

mj.

386710



memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C07 _____
SUBCLASE C _____

CLASE DE
REGISTRO

Una patente de invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

Veba-Chemie AG.
- sociedad alemana -

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

Gelsenkirchen - Buer (Alemania)

OBJETO

" Procedimiento para la oxidación de olefinas para
obtener cetonas."

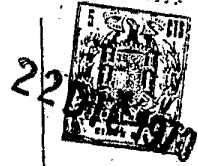
INVENTORES

Gerd Bohmholdt; Hinrich Husemann; Helmut Riedel;
todos de nacionalidad alemana.

PRIORIDAD:

solicitud patente alemana P19 65 186.6 del 27 de di-
ciembre de 1969.

POOR
QUALITY



386710

1
5
10
15
20
25
30

El presente invento se refiere a un procedimiento para la oxidación de olefinas para obtener cetonas por hidratación y subsiguiente deshidratación de los alcoholes secundarios formados.

Han llegado a conocerse procedimientos para la preparación de cetonas, que parten de la oxidación directa de una olefina con oxígeno o aire,, figurando en general la cetona solamente como producto de acoplamiento o secundario de un óxido de olefina. Un ejemplo para este procedimiento es la obtención de óxido de propeno y acetona a partir de propeno y oxígeno, actuando isopropanol como transmisor de oxígeno.

Otros procedimientos conocidos de la oxidación de olefinas para obtener cetona, utilizan el cambio de carga de cationes en solución acuosa para la transmisión de oxígeno, no produciéndose en ello el epóxido de la olefina. Este procedimiento adolece de un caudal bajo con reducido rendimiento de cetona y una tendencia no despreciable a la corrosión de las instalaciones, conjuntamente.

En los procedimientos hasta ahora conocidos para la preparación de cetonas, a través del alcance de la producción de alcoholes secundarios a partir de olefinas, así como subsiguiente deshidratación de los alcoholes secundarios en cetonas, se efectúa la elaboración del alcohol en el material de utilización en la deshidratación solamente de una fase acuosa. Así, por ejemplo, en los procedimientos ejecutados en la fase gaseosa con catalizadores, el alcohol secundario se extrae por lavado con agua desde la fase de vapor.



386710

1
5
10
15
20
25
30

Una absorción de olefinas en ácido sulfúrico diluido se efectúa con esterificación, de modo que los ésteres seguidamente tienen que disociarse hidrolíticamente con agua en alcoholes y además con ácido sulfúrico diluido.

En los procedimientos hasta ahora conocidos para la hidratación directa de olefinas en intercambiadores de resina artificial sulfónicamente ácidos, dispuestos fijamente, como los tipos obtenibles en el mercado Lewatit S 100 (Farben fabriken Bayer AG) y (Dowex 50 W Rohm + Hass Comp. Philadelphia) que ya a temperaturas medianas permiten obtener caudales satisfactorios, se elabora también la fase acuosa para obtener alcoholes secundarios.

El invento se caracteriza frente a esto porque la hidratación transcurre con extracción de fase líquida, que transcurre simultáneamente sobre una capa de catalizador dispuesta fijamente, de tal modo que una parte esencial de los alcoholes formados, con éter como único producto secundario, se recibe en la fase orgánica líquida y, después de separación de los circuitos de olefina y de agua, la totalidad del alcohol se conduce a una deshidratación de fase líquida, desde la que se separa el éter, que se enriquece en el circuito del alcohol, mediante desviación.

La elaboración de los alcoholes secundarios de la fase orgánica para el empleo en la deshidratación es más sencilla que la elaboración desde la fase acuosa. El éter, que se conduce inertemente en la reacción de deshidratación, junto con el alcohol secundario se introduce en la etapa de deshidratación, donde, enriquecido en el circuito y por desvia-

386710

22



- 3.-

1

ción, se aleja más ventajosamente que en la etapa de hidratación.

5

La hidratación de las olefinas se realiza en caudales situados entre 2 y 20 mol %, preferentemente entre 4 y 12 mol % y selectividades de más de 95%, en lo que resulta, como único producto secundario, el éter. Son condiciones de hidratación para ello, temperaturas entre 80 y 160°C, presiones entre 10 y 100 ata, relaciones molares de agua a olefina, entre 0,1 y 10 cargas entre 0,2 y 3 olefina g catalizador. hora.

10

15

Los alcoholes secundarios se introducen con contenidos de éter entre 2 y 50% de peso en la etapa de deshidratación y allí se hacen reaccionar para obtener cetonas con rendimientos entre 15 y 40 mol% y selectividades de más de 95%, en lo que el éter, que se enriquece en el circuito, por desviación de una cantidad de circuito, que corresponde a la cantidad de éter, formada en la etapa de hidratación, y, por ejemplo, se aleja por subsiguiente lavado de agua.

20

25

La deshidratación de los alcoholes secundarios para obtener cetonas, se efectúa en ello preferentemente en un catalizador de níquel Raney suspendido en un medio de reacción inerte, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición, a temperaturas entre 130 y 180°C, así como cargas entre 1 y 4 de alcohol secundario g catalizador. hora, a presión atmosférica.

30

Según el invento, en la extracción de fase líquida, conducida en corriente continua, al fin de una buena distribución de tiempo de permanencia, la dispersión de la fa-

386710

22



- 4.-

1 se acuosa en la fase orgánica se produce y mantiene median-
te cuerpos de relleno hidrófilos, que al mismo tiempo son
catalizador de la etapa de hidratación.

5 Un ejemplo de ejecución del procedimiento según
el invento se explicará en lo que sigue, por medio de una
imagen simplificada de corriente, para la preparación de
metiletilcetona desde n-butenos:

10 Las utilizaciones de buteno, respectivamente mez-
clas de buteno-butano y agua totalmente desalinizada, se
conducen conjuntamente con los retrocesos acuosos orgánicos
por medio de un cambiador térmico de corriente cruzada y
precalentador de punta en el reactor 11 de hidratación, cuyo
lecho de contacto de intercambiador de iones orgánicos áci-
do, recorren los mismos, como dispersión de líquido-líquido.
15 La mezcla final de reacción, que, además de los materiales
de introducción no reaccionados, contiene como producto prin-
cipal, butilalcohol secundario (SNA) y como único producto
secundario di-sec.-butiléter (DSBA), se separa en el separa-
dor 12 en una fase orgánica y una fase acuosa.

20 La fase orgánica, que recibe la mayor parte del
SBA y la totalidad del DSBA se descompone en las columnas
de destilación 21 en buteno, respectivamente mezcla de bute-
no-butano como producto de cabeza y SBA con DSBA como pro-
ducto de sumidero.

25 El buteno se vuelve a conducir como buteno, respec-
tivamente como mezcla de buteno-butano directamente o a tra-
vés de una etapa de elaboración. La fase acuosa en la co-
lumna 22 de destilación se descompone al SBA aceótropo/agua

30

386710

220



- 5.-

1
5
como producto de cabeza, y agua como producto de sumidero y este último se vuelve a conducir a la introducción. El aceótropo se somete a una destilación aceotrópica en la si-
guejnte columna 23 con un adecuado material adicional como
5 medio de arrastre, en lo que en el sumidero resulta SBA libre de agua. La esencia diluida de SBA extraída en el se-
parador 24 de fase, se vuelve a conducir a 22.

10
Las corrientes de producto de sumidero de las co-
lumnas 21 y 23 se reunen y, conjuntamente con la mayor par-
te de la salida del sumidero, se alimenta desde la columna
32 de destilación al reactor 31 de deshidratación, donde
tiene lugar la reacción en un contacto de níquel de Raney,
suspendido en disolvente inerte, como por ejemplo hidrocar-
15 buros parafínicos de alto punto de ebullición.

20
De la mezcla de reacción, en la columna 32 de des-
tilación se extrae la metiletilcetona (MEK) formada, en una
salida lateral, y el hidrógeno en la cabeza; el SBA no reac-
cionado se saca del sumidero conjuntamente con el DSBA de
conducta inerte en el reactor de deshidratación. La mayor
parte de la salida del sumidero fluye, como ya se ha descri-
to, volviendo al reactor. El resto se saca para mantener
constante el nivel del DSBA y se conduce al extractor 33,
25 donde, en una extracción de líquido-líquido con agua, resul-
tan como extracto un DSBA de alto porcentaje como refinado
y una SBA-de esencia diluida. Esta última se vuelve a con-
ducir a la columna 22. En los dibujos son: A = n-butenos,
B = agua.

30
En lo que sigue se relacionan resultados represen-

386710

220



- 6.-

1
tativos de ensayos de la hidratación de n-butenos en butanol secundario y de la deshidratación de butanol secundario para obtener metiletilcetona.

5
Tabla 1
Resultados de ensayos de la hidratación
Catalizador: Intercambiador de cationes Levatit S 100 en forma de H⁺

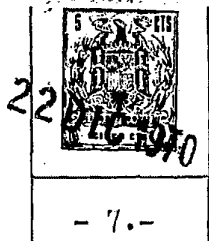
		Ensayo N°	1	2
10	Temperatura °C		130	140
	Presión ata		40	40
	Relación molar $\left[\frac{\text{mol agua}}{\text{mol butenos}} \right]$		5	3
	Carga $\left[\frac{\text{g butenos}}{\text{g. catalizador} \cdot \text{h}} \right]$		0,75	0,37
15	Rendimiento $\left[\frac{\text{mol butanol secundario} \cdot 100}{\text{mol butanol en introducción}} \right]$		4,1	10,7
	Selectividad $\left[\frac{\text{mol butano secundario} \cdot 100}{\text{mol butenos reaccionados}} \right]$		99	95,8
20	Distribución de rendimiento			
	$\left[\frac{\text{mol butanol secundario en fase orgánica}}{\text{mol butanol secundario en fase acuosa}} \right]$		3,4	4,8

Tabla 2

		Ensayo N°	1	2
25	Temperatura °C		155	175
	Presión ata		1	1
	Carga $\left[\frac{\text{g butanol secundario}}{\text{g catalizador} \cdot \text{h}} \right]$		2	2

30

386710



- 7.-

1

continúa la t a b l a 2

Ensayo Nº 1 2

Contenido en
 éter de la
 introducción $\left[\frac{\text{g butiléter secundario}}{\text{g butanol sec.} + \text{g butanol sec.}} \cdot 100 \right]$ 15 40

5

Rendimiento $\left[\frac{\text{mol metiletilcetona} \cdot 100}{\text{mol butanol sec. reaccionado}} \right]$ 18,4 27,4

Selectividad $\left[\frac{\text{mol metiletilcetona} \cdot 100}{\text{mol butanol sec. reaccionado}} \right]$ 99 99

10

Al lado de n-butenos y propeno entran en conside-
 ración también olefinas de cadena y ramificación superiores,
 así como olefinas cíclicas para la reacción para la obten-
 ción de las correspondientes cetonas.

15

N O T A . -
 = = = = =

20

La presente patente de invención, comprende las
 siguientes reivindicaciones:

25

1. Procedimiento para la oxidación de olefinas
 para obtener cetonas por hidratación y subsiguiente deshi-
 dratación de los alcoholes secundarios formados, caracteri-
 zado porque la hidratación se conduce con extracción de fa-
 se de líquido simultáneamente producida sobre una capa de
 catalizador, dispuesta fijamente, de tal modo que una pro-
 porción esencial de los alcoholes formados se recibe con

30

ME

386710



- 8.-

1 éter como único producto secundario, en la fase líquida orgánica, y después de los circuitos de olefina y de agua se
5 conduce la totalidad del alcohol en una deshidratación de fase líquida desde la que se separa por derivación el éter, que se enriquece en la circulación de alcohol.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidratación de las olefinas se ejecuta a temperaturas entre 80 y 160°C, presiones entre 10 y 100 ata, relaciones molares de agua a olefina entre 0,1 y 10, así como cargas entre 0,2 y 3 g de Olefina/g catalizador • hora.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la deshidratación de los alcoholes secundarios en cetonas se realiza en un catalizador de níquel de Raney suspendido en un medio de reacción inerte, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición, a temperaturas entre 130 y 180°C y una carga entre
20 1 y 4 g alcohol secundario/g catalizador • hora.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la extracción de fase líquida, ejecutada en corriente continua, al objeto de una buena distribución de tiempo de permanencia, se produce y mantiene la dispersión de la fase acuosa en la fase orgánica mediante cuerpo de relleno hidrófilos, que al mismo tiempo son catalizador de la etapa de hidratación.

30 *ME*

