa en relación al aldehido : 10 %.

Temperatura:

- Platillo 11 : 93°
- Platillo 8 : 97°
- Platillo 3 : 99°

335.

Tiempo de contacto : 10 minutos

Análisis de la capa superior:

- Pentilnonenal (alfa-pentil-beta-hexil acroleina) : 85 %
- Heptanal : 1 %
- Productos pesados : 14 %

340.

Rendimiento : 85.8 %.

20 2960



14 ABR 5

EJEMPLO Nº 8 -

345. Columna de 11 platillos.
Capacidad : 35 litros
Presión : 3 atmósferas.
Alimentación:
Aldehído butírico : 720 Kg./hora
Sosa al 8.5 % : 840 Kg./hora
Proporción de sosa en relación al aldehído butírico : 10%.

Temperatura:
350. Platillo 11 : 102°
Platillo 8 : 125°
Platillo 3 : 130°
Tiempo de contacto : 1 minuto 20 segundos
Composición de la capa superior:

355. Alfa-etil beta-propil acroleína 95%
Aldehído butírico 1%
Productos pesados 4%
Rendimiento : 96%.

EJEMPLO Nº 9 -

360. Columna de 11 platillos.
Capacidad total : 35 litros.
Presión: 3 atmósferas.
Alimentación:
Mezcla de aldehído butírico (3 moles) y de etanal (1 mol) : 800 Kg/hora
365. Sosa al 20% : 400 Kg/hora

Proporción de sosa en relación al aldehído : 10 %.

Temperatura:
370. Platillo 11 : 95°
Platillo 8 : 120°
Platillo 3 : 127°
Tiempo de contacto : 1 minuto 30 segundos

20 2960



Análisis de la capa superior:

	Alfa-etil beta-metil acroleina	18 %
	Alfa-etil beta-propil acroleina	52 %
	Alfa-propil acroleina	20 %
375.	Aldehido butírico	2 %
	Productos pesados	8 %

Rendimiento en aldehidos no saturados totales 92 %

EJEMPLO N° 10 -

380. Columna de 11 platillos.

Capacidad total : 35 litros.

Presión : 5 atmósferas.

Alimentación:

Aldehido butírico : 1.000 Kg./hora.

Sosa al 5% : 1.000 Kg./hora

385. Proporción de sosa en relación al aldehido butírico : 5%.

Temperatura:

Platillo 11 : 140°

Platillo 8 : 143°

Platillo 0 : 147°

390. Tiempo de contacto : 1 minuto

Análisis de la capa superior:

alfa-etil beta-propil acroleina 97 %

aldehido butírico 0.2%

Productos pesados 2.8%

395. Rendimiento : 97.2%

EJEMPLO N° 11.-

Columna de 11 platillos.

Capacidad total: 35 litros.

Presión : 5 atmósferas.

400. Alimentación:

20 2960



Heptanal : 500 Kg./hora

Sosa al 5% : 1.000 Kg./hora

Proporción de sosa en relación al aldehído : 10 %.

Temperatura:

405. Platillo 11 : 143°
 Platillo 8 : 145°
 Platillo 3 : 148°

Tiempo de contacto : 1 minuto 30 segundos.

Análisis de la capa superior:

410. Pentilnonenal 93 %
 Heptanal 3 %
 Productos pesados 4 %

Rendimiento : 95.8 %

415. No se sale del alcance de la invención aportan-
do al modo de operar descrito más arriba, ciertas modifi-
caciones de detalle. En particular y de una manera general,
la solución alcalina y el aldehído a transformar son intro-
ducidos sobre el platillo superior de la columna, Sin em-
bargo, puede ser ventajoso en ciertos casos el introducir
420. el aldehído algunos platillos por debajo de la llegada de
la sosa.

- N O T A -

425. Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una Patente presentada
en Francia con fecha 25 de Abril de 1951, n° 608.903, aco-
430. giéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los

202960



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 PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS ALIFATICOS

435.

NO SATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1º - Procedimiento para la obtención de aldehidos alifáticos no saturados, a partir de aldehidos alifáticos saturados con ayuda de un agente de condensación aldólico, caracterizado por el hecho de que en una columna de destilación calentada en su base y provista de platillos para el burbujeo de vapores, se admite de una manera continua un aldehido alifático saturado o una mezcla de dos aldehidos alifáticos saturados en la parte superior de esta columna y una solución acuosa del agente de condensación aldólico en la parte superior, siendo conducida la destilación con condensación de los vapores que escapan de la parte superior de la columna y retrogradación, en este lugar, del líquido condensado, lo que permite trasegar, de la base de la columna, a un caudal correspondiente a la alimentación, de una mezcla acuosa que contiene un aldehido no saturado que tiene un número doble de átomos de carbono al del aldehido saturado inicial e igual a la suma de los números de los átomos de carbono de dos aldehidos saturados iniciales.

455.

2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el o los aldehidos alifáticos saturados tienen de 3 a 10 y en particular de 3 a 8 átomos de carbono en cadena recta o ramificada en un lugar diferente que en alfa.

460.

3º - Procedimiento, según lo especificado en

20 2960



465. las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el agente de condensación aldólico, de preferencia la sosa cáustica, es utilizado en razón del 5 al 25 % en peso del o de los aldehídos saturados, siendo la concentración de la solución acuosa del 5 al 30%.

470. 4º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se hace reinar en la columna una presión de 1 a 5 atmósferas, de preferencia una presión del orden de 3 atmósferas.

475. 5º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se regula la velocidad del pasaje a través de la columna para una duración media de permanencia del orden de 1 a 10 minutos.

480. 6º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se somete a una decantación la mezcla trasegada de la base de la columna de manera de obtener dos capas en donde una de ellas, la superior, contiene poco más o menos la totalidad de las sustancias aldehídicas.

485. 7º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que se efectúa la decantación en caliente, de preferencia en el basamento de la columna.

490. 8º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la constitución, para la solución acuosa del agente de aldolización, de un circuito que atraviesa la columna,



202960 14 ABR

siendo retiradas del circuito las sustancias aldehídicas y el agua formada por la reacción a continuación de la columna.

495.

9ª - Procedimiento para la obtención de aldehidos alifáticos no saturados; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

Esta Memoria consta de diez y ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

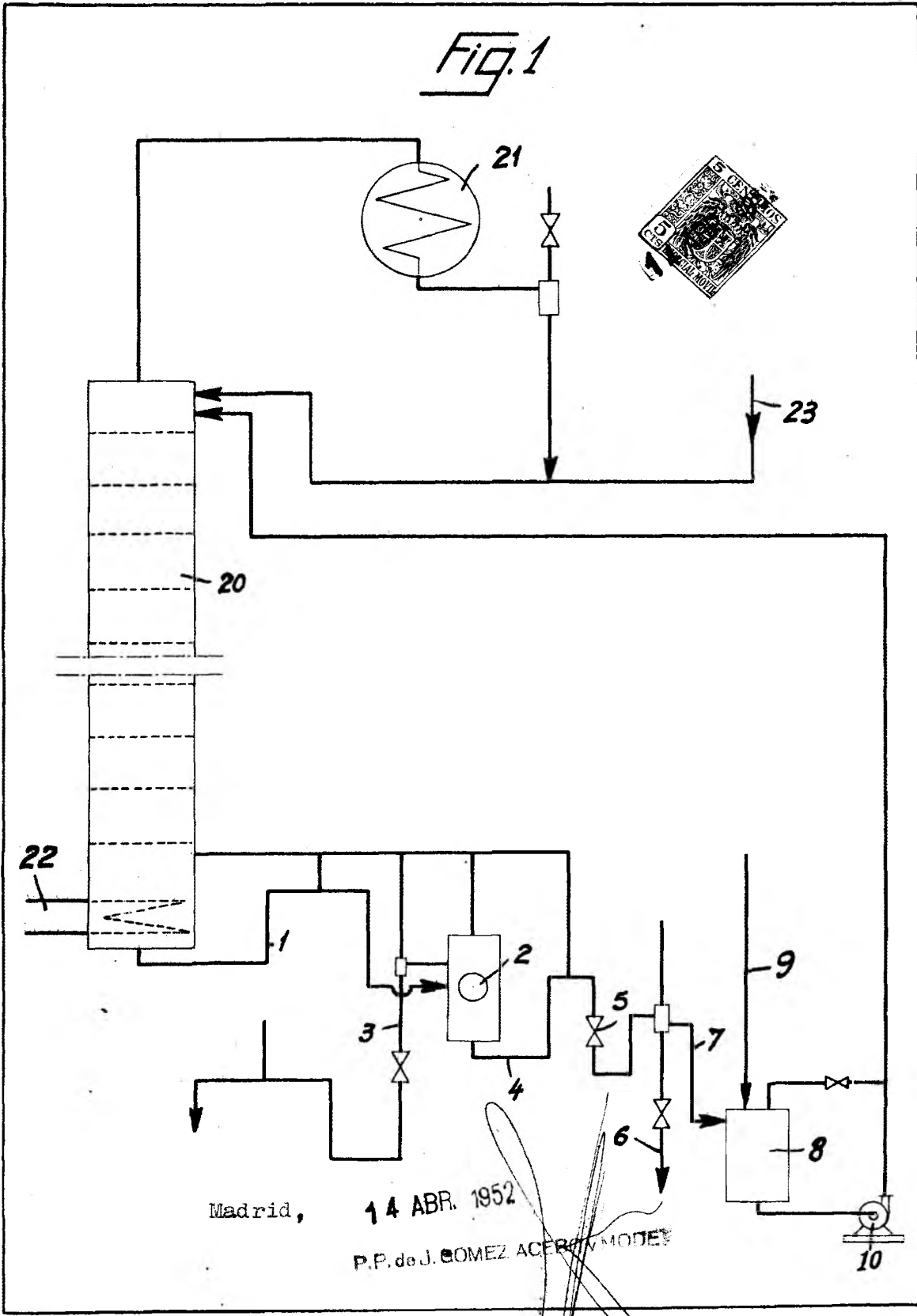
Madrid, 14 ABR. 1952

LES USINES DE MELLE,

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET

272960

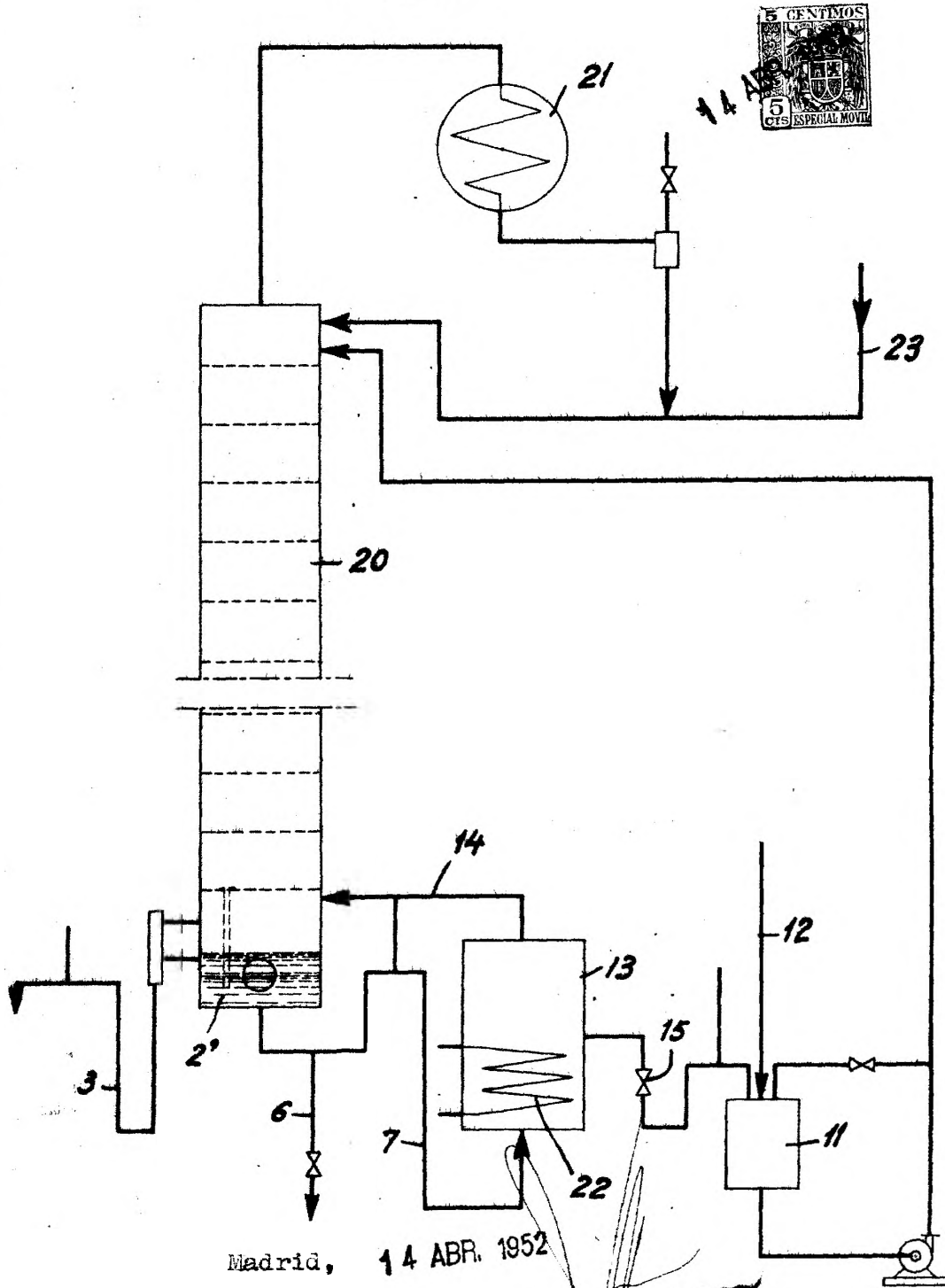
Fig. 1



Madrid, 14 ABR. 1952
P.P. de J. GOMEZ ACERVA y MODEY

20 2960

Fig. 2



Madrid,

14 ABR. 1952

P.P. de J. GOMEZ ASESORO y MOORE