



324254  
P. 31.270

P. 1243 Sp.

324254

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ  
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van  
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por: .

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE METIL ISOBUTIL  
CETONA Y/O DE METIL ISOBUTIL CARBINOL"

=====

El invento se refiere a un procedimiento para la  
preparación de metil isobutil cetona y/o de metil isobutil  
carbinol por hidrogenación catalítica en la fase líquida,  
por medio de un catalizador de níquel, de óxido de nio bito  
5 bruto, obtenido deshidratando diacetona alcohol con ácido  
sulfúrico.

Se conoce desde hace tiempo condensar acetona en  
diacetona alcohol, bajo la influencia de una sustancia bá-  
sica, y deshidratar este producto más aún para obtener



5 óxido de mesitilo con ácido sulfúrico. La condensación de la acetona puede ser conducida también de manera tal que se formen simultáneamente óxido de mesitilo y diacetona alcohol, siendo tratado el producto de reacción con ácido sulfúrico con el fin de convertir el diacetona alcohol presente en el mismo en óxido de mesitilo. El óxido de mesitilo así obtenido se debe considerar también que es óxido de mesitilo obtenido de la deshidratación de diacetona alcohol con ácido sulfúrico.

10 Es posible separar primeramente la acetona no transformada desde el diacetona alcohol y llevar a cabo seguidamente la deshidratación con ácido sulfúrico, pero esto no es necesario. Es también posible someter a toda la mezcla de reacción que contiene acetona y diacetona alcohol  
15 (y posiblemente ya óxido de mesitilo) al tratamiento con ácido sulfúrico y separar la mezcla por medio de destilación. En cualquier caso, la deshidratación se puede llevar a cabo muy apropiadamente por destilación en presencia de ácido sulfúrico. Esto se puede efectuar por medio de una  
20 gran variedad de formas especiales. Así, se obtiene óxido de mesitilo que ya contiene algunos porcentajes de agua y de algunos otros contaminantes. En esta memoria este óxido de mesitilo será denominado en lo que sigue "óxido de mesitilo bruto".

25 Es conocido también convertir el óxido de mesitilo en metil isobutil cetona y/o en metil isobutil carbinol por hidrogenación catalítica con ayuda de un catalizador de níquel.

30 El óxido de mesitilo bruto podría ser sometido antes de la hidrogenación a una nueva destilación con el

324254



fin de retirar el agua y otros contaminantes, pero ósto implica gastos extras y por esta razón se concede la preferencia a hidrogenar el óxido de mesitilo bruto tal como está.

5                   La hidrogenación se puede llevar a cabo en la fase líquida o en la fase gaseosa. La hidrogenación en la fase líquida es un procedimiento más simple ya que, entre otras cosas, es posible trabajar a temperaturas más bajas, el óxido de mesitilo no necesita ser evaporado previamente, y no se necesita volver a condensar el producto de reacción después de completarse la reacción. Los solicitantes han descubierto, sin embargo, que la hidrogenación en la fase líquida tienen el inconveniente de que la vida del estabilizador es muy corta.

10                   Se ha encontrado ahora que se puede orillar este inconveniente tratando el óxido de mesitilo bruto con peróxido de hidrógeno y una solución de un álcali caústico antes de la hidrogenación.

15                   El tratamiento con peróxido de hidrógeno y la solución de álcali caústico se puede llevar a cabo de manera simple añadiendo una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y de solución de álcali caústico al óxido de mesitilo bruto. Se puede asegurar un buen contacto entre los reaccionantes por agitación o con otras medidas apropiadas.

20                   El tiempo de contacto no necesita ser largo; en la mayor parte de los casos son bastante suficientes 10 segundos. En la práctica, sin embargo, es más conveniente trabajar con tiempos de contacto más largos y no existen impedimentos contra ésto.

25                   El peróxido de hidrógeno y la solución de álcali



cáustico pueden ser añadidos al óxido de mesitilo en cualquier sucesión predeterminada, o simultáneamente. En vista del grado de estabilidad comparativamente bajo del peróxido de hidrógeno en un medio alcalino puede ser aconsejable mezclar bien primeramente el peróxido de hidrógeno con el óxido de mesitilo y solo entonces añadir la solución de álcali cáustico, con el fin de evitar un consumo innecesario de peróxido de hidrógeno.

La reacción se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente, aunque no existe inconveniente en utilizar temperaturas más altas o más bajas. La temperatura de trabajo está normalmente entre 5 y 50°C.

Las cantidades de los reaccionantes requeridos no son grandes. Estos pueden ser utilizados en cantidades, por cada litro de óxido de mesitilo bruto, que oscilan entre 0,3 y 1,0 ml de solución de peróxido de hidrógeno de concentración de 8% y entre 0,3 y 1,0 ml de solución de álcali cáustico de concentración de 10%, o en cantidades equivalentes de soluciones de otras concentraciones. Las concentraciones de las soluciones no son críticas, y en la práctica se escogen de manera que faciliten la armonía de las pequeñas cantidades requeridas de los reaccionantes con la exactitud deseada. Como solución de álcali cáustico se utiliza usualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio. Después del tratamiento es suficiente separar la fase acuosa del óxido de mesitilo de una manera simple. Es posible pero no necesario lavar con agua.

Si se desea producir metil isobutil cetona como el principal producto, la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 80-130°C y a una pre

324254



5 sión de aproximadamente 10 a 13 atm. abs. Para preparar principalmente metil isobutil carbinol se utilizan normalmente temperaturas y presiones más altas, por ejemplo de 150°C y 26 atm. abs. Como catalizador de níquel se utiliza preferiblemente níquel Raney.

Ejemplos:

10 En todos los experimentos se utilizó óxido de mesitilo bruto obtenido a escala industrial por deshidratación de diacetona alcohol efectuada por destilación en presencia de ácido sulfúrico. El óxido de mesitilo bruto resultante tenía la siguiente composición:

Oxido de mesitilo	85,5%	en peso
Agua	5,0%	" "
Otros componentes	9,5%	" "

15 Los otros componentes eran acetona, diacetona alcohol, isopropil alcohol, metil isobutil cetona y metil isobutil carbinol; la presencia de los últimos tres componentes era debida a corrientes de reciclado desde otras partes de la instalación.

20 a) Experimentos de laboratorio. En un autoclave de 0,5 litros provisto de un agitador, se hidrogenó óxido de mesitilo bruto a una temperatura de 30°C bajo una presión de hidrógeno constante de 10 atm. abs. Como catalizador se utilizó níquel Raney en una cantidad de 10% en peso, basada sobre el óxido de mesitilo bruto. Durante la reacción se tomaron muestras de la mezcla de reacción del autoclave a intervalos fijados y se determinó la cantidad de metil isobutil cetona en estas muestras como una guía del transcurso de la reacción.

30 Se llevaron a cabo cuatro de tales experimentos:



Experimento I: En este experimento se utilizó el óxido de mesitilo bruto como material de partida sin ningún tratamiento previo.

5 Experimento II: En este experimento el óxido de mesitilo bruto fue primeramente destilado y solo se utilizó la fracción que hervía entre 127 y 130°C como material de partida para la hidrogenación.

10 Experimento III: El óxido de mesitilo bruto fue agitado a la temperatura ambiente durante 2 minutos con una solución de sosa cáustica de 10% de concentración en una cantidad de 0,8 ml por cada litro de óxido de mesitilo bruto. La fase acuosa fue dejada entonces sedimentarse y fue separada subsiguientemente. La fase orgánica remanente fue utilizada como material de partida para la hidrogenación.

15 Experimento IV: El óxido de mesitilo bruto fue tratado previamente como en el experimento III excepto en que además de la solución de sosa cáustica se añadió también una solución de peróxido de hidrógeno de 8% de concentración en una cantidad de 0,7 ml por cada litro de mesitilo bruto.

20

Los resultados de los experimentos están presentados en el gráfico de la figura. El tiempo de reacción expresado en minutos y el contenido en metil isobutil cetona en la mezcla de reacción expresado en porcentaje en peso, han sido representados gráficamente en las abscisas y en las ordenadas, respectivamente. Se puede observar claramente que un tratamiento previo con peróxido de hidrógeno y solución de sosa cáustica de acuerdo con el invento (experimento IV) proporciona una considerable mejora mientras que se logra un grado de mejora mucho menor

25

30

324254



por destilación (experimento II) o por tratamiento previo con solución de sosa cáustica solamente (experimento III).

5 b) Experimentos a escala técnica. Se hidrogenó de forma continua óxido de mesitilo bruto en un reactor con un agitador que tiene una capacidad total de 1200 litros. El contenido en líquido del reactor fue mantenido constantemente en 800 litros. Al comenzar el experimento estaba presente como catalizador en el reactor una cantidad de 60 Kg de níquel Raney. Se introdujeron 500 litros por hora de óxido de mesitilo bruto en el reactor y se recogió una cantidad similar de producto. La temperatura de reacción fue controlada entre 75 y 130°C y fue ajustada de manera tal que el contenido en óxido de mesitilo en el producto estaba por debajo de 1,5% en peso y el contenido en metil isobutil cetona estaba por encima de 80% en peso. Se mantuvo la presión entre 10 y 13 atm. abs.; una diferencia de presión dentro de estos límites no tiene sustancialmente efecto sobre la velocidad de reacción. Cada vez que la velocidad de reacción descendió excesivamente (mostrado por el límite máximo de 1,5% en peso para el contenido en óxido de mesitilo en el producto) se añadió una porción de 20 kg de catalizador recientemente preparado. Se llevaron a cabo cuatro de estos experimentos.

25 Experimento V: En este experimento se utilizó el óxido de mesitilo bruto como material de partida sin ningún tratamiento previo.

Fue necesario añadir catalizador recientemente preparado a intervalos que variaban entre 20 y 35 horas. Después de cada adición de una porción de catalizador recientemente preparado, sin embargo, la composición del



producto se alteraba en el sentido en que la proporción de  
 metil isobutil carbinol aumentaba y la cantidad de metil  
 isobutil cetona disminuía. Con el fin de evitar esto, la  
 temperatura hubo de ser reducida a 95°C, para ser entonces  
 5 aumentada gradualmente de nuevo a 130°C con el fin de com-  
 pensar la reducción de actividad del catalizador. Se pudo  
 lograr una producción diaria de 7 toneladas métricas de  
 metil isobutil cetona. El consumo de catalizador fue de  
 3 kg por tonelada métrica de metil isobutil cetona produ-  
 10 cida. La composición del producto (basada sobre el produc-  
 to total menos el contenido en agua) variaba entre los si-  
 guientes límites:

	metil isobutil cetona	84-87%	en peso
	metil isobutil carbinol	1-6%	" "
15	óxido de mesitilo	1-9%	" "
	otros componentes	aprox. 6%	" "

Experimento VI: Se repitió el experimento V con óxido de  
 mesitilo bruto que había sido tratado con 0,8 ml de solu-  
 ción cáustica de 10% de concentración por litro de óxido  
 20 de mesitilo bruto. Contrariamente a lo esperado de acuerdo  
 con los experimentos de laboratorio antes descritos, el  
 experimento VI no mostró sustancialmente ninguna mejora  
 con relación al experimento V.

Experimento VII: En este experimento el óxido de mesitilo  
 25 bruto fue primeramente destilado y solamente la fracción  
 que hervía entre 127 y 130°C fue utilizada como material  
 de partida para la hidrogenación.

En este caso fue posible llevar a cabo la hidro-  
 genación entre 85 y 125°C. Se pudo lograr una producción  
 30 diaria de 10 toneladas métricas de metil isobutil cetona.

324254



El consumo en catalizador fue de 0,35 Kg por tonelada métrica de metil isobutil cetona producida. La composición del producto basada sobre el total de producto menos el contenido en agua varió entre los siguientes límites:

5	metil isobutil cetona	94-96%	en peso
	metil isobutil carbinol	1-4%	" "
	óxido de mesitilo	0,5-1,5%	" "
	otros componentes	aprox. 1%	" "

Se lograron de esta manera las siguientes mejoras sobre el experimento V: Un consumo de catalizador mucho más bajo; una producción diaria más alta; condiciones de reacción más constantes; composición más constante del producto; mayor grado de conversión del óxido de mesitilo; mayor selectividad con respecto a la metil isobutil cetona.

15 Experimento VIII: En este experimento el material de partida utilizado era óxido de mesitilo que había sido tratado con 0,8 ml de solución de sosa cáustica de 10% de concentración y 0,7 ml de solución de peróxido de hidrógeno de 20 3% de concentración por cada litro de óxido de mesitilo bruto. La solución de sosa cáustica y la solución de peróxido de hidrógeno fueron inyectadas en una conducción a través de la cual el óxido de mesitilo bruto circulaba hacia un depósito de almacenamiento. En este depósito la fase acuosa pudo sedimentarse; la fase acuosa separada fue 25 evacuada a intervalos fijados. La cantidad de óxido de mesitilo requerida para la hidrogenación fue retirada del depósito.

En este caso fue posible llevar a cabo la hidrogenación a temperaturas entre 30 y 100°C. Se logró una 30



producción diaria de 10 toneladas métricas de metil isobu-  
 til cetona. El consumo en catalizador fue de 0,15 kg por  
 tonelada métrica de metil isobutil cetona producida. La  
 composición del producto (basada sobre el producto total  
 5 menos el contenido en agua) variaba entre los siguientes  
 límites:

	metil isobutil cetona	91,5-92,5% en peso
	metil isobutil carbinol	1-1,5% " "
	óxido de mesitilo	0,5-1,5% " "
10	otros componentes	aprox. 6%

Se lograron de esta manera las siguientes mejoras  
 sobre el experimento VII: Consumo de catalizador más bajo;  
 temperatura de reacción más baja; composición más constante  
 del producto; mayor selectividad con respecto a la metil  
 15 isobutil cetona.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada  
 en Holanda el 18 de Marzo de 1965, bajo el número 65-03470,  
 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Es-  
 tatuto sobre Propiedad Industrial.

20

## N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se  
 presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención  
 en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación de metil  
 25 isobutil cetona y/o de metil isobutil carbinol por hidroge-

324254



nación catalítica en la fase líquida, por medio de un catalizador de níquel, particularmente níquel Raney, de óxido de mesitilo bruto obtenido deshidratando diacetona alcohol con ácido sulfúrico, caracterizado porque el óxido de mesitilo bruto es tratado con peróxido de hidrógeno y solución de álcali cáustico antes de la hidrogenación.

2.- Un procedimiento reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo añadiendo una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y de solución de álcali cáustico al óxido de mesitilo bruto.

3.- Un procedimiento reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura entre 5°C y 50°C.

4.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 1 ó 2 caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a la temperatura ambiente.

5.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo con 0,3-1 ml de solución de peróxido de hidrógeno de 8% de concentración y 0,3-1 ml de solución de álcali cáustico de 10% de concentración, por cada litro de óxido de mesitilo bruto.

6.- Un procedimiento reivindicado en uno cualquiera de los puntos 1 a 5 caracterizado porque se utiliza, como solución de álcali cáustico, una solución de sosa cáustica.

7.- Un procedimiento reivindicado en uno cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque el tiempo de contacto es al menos de 10 segundos.

8.- Un procedimiento para la preparación de metil

324254



isobutil cetona y/o de metil isobutil carbinol.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

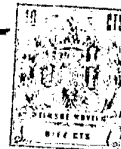
Madrid, 10 de Mayo 1900

P.A.

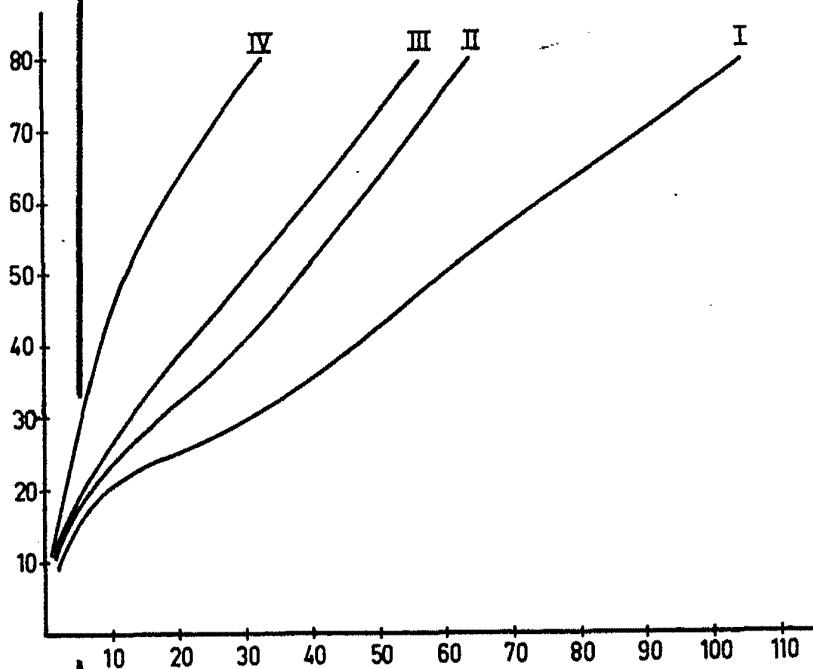
Alberto de Euzkadi  
Por Poder  
*Alta*

BG/... III EN

WELLE



324254



*Handwritten signature or initials*