

440693

REF.: CASE 01-1486A

Cl. Int.:	C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ATLANTIC RICHFIELD COMPANY

RESIDENCIA: Arco Plaza, 515 S. Flower Street,

LOS ANGELES, California.

ENUNCIADO: UN METODO PARA LA PRODUCCION DE CAR

BINOL DE FENILMETILO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 502.583 del 3-9-74

l.a.

1 Esta invención se relaciona con la fabricación
de alcoholes aromáticos mediante la hidrogenación catalí-
tica de cetonas aromáticas y está relacionada en particu-
lar con la hidrogenación catalítica de acetofenona en car-
5 binol de fenilmetilo.

 La patente Norteamericana número 2,234,100 con-
cedida a Ipatieff y otros, describe la preparación del -
carbinol de fenilmetilo, mediante la hidrogenación de ace-
tofenona. La reducción hidrogenativa de los gránulos del
10 precursor que consiste en una matriz de óxido de aluminio,
óxido de zinc y óxido cúprico se lleva a cabo a temperatu-
ra de 510°C., para lograr una reducción casi completa,
tanto del zinc y del cobre al estado metálico. La cantidad
de zinc, cobre y componentes de alúmina empleada inicial-
15 mente, podría proporcionar (sobre base sin pérdida) un
catalizador que contiene aproximadamente 12 por ciento de
cobre, 25 por ciento de zinc y 63 por ciento de alúmina.;
La patente define el catalizador de Ipatieff y otros, como
"un material compuesto que consiste esencialmente de cobre
20 zinc y alúmina.

 Los gránulos de Ipatieff y otros, se emplearon
en un reactor intermitente, mantenido durante tres horas a
temperatura de 107°C., bajo una presión de hidrógeno ini-
cial de 100 atmósferas para lograr un rendimiento del 93
25 por ciento del carbinol de fenilmetilo.

 Un artículo por J.L.R. Williams en Journal of
Organic Chemistry, Volumen 19, páginas 1205 a 14 (1954)
discute la preparación del carbinol de fenilmetilo a par-
tir de la acetofenona y la reducción al mínimo de la for-
30 mación de productos de dímero, etilbenceno y/o otros pro-

1 ductos de hidrogenólisis atribuibles al uso de una temperatura, presión de hidrógeno y/o catalizador, mucho mayor que la necesaria para la síntesis de carbinol.

5 La patente Norteamericana Número 2,400,959 concedida a Stewart, describe la preparación intermitente del carbinol de fenilmetilo, mediante hidrogenación de acetofenona a una presión de 40.774 Kilogramos por centímetro cuadrado manométrica, a temperatura de 118°C., usando un catalizador que consiste de óxido de calcio, óxido de cobre y óxido de vanadio.

10 Hasta el grado en que la acetona y/o el carbinol de fenilmetilo se preparan como subproductos, hay tendencia para convertir los mismos, en compuestos tales como estireno o etilbenceno, para los cuales existen mercados generales, puesto que las pérdidas de negocios pueden resultar de los intentos para distribuir los oxiderivados sin conocimientos técnicos de venta especializados apropiados. Se han utilizado sistemas catalizadores suspendidos sobre una base industrial en la hidrogenación de acetofenona en carbinol de fenilmetilo. A pesar de la atracción general de los sistemas de lecho fijo y a pesar de cientos de descripciones en la literatura de la hidrogenación de la acetofenona y a pesar de la demanda durante hace mucho tiempo de un método industrial para hidrogenar acetofenona en carbinol de fenilmetilo a través de un lecho fijo de catalizador, no se ha podido desarrollar un método comercialmente atractivo para hidrogenar la acetofenona en carbinol de fenilmetilo sobre un lecho fijo de un catalizador de hidrogenación.

30 Se ha encontrado ahora que si la acetofenona se

1 hidrogena en carbinol de fenilmetilo a través de un lecho
fijo de partículas catalizadoras que consisten esencialmen-
te de cobre en una matriz de óxido de zinc, generalmente
5 hay una mejora en por lo menos la conversión, selectividad
y rendimiento, mediante el uso de un hidrocarburo aromáti-
co mononuclear que es benceno, etilbenceno, o tolueno como
un disolvente, que constituye del 20 por ciento al 80 por
ciento en peso de la corriente del reactivo. La hidroge-
nación se lleva a cabo a temperatura de 90º a 150ºC., a
10 una velocidad espacial de aproximadamente 0,2 a 10 PHVE
a una temperatura elevada usando un exceso molar de hidró-
geno. En ciertas modalidades preferidas, las partículas
del catalizador se reducen a temperatura menor de 300ºC.
La relación de átomos de zinc a átomos de cobre, se regu-
15 la deseablemente para quedar dentro de la escala de apro-
ximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1, es decir, para que
tenga una relación unitaria de 2 a 8.

La superioridad empírica del procedimiento se
20 recalca sin tener seguridad de una explicación teórica es-
pecífica para dicha superioridad. Una justificación retros-
pectiva plausible, pone de relieve la propensión de los
compuestos de oxígeno a permanecer en los sitios de cobre
y la capacidad del hidrocarburo para barrer dichos compues-
tos de oxígeno de los sitios del catalizador.

25 Se establece mediante pruebas que la reacción
debe llevarse a cabo dentro de una escala de temperatura
de 90ºC. a 150ºC., a una velocidad espacial de 0,2 a 10
de peso de una acetofenona típica de calidad de la planta
por peso de catalizador por hora. La acetofenona de calidad
30 de la planta, se llama material de alimentación para dis-

1 tinguirla del disolvente que acentúa el rendimiento que
por lo general se hace recircular. La corriente del reac-
tivo debe contener hidrógeno en un exceso molar de la con-
centración molar de la acetofenona y deseablemente la
5 relación molar unitaria de $H_2/C_6H_5COCH_3$ queda dentro de
la escala de 2 a 8. El hidrógeno no utilizado por lo ge-
neral se hace recircular. La reacción debe llevarse a
cabo a medida que una corriente del reactivo fluye a tra-
vés de un lecho sólido de partículas que consisten esen-
10 cialmente en cobre, en una matriz de óxido de zinc como
el catalizador de hidrogenación. El disolvente que se
selecciona de benceno, etilbenceno o tolueno debe estar
presente en una concentración en peso del 20 por ciento
al 80 por ciento de la porción líquida de la mezcla de
15 reacción y todo el resto es decir del 80 por ciento al
20 por ciento debe ser una corriente que contiene aceto-
fenona como el componente principal y consecuentemente
se designa como la acetofenona de calidad de la planta.

20 Aún cuando el disolvente necesita un régimen
de flujo de la mezcla de reacción más rápido a través de
la zona catalizadora para mantener una velocidad espacial
idéntica de la acetofenona, la conversión, selectividad
y/o el rendimiento y el carbinol de fenilmetilo es supe-
rior a aquel que se obtiene en ausencia del disolvente de
25 hidrocarburo aromático mononuclear.

30 Se derivan ventajas de usar el disolvente en una
concentración dentro de la escala de 51 por ciento a 80
por ciento de la corriente líquida alimentada a la entra-
da del reactor. El catalizador debe consistir esencialmen-
te de cobre distribuido en una matriz de óxido de zinc.

1 Deseablemente, la relación de átomos de zinc a átomos de
cobre , queda dentro de la escala de 2:1 a 8:1. La rela-
ción de átomos de zinc a cobre es excesivamente elevada,
de manera que el contenido de cobre del catalizador es
5 menor de aproximadamente 9 por ciento, entonces se encuen-
tran problemas de costo, aún en el extremo inferior de
la escala del régimen espacial para lograr una operación
comercialmente atractiva a un precio que tenga ventajas
competitivas. Si el contenido de cobre es excesivamente
10 elevado, tal como mas de aproximadamente 33 por ciento,
entonces se deteriora la selectividad del catalizador pa-
ra la formación del carbinol de fenilmetilo. La estabili-
dad del catalizador y la capacidad para resistir un fun-
cionamiento prolongado sin aglomerarse o la pérdida de
15 superficie también se deterioran y la matriz de óxido de
zinc constituye menos de aproximadamente 67 por ciento del
catalizador.

Las condiciones de reducción para el catalizador
que contiene cobre deben ser suaves, de manera que la ma-
20 triz de óxido de metal no se reduce en metal. La patente
Británica Número 1,082,298, describe condiciones de reduc-
ción apropiadas para un catalizador de un cobre de tipo
comercial en un catalizador de óxido de zinc tal y como
se describirá subsecuentemente en los Ejemplos. Es inope-
25 rante un catalizador de latón que consiste en una aleación
de zinc y cobre metálicos. La temperatura para la reducción
del óxido de cobre debe ser menor de 200°C., y deseable-
mente es menor de un máximo de 150°C., para la reacción
de hidrogenación evitando de esta manera la reducción del
30 óxido de zinc, en zinc metálico.

1 Las realizaciones de la invención se ilustran además haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

Preparación del Catalizador

5 Se prepara una solución acuosa empleando dos litros de agua caliente, 440 gramos (2 moles) de dihidrato de acetato de zinc y 200 gramos (1 mol) de hidrato de acetato cúprico. La solución se translada a un reactor a presión y se trata con dióxido de carbono bajo presión para proporcionar una suspensión de carbonatos mezclados, cuya
10 suspensión se bombea hacia un secador de rociadura mantenido a temperatura de aproximadamente 300°C. Se remueven en la zona de secado por rociadura, el ácido acético, el agua y el exceso de dióxido de carbono. Además, los carbonatos se descomponen en dióxido de carbono y óxidos de metal. El producto de la zona de secado por rociadura es un polvo que consiste esencialmente en una mezcla de óxi-
15 do de zinc y óxido de cobre, en una relación molar de 2:1. Dicho polvo se forma en pastillas para proporcionar una partícula de catalizador granular porosa apropiada para usarse en un lecho fijo de catalizador y consiste esencialmente de óxidos mezclados de zinc y de cobre en una relación molar de 2:1. Un lecho de las pastillas preparadas de esta manera, se somete a una corriente que consiste en
20 98 por ciento de nitrógeno y 2 por ciento de hidrógeno y el lecho catalizador se calienta desde una temperatura ambiente, gradualmente hasta una temperatura de 275°C., mediante lo cual, virtualmente todo el óxido de cobre se reduce en cobre metálico que se distribuye a través de la matriz de óxido de zinc. El catalizador consiste de
25
30

1 aproximadamente 28 por ciento de cobre y aproximadamente
72 por ciento de óxido de zinc. La porosidad de las par-
tículas del catalizador es de manera tal que la acetofe-
5 nona líquida y/o el carbinol de fenilmetilo líquido, pene-
tra rápidamente a través de los microporos de las pastillas
del catalizador. El catalizador puede manejarse con las
precauciones generalmente aplicables a los lechos fijos
de catalizadores de hidrógenación. Después de enfriarse
el nitrógeno a temperatura ambiente, el catalizador puede
10 tratarse con una corriente de nitrógeno que contiene una
cantidad pequeña de oxígeno para oxidar el catalizador,
antes de volverse a exponer al aire ambiente. El cataliza-
dor tiene estabilidad atractiva para los ciclos repetidos
de oxidación y reducción.

15 Prueba de Comparación

Un lecho catalizador que consiste de pastillas
reducidas, tal y como se ha descrito anteriormente, se
calienta en una corriente de hidrógeno en un reactor a pre-
sión. El lecho catalizador se mantiene a temperatura de
20 116°C., y presión de 84.360 kilogramos por centímetro cua-
drado manométrica. En una prueba de control en ausencia
de disolventes, la acetofenona se encamina, junto con tres
moles de hidrógeno por mol de acetofenona, sobre el lecho
catalizador a un régimen de velocidad espacial de aproxi-
25 madamente 1 peso de acetofenona por peso del catalizador
por hora. A las condiciones de prueba de control, la
acetofenona se convierte hasta el grado de 85 por ciento
de manera que el producto contiene sólo 15 por ciento
del material de partida de acetofenona. La selectividad
30 de la reacción es de aproximadamente 95 por ciento de ma-

1 nera que el 95 por ciento de la acetofenona que reacciona
se hidrogena en carbinol de fenilmetilo, con sólo 5 por
ciento de subproductos. Por lo tanto, el rendimiento de
5 carbinol de fenilmetilo es de aproximadamente 80,8 por
ciento de la acetofenona.

Prueba de conformidad con la Invención

10 La acetofenona se diluye con la mitad de su peso
en benceno, de manera que se prepara una solución que con-
siste de 33 por ciento de benceno y 67 por ciento de ace-
15 tofenona. La corriente líquida fluye a un régimen mas rá-
pido de manera que el régimen de velocidad espacial es de
aproximadamente 1 peso de acetofenona por peso del catali-
zador por hora. Consecuentemente, la única variable sig-
nificativa del control es la presencia de 33 por ciento
de benceno en la corriente del reactivo. Sorprendentemente
la presencia de dicha cantidad de disolvente, aumenta la
conversión hasta aproximadamente 94 por ciento. Además,
20 la selectividad de la reacción se aumenta hasta aproxima-
damente 98 por ciento, de manera que sólo se forman el 2
por ciento de subproductos. El rendimiento de carbinol de
fenilmetilo (conversión de tiempos de selectividad), es de
aproximadamente 94 por ciento. Debido a que el rendimiento
en el control es sólo de aproximadamente 80,8 por ciento,
25 la diferencia en el rendimiento del 13,2 por ciento, repre-
senta una mejora del 16,3 por ciento con respecto al con-
trol. Es sorprendente, que el uso del disolvente de bence-
no, proporcione dicha mejora del 16,3 por ciento en el ren-
dimiento del carbinol de fenilmetilo, que es el producto
30 deseado.

EJEMPLO II

1 La acetofenona se hidrogena en carbinol de fenil-
metilo bajo condiciones de control y de la invención esen-
cialmente iguales que aquellas que se describen en el Ejemplo
5 I, pero substituyendo una pastilla de catalizador comercial-
mente obtenible y que contiene menos de 2 por ciento de óxi-
do de aluminio, y que consiste esencialmente de óxido tales
como óxido de zinc y óxido de cobre en una relación molar
de 2:1. Los resultados que se obtienen usando este cataliza-
dor son un duplicado del Ejemplo I, indicando por lo tanto,
10 que para los objetos de la presente invención, las pastillas
de catalizador que se derivan de carbonatos mezclados tal y
como se ha descrito con relación al Ejemplo I, son equiva-
lentes a las pastillas de catalizador comerciales.

EJEMPLO III

15 Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo II,
se prepara el carbinol de fenilmetilo de conformidad con la
presente invención empleando una solución de reacción que con-
siste de 60 por ciento de etilbenceno y 40 por ciento en pe-
so de acetofenona. El control del regimen de la velocidad
20 espacial se basó en el material de la alimentación total.
En el control la alimentación era acetofenona no diluída.
El reactor se mantuvo a presión de 84.360 kilogramos por
centímetro cuadrado manométrica y la relación molar de hi-
drógeno a acetofenona era de aproximadamente 3:1 usando la
25 pastilla de catalizador comercial. A las condiciones de con-
trol en ausencia de disolvente, los datos de hidrogenación
son los siguientes:

<u>Prueba</u>	<u>PHVE</u>	<u>°F.</u>	<u>Temperatura</u> <u>°C.</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>
A	1	240	116	85	95
B	1	245	119	90	92

30

1	C	1	275	135	94	88
	D	2	275	135	78	88

5 Eran notables los resultados superiores al usar el diluyente de etilbenceno a condiciones aproximadamente comparables, para obtener los siguientes datos de hidrogenación:

	<u>Prueba</u>	<u>PHVE</u>	<u>°F.</u>	<u>Temperatura</u> <u>°C.</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>
	E	1	210	99	99+	99+
	F	1	230	110	99+	81
10	G	2	245	119	99+	87
	H	2	200	93	95	98

15 Además, las pruebas prolongadas establecieron que el catalizador tiene estabilidad comercialmente aceptable a condiciones que logran una conversión de 95+ por ciento y selectividad del 95+ por ciento.

EJEMPLO IV

Prueba de Comparación

20 Se llevó a cabo una serie de pruebas usando como la mezcla de reacción una composición que consistía esencialmente de 40 por ciento de acetofenona y 60 por ciento de carbinol de metilfenilo. En la prueba de hidrogenación el uso del producto de carbinol de fenilmetilo como disolvente, demostró ser desventajoso. Bajo dichas condiciones, la sensibilidad de la reacción a la temperatura era significativa, de manera que podía ocurrir selectividad disminuída con incrementos de temperatura relativamente pequeños. Mediante una serie de pruebas se establece que los disolventes que contiene oxígeno son inapropiados para un disolvente para mejorar el rendimiento para la mezcla de reacción en la presente invención.

25

30

1

Prueba de Conformidad con la Invención

5

Una mezcla de reacción que consiste en partes iguales en peso de tolueno y acetofenona se hidrogena a las condiciones del Ejemplo III. El tolueno se demuestra que es casi tan satisfactorio como el etilbenceno como un disolvente para esta reacción, estableciendo de esta manera las ventajas de emplear tolueno como un disolvente para mejorar el rendimiento del producto de carbinol de fenilmetilo.

10

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15

1. Un método para la producción de carbinol de fenilmetilo en donde una corriente del reactivo que consiste en acetofenona se hidrogena con un exceso molar de hidrógeno y como un catalizador con un lecho sólido de partículas de catalizador que consiste en cobre distribuido en una matriz de óxido de zinc y a una presión y temperatura elevadas de 90 a 150°C., a una velocidad espacial de 0,2 a 10 peso de acetofenona por peso de catalizador por hora, caracterizado en que la corriente del reactivo es una solución de 20 por ciento a 80 por ciento en peso de un hidrocarburo aromático mononuclear que es benceno, etilbenceno o tolueno, y de 80 por ciento a 20 por ciento en peso de un material de alimentación que contiene acetofenona como el componente principal.

25

30

2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado en que la concentración del disolvente de hidrocarburo aromático mononuclear es de 51 por ciento a 80 por ciento; de la corriente líquida que se alimenta hacia la entrada

1 del reactor.

3. Un método según cualesquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el disolvente es etilbenceno.

5 4. Un método según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la relación unitaria de átomos de cobre a zinc, en las partículas del catalizador es de 2 a 8.

10 5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado en que el catalizador es una mezcla de óxido de zinc y óxido de cobre, siendo la relación de átomos de zinc, a átomos de cobre de 2:1 a 8:1.

15 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por: UN METODO PARA LA PRODUCCION DE CARBINOL DE FENILMETILO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de septiembre de 1975

BERNARDO UNGRIA

p.p.



25

30