

341620



- 9 JUN 1961

341620

C 07 C 45/73

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una PATENTE DE INVENCION a favor de:
RHEINPREUSSEN AKTIENGESELLSCHAFT FUR
BERGBAU UND CHEMIE, de nacionalidad alemana,
domiciliada en HOMBERG/NIEDERRHEIN (Alemania)
por "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION CONTI -
NUA DE COMPUESTOS CARBONILO SATURADOS".

=====

5 El presente invento se refiere a un procedimiento continuo de fabrica -
ción de compuestos carbonilo superiores saturados en fase líquida por conden -
sación de compuestos carbonilo inferiores e hidrogenación con hidrógeno de -
los compuestos carbonilo α , β no saturados obtenidos por la condensación,
llevándose a cabo la reacción en una columna de riego que trabaja en régimen
continuo a altas temperaturas y elevadas presiones, en un contacto de lecho -
sólido dispuesto fijamente, por ejemplo en una resina ácida intercambiadora de
cationes, en el que por impregnación con una solución de sal de metal noble -

341620



seguida de una reducción con hidrógeno a altas temperaturas se precipita el metal noble en forma metálica.

En la patente alemana nº 1.193.931 se describe un procedimiento de una sola fase para la preparación de metilisobutilcetona en fase flúida a altas temperaturas hasta 150° y con una presión parcial de hidrógeno equivalente por lo menos como a una décima parte de la presión total, utilizando una mezcla de catalizadores que se compone de una resina muy ácida intercambiadora de cationes y de un catalizador de hidrogenación de efecto selectivo frente a enlaces dobles olefínicos.

Con la ejecución del procedimiento citado más arriba haciendo uso de contactos en suspensión se observa, debido al constante desmezcle, sólo un aprovechamiento moderado de la mezcla de catalizadores utilizada, la cual tiene una duración bastante aceptable. Sin embargo, después de haber trabajado largo tiempo continuamente surgen dificultades técnicas que son debidas a la no homogeneidad de la mencionada mezcla y que son un inconveniente para un trabajo auténticamente continuado durante largos períodos.

En la preparación de metilisobutilcetona a partir de acetona, la reacción se desarrolla pasando por la formación de un mol de óxido de mesitilo, a partir de dos moles de acetona, en cuyo caso el óxido de mesitilo sigue entonces siendo hidrogenado al estado de metilisobutilcetona. También es sabido que el óxido de mesitilo resultante puede continuar reaccionando con acetona, de lo que resulta todo un espectro de compuestos oligómeros o polímeros. Se ha comprobado que la acetona, el óxido de mesitilo y el agua se encuentran en equilibrio en la zona de reacción, siendo ahí como del 16% la porción de óxido de mesitilo. Se había observado que este equilibrio se desplazaba continuamente a medida que proseguía la hidrogenación del de mesitilo, pudiendo conseguir de este modo una transformación bastante mayor de acetona en metilisobutilcetona. Es también de la mayor importancia el que el óxido de mesitilo muy reaccionable, formado a partir de la acetona, se hidrogene al estado de metilisobutilcetona inmediatamente después de su formación con el fin de que

341620



no pueda entrar en reacción con la acetona que existe en exceso. Si la reacción no se controla de manera que al formarse el óxido de mesitilo sea hidrogenado inmediatamente después de la formación, reacciona entonces el mismo con acetona convirtiéndose en los compuestos oligómeros o polímeros antes citados, los cuales representan subproductos no deseados y, en ocasiones, dan lugar a que se peguen el intercambiador de cationes muy ácido y el contacto de paladio aplicado sobre un soporte inerte. Esto puede ser la causa de carbonizaciones y obstrucciones en la cámara de reacción y obligar a una interrupción de la reacción.

Al objeto de descartar este inconveniente se intentó conseguir con agitadores de gasificación rápidos una distribución parecida a la distribución ideal de la mezcla de catalizadores. Pero debido a la gran velocidad relativa entre las partículas del catalizador y las aristas del agitador se produce una trituración de las partículas de resina y también un desgaste de dichas aristas. La fina abrasión del catalizador dificulta cada vez más el filtraje de la mezcla de acetona y metilisobutilcetona cuanto mayor es el tiempo de funcionamiento, en tanto que las partículas de metal separadas del agitador, incluso empleando acero especial, se disuelven inmediatamente en la mezcla reaccionante, ya que con su escaso tamaño tienen una superficie muy grande en relación con el volumen. Los iones disueltos de metal pesado son recogidos por la resina intercambiadora de iones y bloquean cada vez más sus grupos ácidos activos. Con esto disminuye continuamente la actividad de la mezcla de catalizadores y aumenta la formación de subproductos.

Se intentó mejorar la distribución prensando la resina muy ácida intercambiadora de cationes y el catalizador de hidrogenación aplicado sobre material de soporte inerte, en piezas moldeadas en bruto exactamente de la misma forma y tamaño. Pero tampoco de esta manera se logró una distribución ideal a causa de la diversidad del peso específico de los dos cuerpos.

Con el fin de evitar el mencionado efecto de trituración de la mezcla de catalizadores por el agitador rápido de gasificación y la consiguiente abrasión en



este mismo, hemos intentado hacer la reacción en un tubo de ensayo colocado de pie, en el que por ejemplo la mezcla reaccionante a base de acetona y una cantidad de catalizador es fluidizada y entremezclada por hidrógeno que entra por el fondo y va ascendiendo en dicho tubo de ensayo. Aquí se plantea asimismo el problema de no poderse lograr una distribución ideal de la mezcla de catalizadores debido a la diversidad del peso específico de cada uno de los componentes de esta mezcla, tropezándose por consiguiente con las dificultades antes señaladas. Además, en esta forma de realización del procedimiento por suspensión se produce también constantemente un desmezcle total en la mezcla reaccionante, lo que conduce a su vez a un aprovechamiento relativamente malo de la mezcla de contactos.

Es ya conocida la práctica de utilizar en la preparación de alcoholes y éteres por adición de agua a olefinas, como catalizadores, resinas muy ácidas intercambiadoras de cationes, en las que el 25 a 75 % de los iones de hidrógeno es descompuesto por iones de metal pesado. El empleo de estas resinas intercambiadoras de cationes conteniendo tales iones de metal pesado debería conducir probablemente a una mejor estabilidad térmica del intercambiador de cationes muy ácido utilizado.

El presente invento tiene, sin embargo, por objeto otra tarea, o sea promover las condiciones necesarias para que la plena actividad del contacto sólido ácido para la reacción de condensación de compuestos carbonilo, por ejemplo para la condensación de dos moles de acetona a óxido de mesitilo, corra parejas directamente con el efecto de un contacto de hidrogenación que reaccione frente a los enlaces dobles olefínicos del correspondiente compuesto carbonilo α, β no saturado. Otra importante condición era el empleo del nuevo contacto como contacto de lecho sólido para la realización de un procedimiento totalmente continuo en el lecho de riego, evitando en gran parte el desmezcle.

Se ha comprobado que se consigue esta finalidad si un contacto sólido muy ácido, por ejemplo un copolimerizado sulfonado de estírol y benzol divinílico, o sustancias de soporte sólidas cargadas con ácidos apropiados, tales como bentonitas,



se impregna con una solución de una sal de metal noble, tal como cloruro de paladio, cloruro de rutenio o cloruro de rodio, si el disolvente se evapora debidamente en vacío y si el metal noble aportado como sal metálica al intercambiador de cationes se traspasa a la forma de metal a altas temperaturas por actuación de hidrógeno. El contacto sólido obtenido de esta manera, que ejerce dos funciones, es sorprendentemente resistente a la abrasión, y se presta por lo tanto magníficamente para hacer las veces de contacto de lecho sólido para la preparación de compuestos carbonilo saturados, superiores, por el procedimiento en lecho de riego, por reacción de compuestos carbonilo con hidrógeno en este contacto. La forma de realización preferente del contacto sugerido por el invento es una columna de riego que trabaja en régimen continuo. Además de la gran resistencia a la abrasión, la larga duración, unida a un gran rendimiento constante del nuevo contacto, fue extraordinariamente sorprendente, ya que no se podía prever que una afinidad directa del metal paladio activo y de los grupos de ácido sulfónico en la misma partícula de soporte no condujesen a una recíproca influencia negativa de las dos diferentes funciones del catalizador y, por consiguiente, a una rápida disminución de la actividad del contacto sólido.

A continuación se describe con más detalle el procedimiento sugerido por el invento a base de la reacción de acetona con hidrógeno al estado de metilisobutilcetona. La acetona y el hidrógeno se transforman a altas temperaturas de 80 a 250°, de preferencia de 120 a 140°, y a presiones de 10 a 50 atm, de preferencia de 25 a 35 atm, en el catalizador de lecho sólido sugerido por el invento.

El empleo del contacto sugerido por el invento como contacto de riego tiene la gran ventaja de que se puede evitar ampliamente el desmezcle en la fase líquida de la mezcla reaccionante, lo cual no es posible en los procedimientos continuos con contacto suspendido en el líquido. Este inconveniente tiene a su vez como consecuencia una transformación menor de la acetona en el tránsito por el reactor y, además, un rendimiento de tiempo y capacidad mucho más bajo. Como se ha podido



observar, la velocidad de formación de la metilisobutilcetona disminuye considerablemente a medida que decrece la concentración de acetona y, al mismo tiempo, según va subiendo el contenido de agua resultante de la reacción en la mezcla reaccionante. Pero cuando se emplea el nuevo contacto en el lecho de riego se produce en el estado inicial del desarrollo de la reacción, o sea por ejemplo al entrar la acetona sin diluir, la máxima velocidad de formación de metilisobutilcetona, siendo por tanto también en este estado extraordinariamente grande el rendimiento de tiempo y capacidad, el cual supera sensiblemente al de otros procedimientos continuos con desmezcla.

En el curso posterior a través del contacto de riego, debido a la continua transformación de acetona en metilisobutilcetona se diluye cada vez más la concentración de acetona de la mezcla reaccionante a causa de la formación de metilisobutilcetona y agua de la reacción, lo cual da lugar a que la formación de metilisobutilcetona sea cada vez más lenta.

Regulando distintamente la temperatura de reacción en el trayecto del reactor se tiene ahora la posibilidad de influir eficazmente en todas las fases del desarrollo de la reacción. Por ejemplo puede ser así ventajoso dividir el tubo de reacción en dos o más partes, debiendo ser entonces la parte de arriba del todo la que tiene que refrigerarse con mayor intensidad a causa del máximo desarrollo de calor (calor de la reacción unas 32 kcal/mol metilisobutilcetona). Las partes del reactor que se encuentran más abajo tienen que estar menos refrigeradas de acuerdo con la velocidad de reacción según va disminuyendo la misma. A veces es necesario hacer subir ahí la temperatura de reacción por encima de la que existe en las partes de reacción superiores. Lo más indicado como refrigerante es el agua a presión que se hace circular por un intercambiador de calor.

Otra posibilidad de garantizar la evacuación de las considerables cantidades de calor de la parte superior del sector del reactor es la de diluir el contacto sugerido por el invento en la parte superior del tubo de reacción con un material de



carga indiferente, en una medida adaptada a la velocidad de reacción que predomine en el lugar pertinente. Si se emplea una resina intercambiadora de cationes como contacto de lecho sólido, la dilución se hace ventajosamente con la forma inactiva de sal sódica del intercambiador de cationes empleado para preparar el nuevo contacto.

La dilución puede hacerse también agregando cantidades progresivas de materiales de carga al objeto de que en todo el trayecto del reactor se produzca de arriba a abajo una caída de concentración del nuevo contacto, adaptada a la velocidad de formación. En semejante caso es posible incluso enfriar todo el trayecto del reactor con el mismo refrigerante atemperado por un igual en todas las fases. La circulación del agua a presión tiene lugar en este caso únicamente dentro de un sólo sistema cíclico.

La concentración del paladio en el contacto de lecho sólido puede oscilar dentro de amplios límites, aunque es conveniente sin embargo trabajar con contenidos en paladio de 0,1 a 10 %, siendo particularmente ventajosos los que oscilan alrededor de 1 y 3 % en peso.

Ejemplo 1

1 litro (= 408 g de sustancia seca) de un intercambiador muy ácido de cationes, por ejemplo, Dowex 50 W-X 8, preparado a base de polistírol-benzol divinílico, en la forma de iones H se mezcla en estado húmedo con una solución 2n clorhídrica, acuosa, de 12,6 g de metal paladio, y agitando la solución se la distribuye uniformemente por el intercambiador de cationes. A continuación se evapora el agua a sequedad en un vaporizador rotatorio de vacío, consiguiéndose así que la sal de metal noble se aplique con uniformidad sobre el intercambiador de cationes.

En una columna de vidrio con camisa de calefacción se calienta seguidamente hasta unos 100° el contacto cargado de cloruro de paladio, haciendo pasar hidrógeno al mismo tiempo, por lo que la sal de paladio se reduce a metal. Se deja fluir hidrógeno tanto tiempo, hasta que en el gas final no se reconozca ya prácticamente

341620



nada de cloruro de hidrógeno. Después de cortar la calefacción de la camisa se deja enfriar en corriente de nitrógeno. El contacto está entonces inmediatamente a punto de uso para la preparación de los compuestos carbonilo superiores descritos más arriba.

5 La preparación de metilisobutilcetona (MIBK) se hace en un tubo de presión de acero V4A de 26 mm de diámetro y 2,40 m de largo, que está lleno del contacto de lecho sólido bifuncional mencionado más arriba. La camisa de calefacción del tubo de reacción consta de dos partes de 1,20 m cada una, las cuales se pueden enfriar por separado con agua a presión distintamente atemperada. El calor es evacuado con una bomba de circulación a través de un intercambiador de calor refrigerado por aire. La temperatura existente en la cámara de reacción se mide mediante un termopar a todo lo largo del reactor, en un tubo termométrico de 6 mm colocado axialmente en el tubo de reacción.

10 Con una bomba dosificadora se introduce desde arriba en el reactor 2,41
15 litros por hora de acetona precalentada hasta unos 120°, mientras que también por arriba se introducen a la hora 180 nl de hidrógeno. Con una temperatura de circulación de agua de 95° en la parte superior, y de 126° en la parte inferior de la camisa se conserva una presión de 30 atm. En la parte superior del reactor se dan temperaturas máximas de unos 140° y, en la parte inferior, de unos 137°. El producto de la
20 reacción que sale del reactor por abajo es separado primero en un recipiente de presión refrigerado, en una fase líquida y en una fase gaseosa, las cuales son lanzadas separadamente fuera de la cámara de presión. Por enfriamiento a baja temperatura de los vapores de hidrógeno que salen (12 a 20 nl/hora) se obtiene una pequeña parte del producto de la reacción a partir de la fase gaseosa que se junta con la cantidad
25 principal del producto descargado en forma líquida. La composición de la cetona en bruto es:

341620



19 JUN 1969

d e s p u é s d e

	a) 139 horas	b) 567 horas	c) 800 horas
Cabezas	0,55 %	0,44 %	0,5 %
Acetona	54,0 %	55,70 %	54,7 %
Alcohol isopropílico	1,6 %	1,0 %	1,3 %
5 Metilisobutilcetona (MIBK)	34,7 %	34,1 %	34,5 %
Diisobutilcetona (DIBK)	1,3 %	1,3 %	1,3 %
Cetonas superiores	0,65 %	0,56 %	0,6 %
Agua	7,2 %	6,90 %	7,1 %

El rendimiento de tiempo y capacidad en MIBK es por lo tanto de 566 g/litro volumen contacto/hora ó 1350 g MIBK/kg contacto de lecho sólido/hora.

Ejemplo 2

El tubo de reacción descrito en el ejemplo 1 se llena en la parte de refrigeración superior de una mezcla bien dispersa compuesta por 70 partes de un contacto de lecho sólido conteniendo 1,5 % Pd, preparado según la prescripción señalada anteriormente, y 30 partes de la forma de sal sódica del intercambiador de cationes Dowex 50 W-X8. La parte de refrigeración de abajo se llena en cambio de contacto de lecho sólido sin diluir conteniendo 1,5 % Pd. Con una carga horaria de 2,4 l de acetona y 200 nl de hidrógeno a la hora vertida por arriba en el reactor, se refrigerará la parte superior de la camisa con agua circulante a 125°, mientras que en la parte de abajo de la camisa se mantiene una temperatura del agua a presión de 130°.

La cetona en bruto expulsada tiene la siguiente composición:

Cabezas	0,5 %
Acetona	52,5 %
Isopropanol	0,3 %
25 MIBK	37,4 %
DIBK	1,4 %
Cetonas superiores	0,6 %
Agua	7,3 %

341620



9 JUN 1955

El rendimiento tiempo/capacidad en MIBK es por consiguiente de 586 g/litro volumen contacto/hora ó 1640 g MIBK/kg contacto de lecho sólido/hora.

Ejemplo 3

El tubo de reacción utilizado de acero V4A de 26 mm de diámetro interior y 3,60 m de longitud total está dividido en 3 partes de refrigeración de 1,20 m cada una. El tercio de arriba del todo del tubo de reacción está cargado con una mezcla uniforme del 70 % contacto de lecho sólido conteniendo 1,5 % Pd y del 30 % de la forma de sal sódica de Dowex W 50-X8 igual que en el ejemplo 2; el tercio central y de abajo están llenos de contacto de lecho sólido conteniendo 1,5 % Pd en forma sin diluir.

La zona de refrigeración de arriba del todo es enfriada con agua circulante a presión de 125°, la del medio con agua a presión de 130° y, la zona de abajo con agua a presión de 135°. En el reactor se introduce a la hora por arriba 2,4 l de acetona precalentada hasta 120° y 250 nl de hidrógeno, y por el extremo de abajo se descarga a la hora la cantidad de cetona en bruto correspondiente a la acetona cargada, así como unos 30 l de hidrógeno. La cetona bruta obtenida tiene la siguiente composición:

Cabezas	0,5 %
Acetona	43,3 %
Isopropanol	0,3 %
MIBK	44,5 %
Diisobutilcetona	2,0 %
Cetonas superiores	0,7 %
Agua	8,7 %

El rendimiento de tiempo y capacidad en MIBK es de 439 g/litro volumen contacto/hora ó 876 g/kg contacto de lecho sólido/hora.

341620

#9 JUN 1967



0=0=0=0 N O T A 0=0=0=0

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

- 5 1.- Procedimiento de fabricación continua de compuestos carbonilo saturados superiores en fase líquida por condensación de compuestos carbonilo inferiores e hidrogenación de los compuestos carbonilo α , β no saturados resultantes de la condensación, caracterizado porque la reacción se hace en una columna de riego que trabaja en régimen continuo, a altas temperaturas y elevadas presiones, en un contacto de lecho sólido colocado fijamente, por ejemplo una resina ácida intercambiadora de cationes, en el que por impregnación con una solución de sal de metal noble seguida de una reducción con hidrógeno a altas temperaturas se precipita el metal noble en forma metálica.
- 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque los reaccionantes se introducen en el mismo sentido de arriba a abajo.
- 15 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque todo el trayecto del reactor está dividido en varias partes que se refrigeran distintamente.
- 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque para facilitar la evacuación de calor, el contacto de lecho sólido combinado es diluido con un material de carga indiferente.
- 20 5.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION CONTINUA DE COMPUESTOS CARBONILO SATURADOS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara .

Madrid, = 9 JUN 1967.

CARLOS GARCÍA DE CAMELÁN
P. P.