



296464

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
RHEINPREUSSEN AKTIENGESELLSCHAFT FÜR BER
GBAU UND CHEMIE, de nacionalidad alemana
domiciliada en HOMBERG (Niederrhein)
(Alemania); por: " PROCEDIMIENTO PARA LA
FABRICACION CONTINUA DE METILISOPROPENIL
CETONA EN FASE LIQUIDA".

==**==

Mientras que la metil-vinilcetona se prepara hoy día convenientemente por adición de agua a vinil-acetileno, se carece de un procedimiento correspondiente para la fabricación de la metil-isopropenilcetona homóloga.

5. La fabricación de metilisopropenilcetona en fase líquida se realizaba hasta ahora en dos etapas; en la primera etapa la metilacetona se condensaba con formaldehído al estado de 2-metil-butanol-(1)-on-(3) y, en la segunda etapa, el cetoalcohol se deshidrató al estado de metilisopropenilcetona.

10. También es conocida ya la práctica de hacer reaccionar metilacetona, formaldehído y una amina apropiada al estado del corres-

296464



pendiente compuesto mannítico y de disociar térmicamente este último, en una etapa posterior, en metilisopropenilcetona y amina.

5. Según el procedimiento de la memoria de patente americana 2.510.914 se trabaja asimismo en dos etapas. El compuesto metilol obtenido por condensación catalizada básicamente de metiletilcetona con formaldehído, es deshidratado con ácidos fuertes al estado de cetona no saturada.

10. Según el procedimiento de la memoria de patente sueca 102.692 se trabaja en la fase de vapor, en donde a 280-300° se hacen pasar por gel silícico metiletilcetona y formaldehído al 30%, mientras que conforme a los datos de la memoria de patente francesa 874.411 se emplean sales de plomo como catalizadores de fase de vapor. Los citados procedimientos, o son procedimientos de dos etapas en los que se trabaja con catalizadores básicos, que una vez realizada la condensación se neutralizan con ácidos, o bien son procedimientos de fase de vapor con rendimientos de tiempo-espacio relativamente bajos, en los que debido a las altas temperaturas de condensación se favorece mucho la formación de productos secundarios.

20. Por el contrario, el invento se refiere a un procedimiento continuo de etapa única en fase líquida, por el que se obtiene metilisopropenilcetona en altos rendimientos.

25. El procedimiento consiste en conducir una mezcla de metiletilcetona con formaldehído acuoso a altas temperaturas por un cambiador ácido de cationes. Como quiera que, como es sabido, la metilisopropenilcetona es muy reaccionable e inestable, fué sumamente sorprendente que a las temperaturas de reacción empleadas, no se produjese ninguna resinificación y, por consiguiente, ninguna inactivación del cambiador de cationes utilizado como agente de condensación.



Después tampoco era de esperar que el curso de la reacción no fuese influido desfavorablemente por el contenido de agua en la mezcla reaccionante aportada. Una ventaja singular del procedimiento sugerido por el invento es que mientras que se desarrolla la reacción

5. en el producto de la misma no entra ninguna clase de constituyentes inorgánicos, tales como sales o sustancia básicas, y que por lo mismo está suprimida la neutralización posterior o eliminación de las sales. Así, debido a la total ausencia de sales no se ve alterada en lo más mínimo, por ejemplo, la hidrogenación catalítica de la metilisopro-

10. penilcetona al estado de metilisopropilcetona en la fase líquida por intermedio de catalizadores de paladio, mientras que de otro modo, la mínima presencia de sales anula rápidamente la actividad del contacto de metal noble.

Como cambiadores ácidos de cationes están indicados, por

15. ejemplo, resinas que contienen grupos del ácido sulfónico y/o grupos carboxilo, del ácido fosfónico o del ácido arsónico, a base de polimerización o condensación. Como cambiadores de cationes a base de polimerización interesan los polimerizados mixtos de compuestos monofuncionales susceptibles de polimerización, tales como estírol, o, m, p,

20. metilestírol y etilestírol, vinilnaftaleno, ácido acrílico o ácido metacrílico y los compuestos difuncionales y polifuncionales, tales como divinilbencol, divinilsulfona, etilendimetacrilato, divinilcetona, vinilmaleato, ester vinílico del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico etc., Cambiadores de cationes apropiados a base de

25. condensación son las resinas fenólicas, que se obtienen a partir de fenoles y sus productos de sustitución, hidrocarburos sulfonados solos o mezclados entre sí y cetonas o aldehidos.

296464



Ha resultado ventajoso emplear para el procedimiento sugerido por el invento, cambiadores de cationes muy ácidos de buena estabilidad a la temperatura. Estos cambiadores de cationes son resinas de poliestiroldivinilbenzol que contienen grupos del ácido sulfónico, tales como Doves 50-X8 de la Dow- Chemical Company, Midland, Mich, Estados Unidos.

El procedimiento en cuestión se puede realizar por cargas o en régimen continuo. Para el procedimiento continuo puede uno servirse del procedimiento de lecho sólido o del de suspensión.

La cantidad del cambiador de cationes no tiene ningún límite en sentido ascendente. En el procedimiento de suspensión, la cantidad de cambiador de cationes puede ascender, por ejemplo, a 0,5-100 partes en volumen, de preferencia 20-50 partes en volumen por cada 100 partes en volumen de los reactivos líquidos empleados.

La relación molar de metiletilcetona a formaldehído debe estar desplazada en beneficio de la metiletilcetona y debe ser convenientemente de 1 : 1 hasta 10 : 1, de preferencia 6 : 1 hasta 8 : 1. Las temperaturas aplicadas en el procedimiento sugerido por el invento oscilan entre 50 y 150°C, y convenientemente son de 80 a 130°C. La presión se rige por la composición de la mezcla reaccionante y por la temperatura. En la región de temperatura de 50 a 150°C y con la relación molar de metiletilcetona a formaldehído de 1 : 1 hasta 10 : 1, la presión es, por ejemplo, de 0,5 a 20 atm.

La velocidad de paso de la mezcla reaccionante puede fluctuar dentro de amplios límites, y se rige por las temperaturas de reacción aplicadas.

La metilisopropenilcetona se aísla de la mezcla reaccionante conforme a procedimientos conocidos, por fraccionamiento en una columna de destilación de gran selectividad separadora, y se trabaja



inferior con un contenido de 1,95 % de metilisopropenilcetona. Por consiguiente, el rendimiento en metilisopropenilcetona en la capa superior es de 394 g y, en la inferior, de 6,05 g. Así pues, el rendimiento total en metilisopropenilcetona asciende a 400,05 g ó 81,8 % del teórico, referido al formaldehído introducido.

_____ E J E M P L O 2. _____

En las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 1, se hacen pasar por la estufa de reacción 3,6 l (3,1 kg) de una mezcla de metiletilcetona y de solución acuosa de formaldehído al 30% en la relación molar de 8 : 1. Después de descargar y enfriar el producto de la reacción, se le separa en 2940 g de una capa superior, y en 68 g de una inferior con 11,7 % y 0,59 % respectivamente de metilisopropenilcetona. Por consiguiente, la capa superior contiene 344 g y, la inferior, 4 g de metilisopropenilcetona. Por lo tanto el rendimiento total es de 348 g de metilisopropenilcetona, o 91,1 % del teórico referido al formaldehído introducido.

_____ E J E M P L O 3. _____

Por el tubo de reacción descrito en el ejemplo 1 se hace pasar a 110°C 1,8 l por hora de una mezcla de metiletilcetona y de solución acuosa de formaldehído al 30 % en la relación molar de 3 : 1. Después de la descarga y del enfriamiento se separa la mezcla reaccionante en 4080 g de una capa superior con un contenido de 26,2 % de metilisopropenilcetona y en 1524 g de una capa inferior con un contenido de 3,1 % de metilisopropenilcetona. El rendimiento total calculado de ahí en metilisopropenilcetona asciende a 1117,6 g o 74,8 % del teórico, referido al formaldehído introducido.



EJEMPLO 4.

296404

En un agitador mecánico de presión, provisto de una camisa de vapor, se calienta hasta 115°C por calentamiento con 2,5 atm de vapor, bajo intensa remoción simultánea, 1 litro de una mezcla de metiletilcetona y de solución acuosa de formaldehído al 30 % en la relación molar de 6 : 1, así como 500 cm³ de un cambiador de cationes preparado por condensación de fenol y formaldehído en presencia de sulfito sódico. De este modo se establece una presión de 5,5 atm. La formación de metilisopropenilcetona se estipula a base del índice de hidrogenación de la mezcla reaccionante. Al cabo de media hora, el formaldehído ha reaccionado prácticamente por completo con la metiletilcetona. Después del enfriamiento se separa la mezcla reaccionante del catalizador, con lo que el filtrado se separa en dos capas. La capa superior contiene 79,0 % de la cantidad teóricamente prevista de metilisopropenilcetona, referido al formaldehído introducido. En la capa acuosa inferior existe todavía 1,5 % de la cantidad teórica de metilisopropenilcetona, referido al formaldehído introducido. El rendimiento total asciende por consiguiente al 80,5 % del teórico.

EJEMPLO 5.

En un agitador mecánico de presión de 2 litros con aparato de remoción, calefacción por camisa de vapor y bujía filtrante incorporada, se calientan hasta 115°C 1 litro de una mezcla de metiletilcetona y de solución acuosa de formaldehído al 30 % en la relación molar de 8 : 1, y 560 cm³ de un cambiador ácido de cationes a base de un polimerizado sulfonado de estírol-divinilbenzol, por ejemplo Doves 50-X 8 de la Dow Chemical Corporation, Midland, Mich. Estados Unidos. Al cabo de 20 minutos se empieza la introducción de 1600 g de

