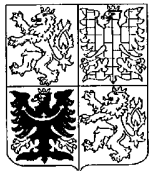


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 02.11.2000

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 30.11.1999

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1999/19957522

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 11.07.2001  
(Věstník č. 7/2001)

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4077

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

B 01 J 23/04

C 07 C 47/21

(71) Přihlašovatel:

OXENO OLEFINCHEMIE GMBH, Marl, DE;

(72) Původce:

Büschken Wilfried Dr., Haltern, DE;  
Wiese Klaus-Diether Dr., Haltern, DE;  
Protzmann Guido Dr., Marl, DE;  
Koch Jürgen, Haltern, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob katalytického provádění kondenzace  
aldolů několikafázovou reakcí**

(57) Anotace:

Řešením je způsob katalytické kondenzace aldolů aldehydů vícefázovou reakcí v trubkovém reaktoru, při kterém je katalyzátor obsažen v kontinuální fázi a nejméně jeden aldehyd je obsažen v dispergované fázi a faktor B zatížení trubkového reaktoru je rovný nebo vyšší než 0,8. Takto získané produkty kondenzace aldolů se mohou používat pro výrobu alkoholů nebo karboxylových kyselin.

Způsob katalytického provádění kondenzace aldolů několika-  
fázovou reakcí

### Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu provádění několika-  
fázových reakcí v trubkovém reaktoru, zejména pro  
výrobu  $\alpha, \beta$ -nenasycených aldehydů pomocí kondenzace al-  
dolů aldehydů.

### Dosavadní stav techniky

Nenasycené aldehydy jsou s ohledem na svou reakti-  
vitu edukty pro výrobu řady organických sloučenin. Jejich  
selektivní hydrogenace poskytuje odpovídající nasycené  
aldehydy, které rovněž tvoří bázi mnoha syntéz. Oxidace  
aldehydů vede ke karboxylovým kyselinám, které se tech-  
nicky využívají. Hydrogenace aldehydů vede k nasyceným  
alkoholům, které se používají pro výrobu změkčovadel a  
detergentů.

Reakce aldolu n-butyraldehydu a současného odštěpe-  
ní vody na 2-ethylhexanal se provádí ve světově velkém  
měřítku, neboť hydrogenační produkt, 2-ethylhexanol, se  
používá ve velkém rozsahu jako změkčovadlo na bázi alko-  
holu. Jako katalyzátor slouží obvykle báze, rozpuštěná  
ve vodě. Typické je použití vodného roztoku louhu sodné-  
ho s obsahem NaOH v rozmezí procent. Reakce se často pro-  
vádí v rozmezí teplot 80 až 150 °C, při tlaku nižším než  
5 barů a při poměru fází mezi organickou fází a fází ka-  
talyzátoru 1:20 / Hydrocarbon Processing, October 1980,  
Sektion 2, pages 93-102/. Tato reakce se může provádět

například v trubkovém kotli /DE 19 06 850 ,DE 927 626/, v utěsněném sloupci, který se provozuje protiproudě /G. Dömbgen, D. Neubauer, Chemie-Ing.-Techn, 41, 374 /1969/, nebo v průtočné trubce /GB 761 203/. Všechny tyto způsoby poskytují při konverzích 98,5 % 2-ethylhexanal se selektivitou až 98 %. Nevýhodou při tom je, že se při relativně vysokých teplotách ztratí část vsazeného n-butyraldehydu nereverzibilně Cannizarovou reakcí. Kyselina máselná, vznikající při Cannizarově reakci, neutralizuje zásaditý katalyzátor. Proto se musí neustále část roztoku katalyzátoru s vysokým nákladem na organický materiál vyhazovat a nahrazovat čerstvým katalyzátorem.

Analogicky se dá aldehyd kyseliny valerové nechat zreagovat na 2-propylheptenal. Kondenzace aldolu C<sub>5</sub>-aldehydů se může provádět v míchaných reaktorech, které jsou pro odvádění tepla vybaveny uvnitř ležícími výměníky tepla. Toto vedení reakce je popsáno například ve WO 93/20034 a je na základě pohybujiících se částí mechanicky málo odolná stavba a udržování v provozu jsou v důsledku toho, že jsou uvnitř reaktoru vestavěny výměníky tepla nákladné.

U aldehydů s více než 6 atomy uhlíku je reakční rychlost v důsledku malé rozpustnosti aldehydů ve vodné fázi katalyzátoru ještě menší a v důsledku toho často není hospodárná. Rovněž obtížně proveditelná je kondenzace aldolu při použití rozvětvených aldehydů, jako například 3-methylbutanal.

Kondenzace aldehydů se může také provádět v homogenní fázi, například s aminy jako katalyzátorem. Tyto způsoby mají ty nedostatky, že vzniká více vedlejších produktů a katalyzátor se musí oddělovat ze směsi produktu.

Proto se technické kondenzace aldolu provádí s výhodou jako několikafázové, zejména jako dvoufázové reakce.

Pod pojmem dvoufázová reakce se dále rozumí reakce, které probíhají za účasti dvou nemísitelných nebo částečně mísitelných fází. Při kondenzaci aldolů aldehydů jsou přítomny dvě kapalně fáze, které nejsou mísitelné nebo mají oblast omezené mísitelnosti. Na začátku reakce sestávají obě fáze z eduktu a z roztoku katalyzátoru, po proběhlé reakci z fáze produktu a fáze katalyzátoru.

Při každé dvoufázové reakci je třeba překonat problém přechodu hmoty. Edukty se musí dopravit do fáze katalyzátoru a produkty zčásti opět zpět. Pochody transportu jsou často pomalejší než vlastní reakce, a takovéto reakce jsou proto určeny rychlostí přechodu hmoty, proto se mluví o reakci brzděné transportem.

Aby se u několikafázové reakce, zejména takových, při kterých jsou fáze jen stěží vzájemně rozpustné, dosáhly technicky akceptabilní prosotorvě-časové výtěžky, musí se látky přivést do maximálně možného nejužšího kontaktu. Mezi dvěma fázemi se musí vyrobit co největší plocha  $a_s$  přechodu hmoty. Jinak se fáze musí po proběhlé reakci opět snadno oddělit. Příliš mohutné promíchání zde může vést k potížím, neboť mohou vzniknout emulze.

Vedle velké plochy  $a_s$  přechodu hmoty by se měl ve všech několikafázových reakcích dosáhnout co největší koeficient  $k_1$  přechodu hmoty. Vesměs by mělo být tak zvaná hodnota KLA, to znamená součin z  $k_1$  a  $a_s$  v rovnici přechodu hmoty

$$j = k_1 a_s / C^* - C /$$

s

j /mol/s/ molární proud reagujících složek procházející mezní plochou fází / například vstup aldehydu do fáze katalyzátoru/ ,

$k_1$  /m/s/ mezní plocha fází v reaktoru, /například aldehyd ve fázi katalyzátoru/ ,

$C^*$  /mol/m<sup>3</sup>/ maximální rozpustnost eduktu ve druhé fázi a

C /mol/m<sup>3</sup>/ skutečná koncentrace eduktu, která je opět spojena s reakční rychlostí

maximální.

Dalším problémem několikafázových reakcí je odvádění tepla při exotermních reakcích. Aby se podařilo zvýšit reakční rychlost zlepšením přechodem hmoty, musí se přirozeně odvést také více tepla, což může vést k nežádoucímu zvýšení teploty až do úplného proběhnutí reakce.

Proto se dvoufázová reakce aldolu provádí často v kotli s míchadlem. Při tom se musí uvažovat konstantní zpětné míchání, čímž se sníží efektivní koncentrace reaktantů. To vede ke snížení prostorově časové výtěžnosti, což se musí opět vyrovnat zvětšením reakčního prostoru.

Alternativně by se mohla dvoufázová reakce provádět také v průtočné trubce. Zde ale existuje nebezpečí, že se fáze odmísí a reakční rychlost se silně zmenší. Dále je nutno přihlídnout k již diskutované problematice odvádění tepla.

Úlohou předloženého vynálezu je tedy dát k dispozici

způsob provádění několikafázových reakcí, který se hodí především pro provádění kondenzací aldolů

Technicky by nový způsob měl splňovat následující požadavky na několikafázový způsob:

- vytvoření velkého a stálého přechodu hmoty mezi zúčastněnými fázemi,
- jednoduchou proveditelnost, pokud možná s obvyklými technickými zařízeními,
- jednoduché a bezpečné odvádění tepla
- vysokou provozní bezpečnost
- jednoduché a bezpečné měřítko přechodu

Ve vztahu na prováděnou výrobu  $\alpha, \beta$  -nenasycených aldehydů pomocí kondenzace aldolů k tomu ještě přistupuje:

- vysoká selektivita, vyhnutí se zejména vysokovroucím vedlejším produktům,
- potlačení Cannizzarovy reakce, proto žádné nebo jen nepatrné vyhazování katalyzátoru,
- vysoká prostorově-časová výtěžnost, malé reaktory,
- vysoká výrobní jednotka

#### Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je proto způsob kondenzace aldolů aldehydu několikafázovou reakcí v reaktoru s míchadlem, při kterém je katalyzátor obsažen v kontinuální fázi a při nejmenším jeden aldehyd v dispergované fázi a faktor B zatížení reaktoru je rovný nebo větší než 0,8.

Pomocí způsobu podle vynálezu byl nalezen překvapivě jednoduchý způsob provádění dvoufázových reakcí, který se může provádět v reaktoru s míchadlem, naplněným po-

případě výplňovými tělísky nebo vestavbami, a je vhodný pro kondenzaci aldolů aldehydů pro výrobu nenasyčených aldehydů při velkých prosotorově-časových výtěžcích a selektivitách.

Při způsobu podle vynálezu se může kondenzace aldolu aldehydu provádět sama o sobě, to znamená, že se vsadí jen jeden aldehyd. Může se ale také použít směs několika aldehydů, které mohou být rovněž přítomny v různých fázích několikafázové reakce.

Jestliže se použije směs několika aldehydů, tak tyto aldehydy mohou mít stejný nebo rozdílný počet atomů uhlíku.

V každém případě musí být minimálně jeden aldehyd, který se má nechat zreagovat, přítomen v dispergované fázi. Způsobem kondenzace aldolů podle vynálezu se mohou nechat zreagovat aldehydy s 1 až 15, s výhodou 4 až 15 a nejvýhodněji 4 až 6 atomy uhlíku na odpovídající nenasyčené aldehydy.

Trubkový reaktor použitý při způsobu podle vynálezu může obsahovat výplňová tělíska nebo vestavby. Výplňová tělíska ve smyslu předloženého vynálezu jsou například Raschigovy kroužky, sedátkové výplně, Pallovy kroužky, kroužkové výplně, síťová kovová výplň nebo síťová tkaninová výplň. Příklady pro vestavby jsou například filtrační destičky, přehrazení uzavírající proudění, dna kolony, děrované plechy nebo jiná míchací zařízení. Jako vestavby ve smyslu předloženého vynálezu se ale dá také použít několik úzkých, rovnoběžně uspořádaných trubek za vytvoření vícetrubkového reaktoru. Zejména výhodné jsou strukturované svazky míchadel nebo svazky demisterů.

Rozhodující význam má u způsobu podle vynálezu do-

držení popřípadě překročení minimálního tepelného zatížení průřezu popřípadě faktoru B zatížení trubkového reaktoru. Při provozu reaktoru nahoru /směr proudění ve směru zdola nahoru/ by se měla překročit doba zalévání. Reaktor se tedy provozuje nad bodem, při kterém se obvykle provozují probublávací kolony. Při provozu dolu /směr proudění shora dolu/ je třeba nastavit tepelné zatížení průřezu tak, aby reaktor byl úplně zaplaven. Pracuje se tedy nad bodem, při kterém se ještě může mluvit o fázi zkrápění /tricle bed/.

Pro přesnější stanovení zatížení reaktoru, které se má minimálně dodržet, vypočítá se faktor B zatížení trubkového reaktoru jako bezrozměrová veličina ztráty tlaku

$$B = PD/PS$$

přičemž PD /Pa/m/ znamená ztrátu tlaku po délce reaktoru za provozních podmínek a PS /Pa/m/ vstupní číslo s rozměry tlaku po délce, definované jako poměr proudu hmoty M /kg/s/ za provozních podmínek, násobené  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ , to znamená  $PS = M/V \cdot g$ . Názorně by PS byl statický tlak na metr vícefázové směsi v kolmo stojící trubce, kdyby všechny fáze proudily se stejnou rychlostí. PS je čistá matematická veličina, která vyplývá z množství proudů přivedených do reaktoru a která se může udat nezávisle na směru proudění reaktorem, rychlosti proudění všech fází nebo stavu zaplavení reaktoru.

Ztráta tlaku PD /Pa/m/ se používá jako matematická veličina, aby se stanovily podmínky procesu a může se vypočítat běžnými metodami pro jednofázové popřípadě vícefázové proudění. Běžné způsoby výpočtu ztráty tlaku PD v trubkách, vestavbách nebo násypech výplňo-

vých tělísek atd. se mohou vyhledat například ve VDI-Wärmeatlas 7. Erweiterte Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1994, Abschnitte Lal až Lgb7, stejně tak jako v Standardwerk Heinz Brauer, Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main, 1971.

Ztráta tlaku PD je u jednofázového proudění prázdnou trubicou dána

$$PD = C_w \cdot p / 2 \cdot w^2 / D$$

|                |                      |                                                  |
|----------------|----------------------|--------------------------------------------------|
| s              |                      |                                                  |
| C <sub>w</sub> | /-/                  | součinitel odporu průtokovou trubicou,           |
| D              | /m/                  | průměr trubky a                                  |
| p              | /kg/m <sup>3</sup> / | hustota proudícího média za provozních podmínek, |
| w              | /m/s/                | rychlost proudění objem proudu/plocha průřezu.   |

Při proudění výplňovými tělisky, násypy nebo vestavbami je třeba nahradit rychlost w efektivní rychlostí /w/ / stejně tak jako průměr trubky D hydraulickým průměrem kanálu d<sub>H</sub> výplňových tělísek nebo vestaveb, takže platí:

$$PD = C_w \cdot p / 2 \cdot w / \psi / 2 \cdot 1 / d_H$$

|                |     |                                                    |
|----------------|-----|----------------------------------------------------|
| s              |     |                                                    |
| d <sub>H</sub> | /m/ | hydraulický průměr kanálu                          |
| ψ              | /-/ | podíl prázdné trubky                               |
| C <sub>w</sub> | /-/ | součinitel odporu protékajícího zařízení s náplní. |

Specifická data výplňových tělísek  $d_H$  a jsou často součástí specifikací dodávaných výplňových tělísek. Pro řadu výplňových tělísek jsou data uvedena ve výše uvedeném VDI-Wärmeatlas.

Podíl  $\psi$  prázdné trubky se může stanovit také pokusně, tím že se například reaktor před a po naplnění výplňovými tělísky vylihuje. Pomocí hydraulického průměru kanálu se potom opět může, pokud není tento znám, vypočítat ze specifického povrchu  $F / m^2 / m^3$  výplňových tělísek nebo vestaveb / zpravidla známého nebo pokusně zjistitelného / podle jednoduchého vztahu

$$d_H = 4 \psi F$$

Součinitel odporu trubek, vestaveb a výplňových tělísek je zpravidla popsán v závislosti na Reynoldovu číslu, informace o stavu proudění za zvolených podmínek je tímto dána. U výplňových tělísek, vestaveb atd. se téměř vždy dá použít následující vztah:

$$C_w = K_1 / Re^n + K_2 / Re^m$$

přičemž  $n$  je často 1,  $m = 0$  /Ansatz podle S. Ergun. Chem. Engng. Progr. 48, /1948/, 89/, nebo  $n = 1$ ,  $m = 0,1$  /Ansatz nach Brauer et al./.  $K_1$ ,  $K_2$  jsou konstanty specifické pro výplňová tělíška, která jsou známa z dodacích dat nebo z literatury.

/Příklady lze nalézt v VDI-Wärmeatlas a u Brauer et al/. Tyto je ale také možné stanovit pokusně, tím že se reaktor provozuje s výplňovými tělísky s kapalinou při různých rychlostech a ze známých dat a naměřené ztráty tlaku  $C_w$  se stanoví v závislosti na  $Re$ .

Bezrozměrové Reynoldovo číslo  $Re$  je konečně definováno jako  $Re = w^* / \nu / D$  pro prázdnou trubku popřípadě  $Re = w / \nu / d_H$  pro trubku s vestavbami nebo výplňovými tělísy.  $\nu$  označuje nyní viskozitu a  $\rho$   $\text{kg/m}^3$  hustotu proudícího média.

Ztráta tlaku při dvoufázových prouděních / zde kapalně-kapalné pro aldehyd/roztok katalyzátoru/ se nadměrně zvětšuje. Nejčastěji se podle Lockhart-Martinelli /v Brauer et al/ vztahuje ztráta tlaku dvoufázového proudění  $P_{1112}$  na ztrátu tlaku jedné z fází, například na ztrátu tlaku čisté proudící kapalně fáze katalyzátoru  $P_{11}$  a ve vztahu k poměru ztráty tlaku ostatních fází se vsazuje jako jediná proudící uvažovaná fáze  $P_{12}$ .

Pro přepočet ztrát tlaku při dvoufázovém proudění se často používají bezrozměrové tlaky podle  $\phi^2 = P_{1112}/P_{11}$  a  $X^2 = P_{11}/P_{12}$ . Další souvislost  $\phi^2 = \text{funkce}/X^2/$  byla mnohokrát přezkoušena. Příklady se nacházejí v následujících literárních místech:

Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda: "Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Down Flow", J. Chem. Of Japan, Vol. 6 /Nr.2/, 1973, 147-152.

D. Sweeney " A Correlation for Pressure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds", AIChE-Journal, Vol. 13, 7/1967, 663-669,

V.W. Weekman, J.E. Myers: " Fluid-Flow Characteristics of Concurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds", AIChE-Journal, Vol 10 /Nr.6/, 11/1964, 951-954,

R.P. Larkins, R.P. White, D.W. Jeffrey: "Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds", AIChE-Journal, Vol 7 /Nr 2/,

6/1961, 231-239 nebo

N. Midoux, M. Favier, J.C. Charpentier "Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Down-Flow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Liquids", J. Chem. Eng. Of Japan, Vol. 9 /Nr 5/, 1976, 350-356.

Často se pro výpočet používá vztah navržený Midoux. Například platí:

$$\phi^2 = 1 + 1/X + 1,14X^{0,54}$$

Tento vztah nazvaný podle Lockart-Martinelliho je znázorněn graficky v mnoha dílech, detailní pojednání o něm se nachází v řadě učebnic o technice způsobu a zveřejněních, jakož i u Brauer et al.

Ztráta tlaku dvoufázového proudění  $P_{1112}$  vyplývá z pokusně stanovené nebo, jak je uvedeno výše vyhodnocené ztráty tlaku čisté proudící kapalně fáze  $P_{11}$  pak vztahem

$$P_{1112} = \phi^{2*} P_{11}$$

Obecně platí s délkou reaktoru  $L/m/$

$$PD = P_{1112}/L$$

Ztráta tlaku vícefázového proudění se tedy dá vypočítat obvyklými prostředky chemické technologie. Analogicky platí pro dříve definovanou bezrozměrovou ztrátu  $B$  tlaku, to znamená faktor ztráty vícefázového reaktoru.

Velikost bezrozměrového faktoru  $B$  zatížení představuje nezbytnou základní podmínku pro způsob podle vynálezu;

Faktor zatížení by měl být větší nebo rovný 0,8, s výhodou větší nebo rovný 0,9 a nejvýhodněji větší nebo rovný 1.

V oblasti faktoru B zatížení, které je větší nebo rovné 0,8 se začíná reaktor provozovaný shora dolů zaplavovat. Je třeba poukázat na to, že se při dodržení těchto podmínek docílí přednosti způsobu podle vynálezu i tehdy, když se reaktor provozuje ve směru zdola nahoru nebo v jiném směru.

V případě vyššího tepelného zatížení průřezu reaktoru  $B \gg 1$ , což lze poznat na zvyšujícím se podílovém tlaku po reaktoru, je kdykoliv možné a dokonce i žádoucí, pokud zvyšující se prostorově-časová výťažnost ospravedlní podobně se zvyšující spotřebu energie. Horní mez je proto také dána jen praktickými úvahami o spotřebě energie nebo o potížích při dělení fází po provedené reakci.

Z toho je zřejmé, že vedle objemových proudů jednotlivých fází popřípadě z toho odvozených rychlostí prázdné trubky  $w = V/\sqrt{\pi} D^2/4$  hrají důležitou roli rozměry aparatury reaktoru /délka L, průměr D/, stejně tak jako zejména data použitých výplňových tělísek /hydraulický průměr  $d_H$ , podíl prázdné trubky  $\varphi$ /. Pomocí tohoto parametru se může způsob snadno přizpůsobit rozdílným požadavkům, důležité je jen dodržení požadavku  $B \geq 0,8$ , s výhodou  $B \geq 0,9$  a nejvýhodněji  $B \geq 1$ .

Při pomalé reakci se například hydraulický průměr výplňových tělísek volí malý popřípadě se jejich specifický povrch volí velký, takže se požadované podmínky pro B dosáhnou již při malých rychlostech proudění. Tímto způsobem se získají dostatečně dlouhé prodlevy přes

délku technicky rozumně dimenzovaného reaktoru. Při velmi rychlých reakcích se doporučuje obrácený postup způsobu.

Dalším kritériem při provádění způsobu podle vynálezu je poměr masového proudu kapalně fáze  $M_1$ , která obsahuje katalyzátor, k masovému proudu disperzní fáze  $M_2$ . Při způsobu podle vynálezu pro provádění kondenzací aldolů je masový proud fáze katalyzátoru  $M_1$  větší než masový proud disperzní fáze nebo disperzních fází. Při způsobu podle vynálezu může být masový poměr  $M_1/M_2$  kontinuální fáze  $M_1$  k disperzní fázi nebo disperzním fázím  $M_2$  větší než 2, s výhodou platí  $M_1/M_2 > 10$ . Proudové poměry  $M_1/M_2 > 100$  jsou naprosto možné a často dokonce žádoucí. Za podmínek  $M_1/M_2 > 2$  je fáze katalyzátoru kontinentální fází, zatím co disperzní fáze nebo disperzní fáze se rozdělí na jemné kapky.

Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí tak, že se nejméně jedna fáze, která obsahuje aldehyd, disperguje pomocí energie zaváděné kontinuální fází do trubkového reaktoru.

Velikosti takto získaných kapek se mohou vyhodnotit pomocí běžných technologických prostředků. Pro tento účel se hodí vsázky s bezrozměrovými charakteristickými daty jako

$$d_S/D_H = k^* Re_{1112}^{m*} We_{1112}^n$$

s

$d_S$

průměr kapek podle Sautera / popsáno u Brauer et al/

|                |                                                                                                                                                                     |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $d_H$          | hydraulický průměr výplňových tělísek                                                                                                                               |
| $Re_{1112}$    | Reynoldsovo číslo vícefázového proudění =<br>$w_{1112}^* / \rho_{11} / d_H / \psi$ ,                                                                                |
| $We_{1112}$    | Weberovo číslo vícefázového proudění =<br>$w_{1112}^{2*} / \rho_H / d_H / \psi^2$                                                                                   |
| $k, m, n$      | empirické konstanty / známé nebo zjištěné pokusně/,                                                                                                                 |
| $w$            | rychlosti prázdné trubky /m/s/ = $V / D^2 / 4$ ,                                                                                                                    |
| $V$            | objemový proud při provozních rychlostech /m <sup>3</sup> /s/,                                                                                                      |
| $\rho$         | hustota za provozních podmínek /kg/m <sup>3</sup> /,<br>viskozita za provozních podmínek /Pa <sup>*</sup> s/ a<br>mezifázové napětí při provozních podmínkách /N/m/ |
| indexy 11 / 12 | první kapalná fáze / a 12 druhá kapalná fáze.                                                                                                                       |

Při strukturovaných svazcích jako Sulzer.SMV nebo úzkých trubkách, použitých jako vestavby, se zdá, že je pravděpodobné, že vypočtený průměr kapek  $d_S$  větší než průměr kanálu nemá smysl. To ale neplatí pro proustné svazky a výplňová tělíska jako například kroužkovou síťovou kovovou výplň nebo síťovou drátovou tkaninovou výplň / tak zvaná demisterové balíčky nebo kapkový odlučovač/. Při způsobu podle vynálezu se mohou používat vypočítané průměry kapak, které jsou při nejmenším stejné nebo menší než průměr kanálu;

$$d_S / d_H \leq 1, \text{ s výhodou } < 0,9$$

Z vypočítaného průměru kapak se dá konečně vypočít-

tat plocha přechodu hmoty podle

$$A_S = 6 \varphi_{12} d_S / m^2 / m^3 /$$

Pro podíl  $\varphi_{12}$  fází disperzní fáze / v případě kondenzace aldolů je dispergována organická fáze obsahující nejméně jeden aldehyd/, se může s rychlostmi fází prázdné trubky

$$\varphi_{12} = w_{12} / w_{1112}$$

Doba prodlevy  $\tau$  fází proudících reaktorem se dá vypočítat přibližně podle  $\tau \sim L^* / w_{1112}$ . Doba prodlevy je u způsobu podle vynálezu zpravidla hluboko pod jednou hodinou a může se pohybovat v rozmezí minut nebo dokonce může být ještě kratší. Přesto se při tomto zcela neobvyklém způsobu - vysokém prosazení katalyzátoru v reaktoru, poměrně malém podílu eduktu v reakční hmotě, a v důsledku toho opět velmi krátké době prodlevy- dosaženy překvapivě velké prosotorvě-časové výtěžnosti. Alternativně se může při stejných prostorově-časových výtěžcích pracovat při značně nižších teplotách než obvykle, neboť zvýšení reakční rychlosti, což například může s sebou mít za následek minimalizaci následných reakcí a tím zlepšenou selektivitu, toto ekonomicky připouští.

Způsob podle vynálezu může být přizpůsoben velmi flexibilně nejrůznějším požadavkům. Pro speciální požadavky se nabízí následující formy provedení způsobu podle vyná-

lezu\_

jestliže účel použití vyžaduje velmi dlouhou zonu promíchávání nebo když jsou zapotřebí klidové zony, jako například pro odběr proudů látky, tak se nabízí kaskádovité uspořádání trubkových reaktorů s vestavbami nebo výplňovými tělísky.

Kaskádovité uspořádání trubkových reaktorů nebo alternativní uspořádání svazkovaných a prázdných úseků trubek je možné doporučit tehdy, když se požaduje obzvláště malá ztráta tlaku.

Dále je použitelné paralelní uspořádání trubkových reaktorů nebo je možné použít vícetrubkový reaktor, přičemž trubky mohou převzít funkci vestaveb.

Také odvádění tepla při silně exotermních reakcích jako například při kondenzaci aldolů není u způsobu podle vynálezu kritický. Velká průchodnost okruhu katalyzátoru působí jako teplonosné médium, takže i při adiabatickém provozování reaktoru vznikají jen malé teplotní rozdíly a dochází k homogennímu rozdělení teploty v reaktoru bez teplotních špiček. Vyrobené teplo se dá potom pohodlně odvést konvenčním výměníkem tepla, uspořádaným ve vnějším okruhu katalyzátoru nebo se dá využít k získání energie. Pro lepší odvádění tepla může být za určitých okolností výhodné, provozovat okruh katalyzátoru ještě výše / tedy při vyšší hodnotě  $B$  / než je technicky nezbytné, neboť pomocí okruhu katalyzátoru se dá nastavit malý teplotní gradient po reaktoru.

Způsob podle vynálezu nabízí oproti známému stavu techniky značné výhody, z těchto lze jmenovat:

- při srovnatelně nízkých teplotách se mohou dosáhnout

- vysoké prostorově-časové výtěžky,
- tvorba vedlejších produktů je extrémně nízká,
  - ušetří se katalyzátor, dezaktivace je velmi nízká,
- minimálně dochází ke kontinuálnímu vyhazování katalyzátoru.

Při výrobě  $\alpha, \beta$ -nenasycených aldehydů kondenzací aldolů aldehydů k tomu přistupuje ještě další přednost, že se v důsledku vysokých reakčních rychlostí mohou nechat zreagovat i aldehydy s velmi malou rozpustností ve fázi katalyzátoru hospodárně na odpovídající produkty kondenzace aldolů.

Jako rozpouštědlo pro výrobu roztoku katalyzátoru popřípadě fáze katalyzátoru se hodí všechna ta rozpouštědla, která splňují následující podmínky:

- rozpouštědlo je málo rozpustné ve fázi produktu,
- produkt se rozpouští jen málo ve fázi katalyzátoru, která sestává z katalyzátoru a rozpouštědla,
- rozpouštědlo rozpouští dostatečně použitý katalyzátor.

Kontinuální fáze způsobu podle vynálezu / to znamená fáze katalyzátoru/, může s co největší částí sestávat z vody.

Optimálně může fáze katalyzátoru obsahovat činidla pro přenos fází, povrchově aktivní činidla nebo amfipilní činidla nebo tenzidy.

Ve zvláštních případech může kontinuální fáze sestávat zcela z vody. Dále může kontinuální fáze sestávat z největší části z vody a z rozpouštědla, které je rozpustné ve vodě. Jako organické rozpouštědlo se mohou používat například propandiol, glycerin, diethylenglykol /DEG/ nebo dimethylformamid.

Podíl vody a organického rozpouštědla je s výhodou

větší než 60, s výhodou je vyšší než 80 % hmotn. fáze.

Jako katalyzátor se při způsobu podle vynálezu mohou používat ve vodě rozpustné, zásadité sloučeniny jako například hydroxidy, hydrogenuhličitany, uhličitany, karboxyláty nebo jejich směsi ve formě jejich sloučenin s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin. S výhodou se používají hydroxidy alkalických kovů, jako například hydroxid sodný.

Koncentrace katalyzátoru v kontinuální fázi je mezi 0,1 až 15 % hmotn. , a zejména pak mezi 0,1 až 5 % hmotn.

Způsob podle vynálezu se hodí pro konverzi aldehydů nebo směsí aldehydů, které mohou vstoupit do kondenzačních reakcí. Jestliže se nechá zreagovat jen jeden aldehyd , tak se musí tyto dva  $\alpha$ -atomy vodíku nacházet na stejném atomu uhlíku v sousedství skupiny CO-. Jestliže se použijí dva nebo více aldehydů, tak musí při nejmenším jeden z aldehydů mít dva  $\alpha$ -atomy vodíku na stejném atomu uhlíku.

Aldehydy se dvěma  $\alpha$ -atomy vodíku podle výše uvedené definice jsou například acetaldehyd, propanal, n-butyraldehyd, n-valeraldehyd, 3-methylbutyraldehyd, n-hexanal, 3-methylpentanal, 4-methylpentanal, n-heptanal, n-oktanal, n-nonanal, n-dekanal. Tyto se hodí také pro homogenní kondenzaci.

Příklady aldehydů s jedním  $\alpha$ -atomem vodíku podle výše uvedené definice jsou : isobutyraldehyd, 2-methylbutyraldehyd, 2-methylpentanal, 2-ethylhexanal, cyklohexylaldehyd. Příklady pro aldehydy, které nemají žádný alfa-atom vodíku jsou: benzaldehyd, 2,2-dimethylpropa-

nal a formaldehyd. Aldehydy těchto dvou naposledy jmenovaných skupin mohou vstoupit do kondenzace aldolů jen s aldehydem se dvěma  $\alpha$ -atomy vodíku.

Látky, které se používají s výhodou pro způsob podle vynálezu jsou: n-butyraldehyd, n-valerylaldehyd, směs n-butyraldehydu a isobutyraldehydu, směsi z n-valerylaldehydu s 2-methylbutyraldehydu nebo 3-methylbutyraldehydu nebo odpovídající trojsložková směs. Rovněž se může používat směs z  $C_4$ - a  $C_5$ -aldehydů nebo směs isomerních  $C_9$ -aldehydů/ nonanalů. Tyto aldehydy se mohou vyrobit například hydroformylací olefinů.

Při použití více než jednoho aldehydu nebo směsi aldehydů se mohou jednotlivé složky přivádět do proudu roztoku katalyzátoru odděleně. Rovněž je možné, všechny edukty před přiváděním smísit a přivádět je společně. Dále se aldehydy mohou používat jako roztok. Jako rozpouštědlo se mohou používat inertní, v roztoku katalyzátoru téměř nerozpustné kapaliny, jako například uhlovodíky / pentan, cyklohexan, toluen/.

Další předměty předloženého vynálezu jsou použití produktů kondenzace aldolů, vyrobené způsobem podle vynálezu. Tyto se mohou také používat pro hydrogenaci nasycených alkoholů. Takto získané nasycené alkoholy slouží opět pro výrobu změkčovadel, detergentů nebo rozpouštědel. Jako předstupně pro změkčovadla na bázi alkoholů lze uvést zejména nenasyčené  $C_8$ - $C_{10}$ -aldehydy.

Dále se produkty kondenzace aldolů mohou převádět selektivní hydrogenací na nasycené aldehydy a tyto následující oxidací na karboxylové kyseliny, t.zn. mohou se používat pro výrobu karboxylových kyselin.

Kromě toho se nenasycené aldehydy v důsledku jejich reaktivity používají při mnoha syntézách. Další oblast použití nasycených a nenasycených aldehydů je jejich použití jako vonné látky.

Způsob kondenzace aldolů aldehydů podle vynálezu se může provádět v rozmezí teplot  $30^{\circ}\text{C}$  až  $200^{\circ}\text{C}$ , a s výhodou v rozmezí  $60^{\circ}\text{C}$  až  $150^{\circ}\text{C}$ .

Reakční trubice může být protékána v souproudu shora dolů nebo obráceně. Z bezpečnostních důvodů se dává přednost plnění shora.

Reakční teplo se může odvádět různými výměníky tepla. Výměníky tepla nemusí být při tom umístěny v blízkosti reakčního prostoru, nýbrž mohou ležet libovolně vně reaktoru. Jednotlivé tepelné toky jsou závislé na specifickém reakčním teplu jakož i požadovaných teplotách v reaktoru a na zařízeních pro zpracování.

Odvedené reakční teplo se může velice jednoduše využít, například při samotném procesu, pro vytápění destilačního zařízení nebo pro výrobu páry.

Směs kapalon, opouštějící reaktor, se dělí mechanicky v separátoru pro dělení kapaliny-kapaliny na fázi katalyzátoru a fázi produktu. To se může provádět v usazovacích nádržích různé konstrukce nebo v odstředivkách. Z důvodů nákladů se dává přednost usazovacím nádržím.

Prodlevy v dělicím zařízení nejsou sice v zásadě kritické, ale s výhodou se udržují malé. To má následující výhody: dělicí zařízení je malé a proto investice na ně přiměřeně nízké. Při krátkých prodlevách fází nedochází prakticky v separátorech k žádné tvorbě vedlej-

ších reakcí. Aby dělení fází probíhalo rychle, musí být rozdíl hustoty obou fází dostatečně velký a jejich viskozity musí být malé. Všechny tři veličiny jsou funkcí teploty a dají se snadno zjistit orientačními pokusy.

Kromě toho se může hustota a viskozita roztoku katalyzátoru měnit výběrem rozpouštědel a koncentrace katalyzátoru. Dále je možné měnit hustotu a viskozitu fáze produktu přísadou rozpouštědla. Dělení fází se může provádět v širokém rozmezí teplot. Při tom teplota při dělení může být i vyšší než teplota látky vynášené z reakce na výstupu z reaktoru. Z energetických důvodů není ale výhodné, když se používá vyšší teplota než je teplota kapaliny na výstupu z reaktoru. Za nejhlubší možnou teplotu je třeba považovat teplotu tuhnutí jedné z obou kapalných fází. S ohledem na krátké dělicí časy se ale, jak je to uvedeno výše, nevolí žádné hluboké teploty.

Vznikající reakční voda zřěduje roztok katalyzátoru a musí se proto neustále z procesu odstraňovat. To se může provádět destilací látky vystupující z reaktoru, přičemž odpadá azeotrop obsahující vodu. Tento se může opět dělit na vodnou a organickou fázi. Část vodné fáze se může pro vyrovnění bilance vody vyhodit. Přebytečná voda se může odstranit také destilací z oddělené fáze katalyzátoru. Kromě toho se reakční voda může oddělit pro odběr části roztoku katalyzátoru.

Proud produktu se může po oddělení čistit známými způsoby, například destilací.

Oddělený roztok katalyzátoru, popřípadě po vyhození malého dílčího množství a příslušného doplnění čerstvým roztokem katalyzátoru, vrátit zpět do reaktoru.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady mají popsát vynález, aniž by se tím omezila jeho oblast použití, která vyplývá z patentových nároků.

Kondenzace aldolů aldehydů způsobem podle vynálezu se prováděla v pokusném zařízení, které je znázorněno na obr. 1. Do této se čerpadlem 1 čerpá v okruhu kontinuální fáze 2 katalyzátoru. Ke katalyzátoru se přimíchává aldehyd nebo směs aldehydů potrubím 3 nebo v případě odděleného napájení různých aldehydů potrubím 2 a 4. V dále uvedených příkladech se edukty přimíchávaly výhradně přes potrubí 3. Takto získaná vícefázová směs se v příkladech 3 až 14 čerpala potrubím 5 trubkovým reaktorem 6 s délkou 3 m a průměrem 17,3 mm, který byl vybaven statickými míchacími prvky s hydraulickým průměrem 2 mm. V příkladech 1 a 2 se použily jiné reaktory, jejichž rozměry jsou tam uvedeny. Vznikající směs, sestávající z reakčního produktu, nezreagovaného eduktu a katalyzátoru se zbavily vedením přes potrubí 7 v ve zvoleném odlučovači 8 plynu snadno těkavých složek a dále vyhozením přes potrubí 9. Pro dále uvedené příklady, vyjma příkladu 2, bylo toto potrubí uzavřeno.

Proud 10 kapaliny, odpadající po odplynění 8, se zaváděl do separátoru 11 fází. Zde se oddělila fáze 2 katalyzátoru přes potrubí 2 a znovu se přivedla do okruhu. Organická fáze protékající přes jez, která obsahuje reakční produkt, se může odebírat přes potrubí 12.

Reakční teplo se odvádělo přes výměníky 13, 14 a 15 tepla, umístěné vně reaktoru.

Jako rozpouštědlo pro katalyzátor se používala voda nebo směs, sestávající z vody a diethylenglykolu /DEG/.

Pokusné dvojice 3 a 4,5 a 6,7 a 8, 9 a 10, 11 a 12, stejně tak jako 13 a 14 dokumentují zřetelně zvýšení konverze při použití směsi rozpouštědel.

Tabulky 3 až 14 připojené k příkladům popisují složení katalyzátoru v hmotnostních procentech, přivedené množství aldehydu a jeho složení v plošných procentech analýzy plynovou chromatografií.

V dolní oblasti stávající druhé tabulky každého příkladu je uvedeno složení produktu rovněž v plošných procentech analýzy plynovou chromatografií. Pro dokumentaci příkladů 3 až 14 nebyl pro přehlednost dělán rozdíl mezi isomery jednotlivých  $C_5$ -kyselin popřípadě  $C_5$ -alkoholů. Tyto hodnoty jsou shrnuty jako "alkohol" popřípadě "kyselina". Rovněž jsou shrnuty jako "adiční sloučeniny aldol" nasycené 3-hydroxyalkanaly  $C_5$ -aldehydů. "Trimery" popisují podíl těžkovroucích látek, které vznikly z reakce aldolů / adice a kondenzace tří  $C_5$ -aldehydů/.

V horní oblasti stávající druhé tabulky v příkladech jsou uvedeny prostorově-časové výtěžky /RZA/, konverze /U/ aldehydů, selektivity /S/ požadovaných produktů kondenzace aldolů a faktor /B/ zatížení trubkového reaktoru. U popsání složení katalyzátoru je nutné si uvědomit, že se u příkladů 3 až 14 jedná o počáteční hodnoty. Podíl NaOH a zvoleného DEG byl mírně zředěn reakční vodou z kondenzace aldolu. Kromě toho Cannizzarova reakce, probíhající souběžně s kondenzací aldolu, k neutralizaci alkalického katalyzátoru. Tyto dva účinky jsou ale v pozorovaném časovém údobí tak malé, že je to pro popis pokusů a výsledky pokusů zcela nepodstatné.

## Příklad 1 /srovnávací příklad/

## Výroba propylheptenalů z n-pentanalů

Propylheptenal se vyrobil kondenzací n-pentanalů v průtočném reaktoru. Dimenzování reaktoru, poměr fází mezi organickou fází a vodnou fází katalyzátoru a proudění byly zvoleny opíraje se o velkoprovozní způsob výroby 2-ethylhex-2-enalů. Reaktor výše popsáného pokusného zařízení /obr. 1/ byl vyměněn za 60 m dlouhou DN20-trubku. Objem reaktoru byl 19 l. /Při zde nepopsaném pokusu bylo zjištěno, že se pomocí tohoto reaktoru může dobře simulovat velkoprovozní způsob výroby 2-ethylhex-2-enalů/.

Okruh katalyzátoru byl 500 l/h / 2,7% vodný NaOH/, n-pentanal byl napájen objemovou rychlostí 50 l/h.

Při kontinuálním provozu byly získány následující výsledky:

|                                    | příklad 1a               | příklad 1b               |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| teplota                            | 95 °C                    | 130 °C                   |
| tlak                               | 1,0 bar                  | 2,7 baru                 |
| n-pentanal                         | 24,0 % mol               | 3,0 % mol                |
| 2-propylheptenal                   | 69,5 % mol               | 94,4 % mol               |
| zbytek /hlavně vysokovroucí látky/ | 6,5 % mol                | 2,6 % mol                |
| prostorově-časová výtěžnost        | 1,3 t/m <sup>3</sup> *h/ | 1,8 t/m <sup>3</sup> *h/ |

Faktor B zatížení byl 0,02

## Příklad 2

## Výroba 2-propylheptenalů

Jako reaktor byla zvolena 995 mm dlouhá DN15-trubka /vnitřní průměr 17,9/. Reaktor byl naplněn síťovou kovovou kroužkovou výplní /Vereinigte Füllkörperfabriken, VFF, 4\*4 mm s můstkem, povrch asi 2100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>/, které se používají pro destilaci. Pokusně byl v naplněném reaktoru zjištěn podíl výplňových tělísek v objemu reaktoru 8,5 %. Podíl prázdné trubky byl tedy 91,5 %, to odpovídalo volnému objemu reaktoru 229 cm<sup>3</sup>. Bylo vypočítáno, že účinný hydraulický průměr byl  $d_H = 1,913$ .

Během kontinuálního pokusu byl obsah NaOH v roztoku katalyzátoru udržován přidávkem 1 molárního roztoku NaOH na 2,85 % hmotn.

Okruh katalyzátoru byl 400 l/h, n-pentanal byl napájen rychlostí 1,0 l/h. Pro inertizaci bylo dodatečně přidáváno malé množství dusíku /0,5 mol/h/.

Dusík obsažený v surovém produktu uniká spolu s azeotrolem z vody, n-pentanalem a produkty z odlučovače 8 plynu potrubím 9. Tento proud se chladí /chladič a odlučovač nejsou na obr. 1 znázorněny/. Při tom odpadá organická fáze a vodná fáze. Organická fáze se zavádí do odlučovače 11 produktu. Vodná fáze se zahodí.

Pokus se prováděl při 1 baru a 95 °C. Faktor B zatížení byl 9,92.

Při rovnováze se získal produkt s následujícím průměrným složením:

|                                       | edukt      | produkt    |
|---------------------------------------|------------|------------|
| n-pentanal                            | 97,7 % mol | 7,7 % mol  |
| propylheptenal                        |            | 89,8 % mol |
| zbytek /hlavně vysokovroucí<br>látky/ | 2,3 % mol  | 2,5 % mol  |

Vypočítaná prostorově-časová výtěžnost je  $2,6 \text{ t/m}^3\text{h}$

Tento pokus ukázal, že se již při  $95^\circ\text{C}$  dosáhne v jen 1 m dlouhé trubce vysoká konverze při malé tvorbě vysokovroucích látek. Způsob podle vynálezu poskytl vyšší prostorově-časové výtěžky než konvenční způsob / srovnávací příklad 1/.

### Příklad 3

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci aldolu n-pentanalů na 2-propylheptenal / 1+1-produkt/. Reaktorem proudí reaktanty při vlastním tlaku se zatížením katalyzátoru  $400 \text{ kg/h}$  při teplotě  $110^\circ\text{C}$ . Jako reaktor byla použita 3 m dlouhá DN15-trubka / vnitřní průměr 17,3 mm/. Reaktor byl naplněn výplňovými tělísky firmy Sulzer s hydraulickým průměrem 2 mm /SMV 2/.

### Katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 2,34 % hmotn.  |
| voda               | 97,66 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,11           |
| složení eduktu     |                |

|            |               |
|------------|---------------|
| n-pentanal | 96,1 % hmotn. |
| aldoly     | 0,9 % hmotn.  |
| trimery    | 1,4 % hmotn.  |
| zbytek     | 1,6 % hmotn.  |

Byl získán následující výsledek:

|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| RZA /t/m <sup>3</sup> /h  | 3,9          |
| konverze                  | 97,6 %       |
| sélektivita               | 96,2%        |
| B                         | 15,34        |
| n-pentanal                | 2,3 % hmotn. |
| /nezreagovaný n-pentanal/ |              |
| 2-propylheptenal          | 94,0 % hmotn |
| produkty adice aldolu     | 0,7 % hmotn. |
| trimery                   | 1,0 % hmotn. |
| zbytek                    | 2,0 % hmotn. |

#### Příklad 4

Tento příklad popisuje způsob kondenzace aldolů n-pentanalů podle vynálezu na 2-propylheptenal /1+1-produkt/ za použití kosolventu diethylenglykolu /DEG/. Reaktorem, podle příkladu/3/ protékaly reaktanty s vlastním tlakem při zatížení katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

#### katalyzátor

|                     |                |
|---------------------|----------------|
| c NaOH              | 3,76 % hmotn.  |
| diethylenglykol     | 50,00 % hmotn. |
| voda                | 46,24 % hmotn. |
| proud eduktu / l/h/ | 4,02           |

#### složení eduktu

|            |               |
|------------|---------------|
| n-pentanal | 96,1 % hmotn. |
| aldoly     | 1,3 % hmotn.  |
| trimery    | 0,8 % hmotn.  |
| zbytek     | 1,7 % hmotn.  |

## Příklad 5

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci aldolu 3-Methylbutanal /3-MBA/ na 2-isopropyl-5-methylhexenal /3+3/. Reaktorem / podle příkladu 3/ protékaly reaktanty s vlastním tlakem při zatížení katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

## katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 2,44 % hmotn.  |
| voda               | 97,56 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,27           |

## složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 3-methylbutanal | 98,7 % hmotn. |
| aldoly          | 0,2 % hmotn.  |
| trimery         | 0,1 % hmotn.  |
| zbytek          | 0,1 % hmotn.  |

Byly dosaženy následující výsledky:

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| RZA /t/m <sup>3</sup> /h/   | 3,2           |
| konverze                    | 78,2 %        |
| selektivita                 | 93,3%         |
| B                           | 15,48         |
| 3-methylbutanal             | 21,6 % hmotn. |
| alkohol                     | 1,2 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-5-methylhexenal | 72,0 % hmotn. |
| adiční produkty aldolu      | 1,1 % hmotn.  |
| trimery                     | 1,5 % hmotn.  |
| zbytek                      | 2,6 % hmotn.  |

## Příklad 6

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci aldolu 3-methylbutanal /3-MBA/ na 2-iso-propyl-5-methylhexenal /3+3/ za použití kosolventu diethylenglykolu /DEG/. Reaktorem /podle příkladu 3/ proudily reaktanty při vlastním tlaku se zatížením katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

katalyzátor-----

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 3,46 % hmotn.  |
| diethylenglykol    | 50,0 % hmotn.  |
| voda               | 46,54 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,00           |

## složení eduktu

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
| 3-methylbutanal       | 98,9 % hmotn. |
| produkty adice aldolu | 0,2 % hmotn.  |
| trimery               | 0,1 % hmotn.  |
| zbytek                | 0,8 % hmotn.  |

Byl dosažen následující výsledek:

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| RZA /t/m <sup>3</sup> /h/   | 3,7           |
| konverze                    | 95,7 %        |
| selektivita                 | 95,2%         |
| B                           | 13,91         |
| 3-methylbutanal             | 4,2 % hmotn.  |
| alkohol                     | 0,5 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-5-methylhexenal | 90,1 % hmotn. |
| trimery                     | 2,6 % hmotn.  |
| zbytek                      | 2,6 % hmotn.  |

## Příklad 7

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci koaldolu n-pentanal a 2-methylbutanal /2-MBA/ na isodecenal, sestávající z isomerů 2-propyl-4-methylhexenal /1+2/ jakož i 2-propylheptenal /1 + 1/. Reaktorem /podle příkladu 3/ proudí reaktanty s vlastním tlakem při zatížení katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

katalyzátor-----

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| c NaOH             | 2,27 % hmotn. |
| voda               | 97,3 %        |
| proud eduktu /l/h/ | 4,17          |

## složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 2-methylbutanal | 51,3 % hmotn. |
| n-pentanal      | 46,0 % hmotn. |
| kyselina        | 0,3 % hmotn.  |
| aldoly          | 0,9 % hmotn.  |
| trimery         | 0,1 % hmotn.  |
| zbytek          | 1,3 % hmotn.  |

Byl získán následující výsledek:

|                           |               |
|---------------------------|---------------|
| RZA /t/m <sup>3</sup> /h/ | 2,3           |
| konverze                  | 57,7 %        |
| selektivita               | 94,8%         |
| B                         | 15,40         |
| 2-methylbutanal           | 33,0 % hmotn. |
| n-pentanal                | 3,1 % hmotn.  |
| alkohol                   | 0,3 % hmotn.  |
| kyselina                  | 1,2 % hmotn.  |
| 2-propyl-4-methylhexenal  | 24,4 % hmotn. |

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
| 2-propylheptenal      | 34,3 % hmotn. |
| produkty adice aldolu | 1,4           |
| trimery               | 1,1           |
| zbytek                | 1,4           |

## Příklad 8

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci koaldolu n-pentanalů a 2-methylbutanalů /2-MBA/ na isodecenal, sestávající z isomerů 2-propyl-4-methylhexenalů /1+2/ jakož i 2-propylheptenalů /1+1/ za použití kosolventu diethylenglykolu /DEG/. Reaktorem /podle příkladu 3/ proudily reaktanty při vlastním tlaku a se zatížením katalyzátoru 400 kg/h, při teplotě 110 °C.

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| katalyzátor        |                |
| c NaOH             | 3,25 % hmotn.  |
| diethylenglykol    | 45,00 % hmotn. |
| voda               | 51,75 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 3,66           |

## složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 2-methylbutanal | 45,4 % hmotn. |
| n-pentanal      | 51,2 % hmotn. |
| kyselina        | 0,4 % hmotn.  |
| aldoly          | 0,1 % hmotn.  |
| trimery         | 0,1 % hmotn.  |
| zbytek          | 1,8 % hmotn.  |

Byl dosažen následující výsledek:

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| RZA /t/m <sup>3</sup> /h | 2,7           |
| konverze                 | 77,0 %        |
| selektivita              | 94,9%         |
| B                        | 13,75         |
| 2-methylbutanal          | 18,4 % hmotn. |
| n-pentanal               | 0,3 % hmotn.  |
| alkohol                  | 0,8 % hmotn.  |
| kyselina                 | 0,9 % hmotn.  |
| 2-propyl-4-methylhexenal | 45,2 % hmotn. |
| 2-propylheptenal         | 28,5 % hmotn. |
| produkty adice aldolu    | 0,9 % hmotn.  |
| trimery                  | 4,1 % hmotn.  |
| zbytek                   | 1,2 % hmotn.  |

## Příklad 9

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci koaldolu n-pentanal a 3-methylbutanal /3-MBA/ na isodecenal, sestávající z isomerů 2-propyl-5-methylhexenalu a 2-isopropylheptenalu /1+3/ jakož i 2-propylheptenalu /1+1/. Reaktorem /podle příkladu 3/ proudily reaktanty vlastním tlakem, se zatížením katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 2,13 % hmotn.  |
| voda               | 97,87 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,14           |

## složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 3-methylbutanal | 45,8 % hmotn. |
| n-pentanal      | 52,4 % hmotn. |

|          |              |
|----------|--------------|
| kyselina | 0,3 % hmotn. |
| aldoly   | 0,9 % hmotn. |
| trimery  | 0,1 % hmotn. |
| zbytek   | 0,5 % hmotn. |

Byl dosažen následující výsledek:

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| RZA/t/m <sup>3</sup> /h/ | 3,7           |
| konverze                 | 88,6 %        |
| selektivita              | 98,3 %        |
| B                        | 15,38         |
| 3-methylbutanal          | 7,7 % hmotn.  |
| n-pentanal               | 1,4 % hmotn.  |
| kyselina                 | 0,3 % hmotn.  |
| 2-propyl-5-methylhexenal | 12,6 % hmotn. |
| 2-isopropylheptenal      | 51,8 % hmotn. |
| 2-propylheptenal         | 22,4 % hmotn. |
| produkty adice al-       |               |
| dolů                     | 1,4 % hmotn.  |
| trimery                  | 1,8 % hmotn.  |
| zbytek                   | 0,7 % hmotn.  |

#### Příklad 10

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci koaldolu n-pentanalů a 3-methylbutanalů /3-MBA/ na isodecenal, sestávající z isomerů 2-propyl-5-methylhexenalů a 2-isopropylheptenalů /1+3/ jakož i 2-propylheptenalů /1+1/ za použití kosolventu diethylenglykolu /DEG/. Reaktorem Podle příkladu 3/ proudily reaktanty

vlastním tlakem, při zatížení katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

#### katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 3,52 % hmotn.  |
| diethylenglykol    | 50,00 % hmotn. |
| voda               | 46,48 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,21           |

#### složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 3-methylbutanal | 51,7 % hmotn. |
| n-pentanal      | 45,7 % hmotn. |
| kyselina        | 0,7 % hmotn.  |
| aldoly          | 1,0 % hmotn.  |
| trimery         | 0,1 % hmotn.  |
| zbytek          | 0,9 % hmotn.  |

Byl docílen následující výsledek:

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| RZA/t/m <sup>3</sup> /h/ | 4,1 % hmotn.  |
| konverze                 | 97,5 % hmotn. |
| selektivita              | 97,6%         |
| B                        | 14,09         |
| 3-methylbutanal          | 1,8 % hmotn.  |
| n-pentanal               | 0,1 % hmotn.  |
| alkohol                  | 0,1 % hmotn.  |
| kyselina                 | 0,1 % hmotn.  |
| 2-propyl-5-methylhexenal | 20,5 % hmotn. |
| 2-isopropylheptenal      | 55,1 % hmotn. |
| 2-propylheptenal         | 18,1 % hmotn. |
| produkty adice aldolů    | 1,2 % hmotn.  |
| trimery                  | 2,1 % hmotn.  |
| zbytek                   | 0,9 % hmotn.  |

## Příklad 11

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci aldolu 2-MBA a 3-MBA na isodecenal, sestávající z isomerů 2-isopropyl-4-methylhexenal /2+3/ jakož i 2-isopropyl-5-methylhexenal /3+3/. Reaktorem podle příkladu 3/ proudily reaktanty při vlastním tlaku se zatížením katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 2,51 % hmotn.  |
| voda               | 97,49 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,39           |

složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 3-methylbutanal | 48,0 % hmotn. |
| 2-methylbutanal | 47,5 % hmotn. |
| kyselina        | 3,6 % hmotn.  |
| aldoly          | 0,1 % hmotn.  |
| zbytek          | 0,8 % hmotn.  |

Byl dosažen následující výsledek:

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| RZA/t/m <sup>3</sup> /h/    | 1,4           |
| konverze                    | 35,7 %        |
| selektivita                 | 86,7%         |
| B                           | 15,59         |
| 3-methylbutanal             | 18,4 % hmotn. |
| 2-methylbutanal             | 39,4 % hmotn. |
| alkohol                     | 0,4 % hmotn.  |
| kyselina                    | 2,8 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-4-methylhexenal | 6,2 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-5-methylhexenal | 28,0 % hmotn. |

|                       |              |
|-----------------------|--------------|
| produkty adice aldolů | 2,1 % hmotn. |
| trimery               | 1,5 % hmotn. |
| zbytek                | 1,2 % hmotn. |

## Příklad 12

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci aldolů 2-MBA a 3-MBA na isodecenal, sestávající z isomerů 2-isopropyl-4-methylhexenalu /2+3/, jakož i 2-isopropyl-5-methylhexenalu /3+3/ za použití kosolventu diethylenglykolu /DEG/. Reaktorem /podle příkladu 3/ proudily reaktanty při vlastním tlaku a se zatížením katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 3,45 % hmotn.  |
| diethylenglykol    | 50,00 % hmotn. |
| voda               | 46,55 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,14           |

## složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 3-methylbutanal | 47,6 % hmotn. |
| 2-methylbutanal | 51,6 % hmotn. |
| kyselina        | 0,6 % hmotn.  |
| zbytek          | 0,3 % hmotn.  |

Byl dosažen následující výsledek:

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| RZA/t/m <sup>3</sup> /h/ | 2,4    |
| konverze                 | 63,1 % |
| selektivita              | 91,0%  |
| B                        | 14,04  |

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| 3-methylbutanal             | 3,1 % hmotn.  |
| 2-methylbutanal             | 28,7 % hmotn. |
| alkohol                     | 1,5 % hmotn.  |
| kyselina                    | 1,2 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-4-methylhexenal | 27,0 % hmotn. |
| 2-isopropyl-5-methylhexenal | 34,0 % hmotn. |
| produkty adice aldolů       | 0,6 % hmotn.  |
| trimery                     | 2,5 % hmotn.  |
| zbytek                      | 1,4 % hmotn.  |

## Příklad 13

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci koaldolů n-pentanal, 2-MBA, a 3-MBA na isodecenal, sestávající z isomerů 2-propylheptenal /1+1/, 2-propyl-4-methylhexenal /1+2/, 2-isopropylheptenal /1+3/, 2-isopropyl-4-methylhexenal /2+3/ jakož i 2-isopropyl-5-methylhexenal /3+3/. Reaktorem /podle příkladu 3/ proudily reaktanky při vlastním tlaku, se zatížením katalyzátoru 400 kg/h při teplotě 110 °C.

katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 2,62 % hmotn.  |
| voda               | 97,38 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 3,97           |

## složení eduktu

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 3-methylbutanal | 27,7 % hmotn. |
| 2-methylbutanal | 35,3 % hmotn. |
| n-pentanal      | 34,8 % hmotn. |
| kyselina        | 0,4 % hmotn.  |
| aldoly          | 0,7 % hmotn.  |
| zbytek          | 1,1 % hmotn.  |

Byl dosažen následující výsledek:

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| RZA/t/m <sup>3</sup> /h/    | 2,5           |
| konverze                    | 62,8 %        |
| selektivita                 | 97,3%         |
| B                           | 15,19         |
| 3-methylbutanal             | 7,4 % hmotn.  |
| 2-methylbutanal             | 22,5 % hmotn. |
| n-pentanal                  | 1,6 % hmotn.  |
| nezreagovaný n-pentanal     |               |
| alkohol                     | 0,2 % hmotn.  |
| kyselina                    | 0,4 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-4-methylhexenal | 2,2 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-5-methylhexenal | 7,3 % hmotn.  |
| 2-propyl-4-methylhexenal    | 10,4 % hmotn. |
| 2-isopropylheptenal         | 31,9 % hmotn. |
| 2-propylheptenal            | 13,9 % hmotn. |
| produkty adice aldolů       | 1,7 % hmotn.  |
| trimery                     | 0,6 % hmotn.  |
| zbytek                      | 0,7 % hmotn.  |

#### Příklad 14

Tento příklad popisuje způsob podle vynálezu pro kondenzaci koaldolů n-pentanalů, 2-MBA a 3-MBA na isodecenal, sestávající z isomerů 2-propylheptenalů /1+1/, 2-propyl-4-methylhexenalů /1+ 2/, 2-isopropylheptenalů /1 + 3/, 2-isopropyl-4-methylhexenalů /2 + 3/ jakož i 2-isopropyl-5-methylhexenalů /3 + 3/ za použití kosolventu diethylen-glykolu /DEG/. Reaktorem /podle příkladu 3/ proudily reaktanty při vlastním tlaku, při zatížení katalyzátoru 400 kg/h a při teplotě 110 °C.

# katalyzátor

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| c NaOH             | 3,50 % hmotn.  |
| diethylenglykol    | 50,00 % hmotn. |
| voda               | 46,50 % hmotn. |
| proud eduktu /l/h/ | 4,11           |
| 3-methylbutanal    | 33,0 % hmotn.  |
| 2-methylbutanal    | 32,0 % hmotn.  |
| n-pentanal         | 31,8 % hmotn.  |
| kyselina           | 0,9 % hmotn.   |
| aldoly             | 1,0 % hmotn.   |
| trimery            | 0,4 % hmotn.   |
| zbytek             | 0,9 % hmotn.   |

Byl dosažen následující výsledek:

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| RZA/t/m <sup>3</sup> /h     | 3,3           |
| konverze                    | 80,0 %        |
| selektivita                 | 98,1%         |
| B                           | 14,01         |
| 3-methylbutanal             | 1,9 % hmotn.  |
| 2-methylbutanal             | 13,9 % hmotn. |
| n-pentanal                  | 0,1 % hmotn.  |
| /nezreagovaný n-pentanal/   |               |
| alkohol                     | 1,1 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-4-methylhexenal | 8,9 % hmotn.  |
| 2-isopropyl-5-methylhexenal | 12,9 % hmotn. |
| 2-propyl-4-methylhexenal    | 18,6 % hmotn. |
| 2-isopropylheptenal         | 29,4 % hmotn. |
| 2-propylheptenal            | 3,8 % hmotn.  |
| produkty adice aldolů       | 0,8 % hmotn.  |
| trimery                     | 0,8 % hmotn.  |
| zbytek                      | 2,0 % hmotn.  |

## P A T E N T O V É N Ā R O K Y

j, Způsob katalytického provádění kondenzace aldolů aldehydů vícefázovou reakcí v trubkovém reaktoru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor je obsažen v kontinuální fázi a v dispergované fázi je obsažen alespoň jeden aldehyd a faktor B zatížení trubkového reaktoru je rovný nebo větší než 0,8.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aldehydy obsahují 1 až 15 atomů uhlíku.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je použit jen jeden aldehyd.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá směs několika aldehydů se stejným počtem atomů uhlíku.

5. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije směs aldehydů s různým počtem atomů uhlíku.

6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kontinuální fáze sestává z největší části z vody.

7. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kontinuální fáze sestává z největší části z vody a ve vodě rozpustného organického rozpouštědla.

8. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako katalyzátor používá ve vodě rozpustná zásaditá sloučenina.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako katalyzátor používají hydroxidy, hydrogenuhličitany, uhličitany, karboxyláty nebo jejich směsi ve formě jejich sloučenin s alkalickými kovy nebo kovy alkalických zemin.

10. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor je v kontinuální fázi obsažen v koncentracích 0,1 až 15 % hmotn.

11. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že faktor B zatížení je větší nebo rovný 0,9.

12. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že faktor B zatížení je větší nebo rovný 1,0.

13. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr kontinuální fáze k disperzní fázi nebo disperzním fázím je větší než 2.

14. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že nejméně jedna fáze obsahující aldehyd je dispergována energií zavedenou do trubkového reaktoru kontinuální fází.

15. Použití produktů kondenzace aldolů podle nároků 1 až 14 pro výrobu nasycených alkoholů hydrogena-

cí produktů kondenzace aldolů.

16. Použití produktů kondenzace aldolů, vyrobených podle nároků 1 až 14, po jejich hydrogenaci na od-  
šovídající alkoholy pro výrobu změkčovadel, detergentů  
nebo rozpouštědel.

17. Použití produktů kondenzace aldolů, vyrobených  
podle nároků 1 až 14, pro výrobu nasycených karboxylo-  
vých kyselin selektivní hydrogenací produktů kondenzace  
aldolů a následující oxidací.

02.11.00

PV 2000-4077

OBR. 1

