

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		15-2-1977

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.136
OZ-520

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co7c	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE METILCICLOHEXANONA"		
71 SOLICITANTE (S)		
INVENTA AG FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, ZURICH		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza		
72 INVENTOR (ES)		
Richard SAILER		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metilciclohexanona por hidrogenación de cresol, en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino.

5 Es generalmente conocido preparar metilciclohexanona por hidrogenación de cresol para formar metilciclohexanol, y por subsiguiente deshidrogenación del metilciclohexanol. Esto da lugar a un modo de procedimiento en dos etapas.

10 Además hay un procedimiento (patente japonesa 6926657) que hidrogena cresol directamente para formar metilciclohexanona, en presencia de un catalizador de carbón/paladio. El inconveniente de este procedimiento es que la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de grandes cantidades de disolvente.

15 Es objetivo de la presente invención aumentar la rentabilidad de la hidrogenación de cresol para formar metilciclohexanona por utilización de un catalizador con mayor actividad y selectividad.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se hidrogena cresol para formar metilciclohexanona con una actividad muy grande y con elevada selectividad, en presencia de catalizadores de metales del grupo del platino, cuyo soporte lo constituye un carbonato de un metal alcalinotérreo o una mezcla de un carbonato de un metal alcalinotérreo y de un hidrogenofosfato de un metal alcalinotérreo.

25 Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de metilciclohexanona por hidrogenación de cresol en presencia de un catalizador de un metal del grupo del platino (es decir, un metal del grupo del platino sobre un soporte), que está caracteri-

30

1 zado porque como soporte del catalizador se utiliza un carbonato de un metal alcalinotérreo, eventualmente en mezcla con un hidrogenofosfato de un metal alcalinotérreo.

5 Como metal del grupo del platino es especialmente adecuado el paladio. El procedimiento puede ser realizado en fase líquida con catalizador en forma de polvo, o, de preferencia, en fase gaseosa o en fase rociada, utilizándose, en los dos casos mencionados en último lugar, el catalizador en forma de tabletas, comprimidos o granulados.

10 El cresol a hidrogenar puede estar presente tanto como isómero orto, meta o para individual, como también como mezcla de dos o de los tres isómeros.

15 La proporción molar de hidrógeno/cresol a utilizar en la fase gaseosa es preferentemente de 3:1 a 50:1, en especial de 5:1 a 30:1. También es posible utilizar, en vez de hidrógeno puro, una mezcla de hidrógeno con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

La temperatura de reacción es preferentemente de 110-250°C, en especial de 120-220°C.

20 El procedimiento puede ser realizado tanto a presión normal como también a presiones superiores o inferiores.

El catalizador contiene de preferencia 0,1-10%, en especial 1-5%, de un metal del grupo del platino.

25 Como componente carbonato del soporte del catalizador pueden ser utilizados todos los carbonatos del grupo de metales alcalinotérreos. Resultados especialmente buenos se obtienen con carbonato cálcico. Sobre todo, es adecuado un carbonato cálcico que se obtiene por precipitación de sales cálcicas solubles en agua con carbonatos solubles en

30

1 agua. Preferentemente, se le obtiene mezclando soluciones
acuosas al 5-20 por ciento de cloruro cálcico y de carbona-
to sódico, a 50-90°C, y separando el carbonato cálcico pre-
5 cipitado. Además son utilizables como componente carbonato
del soporte del catalizador, carbonatos cálcicos obtenibles
en el comercio.

El otro componente del soporte del catalizador
presente en todos los casos, el hidrogenofosfato de un me-
tal alcalinotérreo, en especial el hidrogenofosfato cálcico,
10 se añade ventajosamente al carbonato antes de la deposi-
ción del paladio. El contenido de hidrogenofosfato cálcico
es ventajosamente de 10-30 % (referido al peso total de so-
porte del catalizador).

El empleo conjunto de hidrogenofosfato de un me-
tal alcalinotérreo favorece la compresibilidad del material
15 de soporte para formar tabletas, granulados, etc.

La preparación del catalizador de paladio prefe-
rido según la invención se realiza ventajosamente suspendien-
do el soporte del catalizador con una solución de cloruro de
20 paladio, y reduciéndolo, preferentemente a 40°C, con una so-
lución alcalina de formaldehído o con hidrógeno. Después de
separación del catalizador respecto de la fase acuosa, y
después del lavado y secado, el catalizador es directamen-
te utilizable para la hidrogenación de cresol para formar
25 metilciclohexanona en la fase líquida. Para la hidrogenación
en fase gaseosa o en fase rociada, el polvo de catalizador
tiene que ser primeramente conformado, por ejemplo, tie-
ne que ser comprimido para formar tabletas. Si se desea, se
puede aumentar aún más la compresibilidad por adición de
30 agentes auxiliares conocidos, tales como grafito o poli(al-

1 cohol vinílico). Antes del comienzo de la hidrogenación en
la fase gaseosa es recomendable una activación del catali-
zador con hidrógeno.

5 Los catalizadores obtenidos del modo descrito pue-
den ser cargados en la fase gaseosa o en la fase rociada con
1-2 kg de cresol/litro de catalizador y hora.

En el caso de la hidrogenación en la fase líquida,
los catalizadores a utilizar según la invención conducen a
elevados grados de conversión en breve tiempo.

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

- 15 a) 3,600 partes en volumen de una solución al 20 % de cloru-
ro cálcico se añaden, a 90°C y con agitación, a 6,890 par-
tes en volumen de una solución al 10 por ciento de carbonato
sódico. Después de enfriamiento, el carbonato cálcico
formado se separa por filtración y se lava con agua,
hasta que ya no sea reconocible ningún ión cloruro. Fi-
nalmente se seca a 130°C en estufa de secado en vacío.
- 20 b) 500 partes en peso del carbonato cálcico obtenido se agi-
tan a 40°C con 2.250 partes en volumen de una solución,
que contiene 2 % de paladio en forma de cloruro de pala-
dio, para formar una suspensión. Después de breve tiempo
se ha depositado prácticamente todo el cloruro de paladio
sobre el soporte. Luego se añade lentamente y con agita-
ción constante una mezcla de 370 partes en volumen de so-
25 lución al 4 por ciento de hidróxido sódico y 180 partes
en volumen de solución al 40 por ciento de formaldehído.
El catalizador reducido se separa por filtración, se la-
va con agua hasta que ya no sea reconocible ningún ión
30 cloruro, y después se seca a 130°C en vacío.

1 El catalizador contiene 5 % de paladio. El polvo, después de adición de 2 % de grafito y 0,5 % de poli(alcohol vinílico), se comprime para formar tabletas de 5 mm de diámetro y 3-4 mm de altura.

5 c) 240 ml de estas tabletas de catalizador se cargan en un tubo de reacción calentable. Antes de la hidrogenación, el catalizador se trata con hidrógeno durante 1 hora a 120°C. Después, a una temperatura de calentamiento o de refrigeración de 120°C, se añaden por hora 360 g de meta-cresol, como vapor, conjuntamente con 1000 litros de hidrógeno, a una presión de 0,1 atmósferas manométricas sobre el catalizador.

10 La cantidad de cresol corresponde a una carga del catalizador de 1,5 g de cresol/ml de catalizador/hora. El producto de la hidrogenación contiene aún sólo 8,2 % de meta-cresol. Junto a 87,5 % de 3-metilciclohexanona se encuentra 4,3 % de 3-metilciclohexanol.

Ejemplo 2

20 Con el equipo de hidrogenación y el catalizador correspondientes al ejemplo 1, se conducen sobre el catalizador, por hora, 348 g de para-cresol, como vapor, conjuntamente con 900 litros de hidrógeno, a una temperatura de calentamiento de 120°C. Esto corresponde a una carga de 1,45 g de cresol/ml de catalizador/hora.

25 El producto de hidrogenación contiene, junto a 7,1 % de para-cresol no transformado, 90,1 % de 4-metilciclohexanona y 2,8 % de 4-metilciclohexanol.

Ejemplo 3

30 Con el equipo de hidrogenación y el catalizador, correspondientes al ejemplo 1, se conducen sobre el catali-

1 zador, por hora, 250 g de orto-cresol, como vapor, conjuntamente con 800 litros de hidrógeno, a una temperatura de calentamiento de 130°C. Esto corresponde a una carga de 1,04 g de cresol/ml de catalizador/hora.

5 El producto de hidrogenación contiene, junto a 11,2 % de orto-cresol no transformado, 82,7 % de 2-metilciclohexanona y 6,1 % de 2-metilciclohexanol.

Ejemplo 4

10 Con el equipo de hidrogenación y el catalizador correspondientes al ejemplo 1, se conducen sobre el catalizador, por hora, 380 g de una mezcla de 65 % de meta-cresol y 35 % de para-cresol, como vapor, conjuntamente con 1200 litros de hidrógeno, a una temperatura de calentamiento de 120°C. Esto corresponde a una carga de 1,58 g de cresol/ml de catalizador/hora.

15 El producto de hidrogenación contiene, junto a 6,8 % de cresol no transformado, 88,9 % de una mezcla de 3- y 4-metilciclohexanona, y 4,3 % de una mezcla de 3- y 4-metilciclohexanol.

Ejemplo 5

20 400 g de carbonato cálcico "Fluka", (FLUKA AG, Buchs, Suiza), precipitado, y 100 g de hidrogenofosfato cálcico se mezclan, y a partir de ello se preparan tabletas de catalizador, en correspondencia con los datos del ejemplo 1b.

25 30 250 ml de este catalizador se cargan en un tubo de reacción correspondiente al ejemplo 1 c. Se calienta a 140°C y se trata el catalizador con hidrógeno durante 1 hora. Después se conducen sobre el catalizador, a una temperatura de calentamiento de 120°C y por hora, 420 g de meta-cresol

1 sol, como vapor, conjuntamente con 1.200 litros de hidróge-
no. Esto corresponde a una carga del catalizador de 1,8 g de
fenol/ml de catalizador/hora.

5 El producto de hidrogenación se compone de 92,0 %
de 3-metilciclohexanona, 3,8 % de 3-metilciclohexanol, 1,2
% de otros productos secundarios, y 3,0 % de meta-cresol no
transformado.

10 REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen
20 en las reivindicaciones siguientes:

1^a.- Procedimiento para la preparación de metilci-
clohexanona por hidrogenación de cresol en presencia de un
catalizador de metal del grupo del platino, caracterizado
porque como soporte del catalizador se utiliza un carbonato
25 de un metal alcalinotérreo, eventualmente en mezcla con hi-
drógenofosfato de un metal alcalinotérreo.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, ca-
racterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en fase
gaseosa o en fase rociada.

30 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a

1 y 2ª, caracterizado porque se utilizan catalizadores que contienen 1-5% de paladio sobre el soporte.

5 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el carbonato cálcico utilizado para ello se prepara por mezcla de solución al 5-20 por ciento de cloruro cálcico y carbonato sódico, a 50-90°C.

5ª.- Procedimiento para la preparación de metilciclohexanona.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 21 MAR 1977

P.A.

Oscar de Elizaburu

Por Poder

15

20

25

30

VAL.-