

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

|    |    |    |                       |    |    |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | NUMERO                | 10 | A1 |
|    |    | 21 | <b>480766</b>         |    |    |
|    |    | 22 | FECHA DE PRESENTACION |    |    |
|    |    |    | 21 MAYO 1979          |    |    |

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presentación de solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

|  |                                |                                      |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 30 PRIORIDADES:  |                                |                                      |
| 31 NUMERO  | 32 FECHA                       | 33 PAIS                              |
| 908.610  | 23 de mayo de 1.978            | EE. UU. de A.                        |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD   | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|  | C07C 31/14                     |                                      |
| 54 TITULO DE LA INVENCION  |                                |                                      |
| PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DE ACETOFENONA A FENILMETILCARBINOL. |                                |                                      |
| 71 SOLICITANTE (S)   |                                |                                      |
| HALCON RESEARCH AND DEVELOPMENT CORPORATION.                             |                                |                                      |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE  |                                |                                      |
| 2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE. UU. de A.                   |                                |                                      |
| 72 INVENTOR (ES)   |                                |                                      |
| Jay Arthur Bashkin.  |                                |                                      |
| 73 TITULAR (ES)  |                                |                                      |
|  |                                |                                      |
| 74 REPRESENTANTE   |                                |                                      |
| D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.                                      |                                |                                      |

Esta invención se relaciona en general con un catalizador para la hidrogenación de cetonas aromáticas a alcoholes. Más particularmente, la invención se relaciona con un catalizador mejorado para la hidrogenación de acetofenona a fenilmetilcarbinol (alcohol metilbencílico).

La hidrogenación de acetofenona a fenilmetilcarbinol ha sido de un interés comercial particular, puesto que puede obtenerse estireno por deshidratación de fenilmetilcarbinol (vease Patente USA No 3.526.674). El fenilmetilcarbinol puede obtenerse por oxidación de etilbenceno, tal y como sugiere la técnica anterior, o bien como un subproducto en la preparación de óxido de propileno por reacción de propileno con hidropéroxido de etilbenceno (vease Patentes USA Nos 3.351.635 y 3.350.422).

Los catalizadores para realizar dichas hidrogenaciones ya son conocidos desde hace muchos años. Brochet en la Patente USA No 1.247.629 describe el empleo de metales catalíticos que tienen un peso atómico entre 55 y 59, tales como níquel, cobalto, hierro, etc., para la hidrogenación de acetofenona. Ipatieff, et al., en la Patente USA No 2.334.100, describe un método para hidrogenar alquilarilcetonas, incluyendo acetofenona, con un catalizador compuesto que comprende cobre, cinc y alúmina.

En la Patente USA No 2.137.407 de Lazier se describe la aplicación general de catalizadores de cromito de cobre para la hidrogenación de un enlace insaturado oxígeno-carbono, incluyendo la conversión de cetonas a alcoholes. En el Ejemplo 3, dicha Patente describe un método para preparar un catalizador de cromito de cobre modificado con bario mediante la precipitación de cromato de bario-cobre-amonio de soluciones acuo-

5           sas de nitratos de bario y cobre, empleando bicromato amónico e hidróxido amónico. En la Patente USA No 2.125.412, se describen dichos catalizadores de cromito de cobre, con y sin bario, para su utilización en la hidrogenación del grupo ceto de una cetona aromática que tiene al menos tres anillos benceno.

10           Varias patentes de Union Carbide and Carbon Corporation, y relacionadas con el proceso para la hidrogenación de acetofenona a fenilmetilcarbinol, incluyen las Patentes USA Nos 2.544.756, 2.554.771, 2.575.403 y 2.575.404. Esta Patentes se relacionan en particular con perfeccionamientos en los catalizadores de cobre-cromo, que han sido utilizados con éxito en tales hidrogenaciones.

15           Más recientemente, las Patentes concedidas a Grano, et al., y cedidas a Atlantic Richfield Company, específicamente, las Patentes USA Nos 3.927.120 y 3.927.121, describen el empleo de cobre metálico dispersado en una matriz de óxido de cinc como catalizador para la hidrogenación de acetofenona a fenilmetilcarbinol. Las Patentes describen una composición catalítica preferida y también ciertos diluyentes que han resultado proporcionar una conversión y selectividad mejoradas en la reacción de hidrogenación.

20           Deberá observarse que la hidrogenación de acetofenona se efectua preferiblemente en lo que se refiere exclusivamente a la producción del correspondiente alcohol, es decir fenilmetilcarbinol. Sin embargo, la hidrogenación excesiva producirá etilbenceno, el cual tiene menos valor que el alcohol puesto que el etilbenceno debe ser reoxidado al alcohol para su conversión a estireno. En consecuencia, es deseable producir fenilmetilcarbinol con un mínimo de etilbenceno, es decir, con una elevada selectividad hacia la producción de fenilmetil-

25

30

carbinol.

5 Se ha encontrado que los pellets de cobre en una matriz de óxido de cinc, cuando se utilizan para la hidrogenación de acetofenona líquida, pierden rápidamente actividad y resistencia física y en consecuencia requieren una pronta sustitución. De este modo, ha sido necesario el empleo de un catalizador que tenga una mayor resistencia física, junto con una selectividad mejorada hacia la producción de fenilmetilcarbinol. Igualmente, los cromitos de cobre, que también han sido utilizados para hidrogenación de acetofenona, han sido considerados como de una resistencia relativamente inferior en forma de pellets (vease, por ejemplo, las Patentes USA Nos 3.256.208 y 10 3.235.514) y por tanto para la hidrogenación en lecho fijo se preferiría un pellet más fuerte que aquel que puede prepararse exclusivamente con los cromitos de cobre. 15

20 Dos patentes de interés, relacionadas con el método de preparación del catalizador, que más adelante se discutirán con detalle, son la Patente USA No 3.256.208, cedida a Japan Gas Chemical Company, y la Patente USA No 3.840.478, cedida a Mitsubishi Gas Chemical Company. Ambas Patentes se relacionan con la preparación de catalizadores especialmente adecuados para la producción de metanol, en fase gaseosa, por reacción de 25 monóxido de carbono e hidrógeno. Las Patentes describen y reivindican catalizadores que se producen por combinación de un cromato de cobre-amonio pirolizado (cromito de cobre) con trióxido de cromo y cinc, en la Patente No 3.840.478 como carbonato de cinc y como óxido de cinc, acetato de cinc e hidróxido de cinc en la Patente USA No 3.256.208. El catalizador de la Patente No 3.840.478 incluye cobre adicional en forma de carbonato básico de cobre. 30

Se ha encontrado ahora un catalizador mejorado para la hidrogenación de acetofenona a fenilmetilcarbinol con una elevada selectividad hacia el producto deseado y que tiene una resistencia física sustancialmente superior, después de la exposición a la reacción en fase líquida, a la exhibida por el catalizador óxido de cobre-cinc utilizado hasta el presente.

El catalizador para la hidrogenación en fase líquida de acetofenona a fenilmetilcarbinol consiste esencialmente de un catalizador de cromito de cobre promovido con bario formulado con un compuesto de cinc, especialmente nitrato de cinc y preferiblemente con la adición de cromato de magnesio.

El cromito de cobre promovido con bario puede prepararse por coprecipitación del bario, cobre y cromo como un cromato de cobre-amonio a partir de una solución acuosa de nitratos de bario y de cobre por adición de bicromato amónico e hidróxido amónico. Alternativamente, pueden emplearse otros métodos conocidos para la preparación de los catalizadores de cromito de cobre. Se obtiene un cromito de cobre, promovido con bario, polvo, mediante secado del cromato de bario-cobre-amonio precipitado y ulterior calcinación a una temperatura de 250 a 400°C, con preferencia de 340 a 370°C aproximadamente, en presencia de aire.

El polvo calcinado de cromito de bario-cobre puede impregnarse en solución con un compuesto de cinc. Preferiblemente, el polvo calcinado de cromito de bario-cobre se combina con el cromato de magnesio y/o compuesto de cinc, en forma de una pasta húmeda. La pasta se seca a una temperatura de 50-200°C, preferiblemente 140-180°C, para separar prácticamente toda la humedad, y a continuación se calcina a una temperatura de unos 200-400°C en aire, con preferencia de unos 225-350°C. El cata-

lizador se termina mediante triturado del mismo hasta obtener  
gránulos finos, preferiblemente con un tamaño de aproximadamen  
te malla 20-30 (Tyler), tras lo cual se pelletizan los gránu-  
los con una pequeña cantidad de grafito u otro lubricante, has-  
ta el tamaño deseado para su utilización en un reactor de le-  
cho fijo.

El cromato de magnesio puede mezclarse en seco como  
un polvo con el cromito de bario-cobre y compuesto de cinc,  
tras lo cual los polvos mezclados en seco se conforman a una  
pasta húmeda, o bien el cromato de magnesio puede formarse por  
combinación de soluciones acuosas de cantidades estequiométricas  
de óxido de magnesio y trióxido de cromo, seguido por la  
adición del compuesto de cinc, tras lo cual se añade la solu-  
ción al cromito de bario-cobre.

El catalizador acabado contendrá: (a) un cromito de  
bario-cobre que tiene la composición, expresada como óxidos,  
de aproximadamente 30-55% en peso de  $\text{CuO}$ , 30-59% en peso de  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y hasta 16% en peso de  $\text{BaO}$ , y (b) 1-13% en peso de  $\text{ZnO}$ ,  
con respecto a 100% en peso de dicho cromito de bario-cobre.  
El  $\text{MgO}$  puede incluirse en una cantidad de 0,15-1,7% en peso  
con respecto a 100% en peso de dicho cromito de bario-cobre.  
Preferiblemente, la composición contendrá un cromito de bario-  
cobre con una composición de aproximadamente 40-45% en peso de  
 $\text{CuO}$ , 40-47% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 8-12% en peso de  $\text{BaO}$ , y 2,5-7,5%  
en peso de  $\text{ZnO}$  y 0,5-1,2% en peso de  $\text{MgO}$  con respecto a 100%  
en peso de dicho cromito de bario-cobre.

El catalizador tiene una selectividad y resistencia  
física mejoradas con respecto a los catalizadores de la técni-  
ca anterior en la hidrogenación en fase líquida de acetofenona  
a fenilmetilcarbinol, a temperaturas de 50 a 200°C, bajo pre-

siones de 20 a 140 kg/cm<sup>2</sup> relativos, y en donde al menos se utiliza un molde hidrógeno por cada mol de acetofenona.

El catalizador de la invención está proyectado particularmente para utilizarse en la hidrogenación en fase líquida de acetofenona a fenilmetilcarbinol. La reacción puede efectuarse pasando la alimentación líquida a través de un recipiente de reacción en el cual se pulveriza el gas hidrógeno y en donde los reactantes se ponen en contacto con el catalizador en forma pulverulenta. Dicho método se denomina reacción en lechada, puesto que el catalizador es enlechado en la mezcla de reacción. Sin embargo, las desventajas de una reacción en lechada hacen conveniente el empleo de un lecho fijo de catalizador. Para utilizarse en un lecho fijo, el catalizador debe conformarse en pellets para proporcionar conductos para los reactantes a través del lecho. Como ya se ha indicado, se ha encontrado que el catalizador de óxido de cobre-cinc de la técnica anterior tiene una inferior resistencia cuando se utiliza en un lecho fijo, siendo conveniente pues disponer de un catalizador más fuerte que tenga un rendimiento mejorado. Igualmente, se sabe que los cromitos de cobre tienen una resistencia relativamente baja y se ha buscado un pellet más fuerte que aquel preparado exclusivamente con cromitos de cobre.

En términos amplios, el catalizador de la invención contendrá los metales cobre, cromo, bario, cinc y magnesio y, cuando se expresa como los óxidos equivalentes, tendrá una composición consistente esencialmente en: (a) un cromito de bario-cobre conteniendo 30-55% en peso CuO, 30-57% en peso Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y hasta 16% en peso BaO; y (b) 1-13% en peso ZnO con respecto a 100% en peso de dicho cromito de bario-cobre. Alternativamente, la composición puede incluir 0,15-1,7% en peso de óxido de mag-

nesio con respecto a 100% en peso de dicho cromito de bario-cobre. Preferiblemente, la composición catalítica espesada como óxidos equivalentes, es la siguiente: (a) un cromito de bario-cobre conteniendo 40-55% en peso  $\text{CuO}$ , 40-47% en peso  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 8-12% en peso  $\text{BaO}$ ; y (b) 2,5-7,5% en peso  $\text{ZnO}$  y 0,5-1,2% en peso  $\text{MgO}$  con respecto al 100% en peso del cromito de bario-cobre. Preferiblemente, parte del bario estará presente puesto que como se sabe es un promotor para el cromito de cobre, aunque la cantidad de bario empleada puede emplearse sustancialmente tal y como será evidente a partir de la amplia gama mostrada. Se entenderá que los metales se expresan como óxidos específicos por conveniencia y precisión a la hora de definir las gamas de composición, en lugar de como un establecimiento de la forma real en la cual los metales aparecen en el catalizador acabado o en su empleo. Tal y como se prepara, el catalizador de la invención incluye un cromito de bario-cobre, el cual es de una composición reconocida cuya fórmula química puede variar en función de las cantidades de reactantes. Cuando se añaden un compuesto de cinc y un cromato de magnesio al cromito de bario-cobre y la mezcla se calcina en aire, se supone que el catalizador resultante contiene cada uno de los metales en forma oxidada, pero se desconoce la composición exacta. Ulteriormente, cuando el catalizador se expone a las condiciones de hidrogenación se supone que al menos el contenido en cobre se reducirá parcial o totalmente a la forma metálica. En consecuencia, las composiciones aquí dadas están basadas en los óxidos metálicos equivalentes al objeto de evitar ambigüedades y para lograr una consistencia en las expresiones.

La primera etapa en la preparación del catalizador de la invención consiste en formar un polvo catalítico de cro

5            mito de cobre promovido con bario, generalmente por métodos si-  
milares a los conocidos en la técnica anterior. Un método para  
preparar dicho polvo de catalizador de cromito de cobre consis-  
te en disolver cantidades adecuadas de trihidrato de nitrato  
de cobre y nitrato de bario en agua destilada y precipitar un  
10            cromato de bario-cobre-amonio por adición de una solución de  
bicromato amónico e hidróxido amónico. El precipitado se fil-  
tra de la solución, se lava en agua destilada y se seca a una  
temperatura que en general será superior a 100°C, normalmente  
de unos 110°C. Después del secado, el polvo catalítico se cal-  
cina en aire a una temperatura de 250 a 400°C, con preferencia  
340-370°C aproximadamente, durante al menos dos horas, con el  
fin de convertir el cromato de bario-cobre-amonio a un catali-  
zador activo de cromito de cobre promovido con bario.

15            Alternativamente, el polvo de cromito de bario-cobre  
podría obtenerse por otros métodos conocidos en la técnica y  
descritos en referencias que ya han sido citadas anteriormente,  
por ejemplo mediante precipitación de cobre, cromo y bario a  
partir de sus nitratos u otras sales, mediante el empleo de  
20            carbonatos.

             Después de la preparación del polvo catalítico de  
cromito de bario-cobre, este se puede activar, si se desea por  
tratamiento con una solución acuosa de ácido acético, contien-  
do normalmente 10% aproximadamente de ácido acético, seguido  
25            por lavado con agua destilada y secado a una temperatura de  
unos 100°C o más. Se ha encontrado que el contacto con ácido  
acético aumenta la actividad catalítica de dichos polvos cata-  
líticos de cromito (vease, por ejemplo, la Patente USA No  
1.746.783).

30            Después de preparar el polvo catalítico de cromito de

cobre promovido con bario, se añaden otros ingredientes con el fin de producir un catalizador acabado, normalmente en forma de pellets, puesto que los pellets fuertes han sido particularmente convenientes, aunque el catalizador podría utilizarse en forma pulverulenta en una reacción en lechada, si así se desea. Como podrá observarse, se añade un compuesto de cinc para mejorar la selectividad del catalizador hacia la producción de fenilmetilcarbinol. Esto puede efectuarse por impregnación en solución de los pellets cromados a partir del cromito de bario-cobre, pero preferiblemente el compuesto de cinc se añade en combinación con cromato de magnesio. La forma específica en la cual se añade el cinc no es crítica, sino que puede efectuarse en cualquier forma que se descomponga durante la calcinación del catalizador acabado para producir cinc en forma de óxido. Normalmente, el cinc estará en forma de una sal de cinc soluble en agua, tal como un nitrato, acetato, hidróxido, carbonato-hidróxido y similares.

Para producir un pellet catalítico satisfactorio se han encontrado al menos dos procedimientos. El primero de ellos, puede denominarse como una técnica de "mezclado en seco", mientras que el segundo procedimiento comienza con una solución acuosa. Sin embargo, en ambos métodos, se forma una pasta húmeda, la cual se seca y calcina a continuación para producir el polvo acabado para su pelletización.

En el primer método, el polvo de cromito de bario-cobre se mezcla en seco con una cantidad suficiente de cromato de magnesio,  $MgCrO_4$ , para proporcionar aproximadamente 0,15-1,7% en peso de óxido de magnesio en el catalizador acabado, y con suficiente cinc, normalmente en forma de hexahidrato de nitrato de cinc, para proporcionar 1-13% en peso aproximadamente de

oxido de cinc en el catalizador acabado, Después de la mezcla en seco, se añade suficiente agua para producir una pasta húmeda que a continuación se amasa totalmente al objeto de producir una mezcla uniforme. Después del proceso de mezclado, la pasta húmeda se seca a una temperatura de 50-200°C, preferiblemente 140-180°C, durante un tiempo suficiente para separar prácticamente la totalidad del agua libre. Esta etapa requerirá normalmente unas tres horas para su realización, pero con frecuencia se ha encontrado como suficiente un periodo de dos horas.

Terminado el proceso de secado, el catalizador se calcina a una temperatura de 200-400°C aproximadamente en aire, con preferencia unos 225-350°C, durante un periodo de tiempo suficiente para convertir el catalizador seco a una forma activa. Normalmente será suficiente un periodo de tres horas aproximadamente. El catalizador se granula entonces pasándolo a través de un tamiz de malla 20-30 (Tyler) con el fin de producir un tamaño de partícula uniforme para su introducción en las instalaciones convencionales de pelletización. Generalmente, se añade 2% aproximadamente de grafito o de otro lubricante a las partículas catalíticas para favorecer la pelletización. Los pellets catalíticos pueden ser de cualquier tamaño, pero normalmente serán cilindros de unos 4,76 mm de diámetro por 3,175 mm de espesor. Los pellets tendrán preferiblemente una resistencia a la trituración de  $15,9 \pm 2,27$  kg. Puede observarse que el empleo de una mayor presión producirá pellets con mayor resistencia a la trituración, pero a expensas de reducir el area superficial disponible. Las resistencias a la trituración inferiores son indeseables puesto que los pellets más debiles tenderán a romperse bajo las tensiones impuesta por el flujo de reactantes y por el peso del lecho.

Puesto que es importante que el catalizador retenga su resistencia durante un largo periodo de exposición a las condiciones de reacción, la medición de su resistencia a la trituración será una indicación importante del rendimiento del catalizador. La resistencia a la trituración, tal y como aquí se registra, ha sido determinada por el siguiente método, ofreciéndose los resultados obtenidos como los kilogramos requeridos para triturar los pellets individuales. Se colocan pellets individuales en un aparato de ensayo universal, modelo ITCM, producido por John Chatellon & Sons, Kew Gardens, New York. Se aplica una fuerza por la máquina de ensayo, gradualmente y a velocidad constante, diametricamente al pellet contra un indicador accionador por resorte. Cuando se rompe el pellet se libera la fuerza y el indicador queda situado en su valor máximo, el cual se lee como la resistencia a la trituración del pellet ensayado.

Según otro método de preparación, el cromato de magnesio no se añade como el compuesto que se prepara en el método anterior. En su lugar, el cromato de magnesio se prepara primeramente por reacción química de cantidades estequiométricas de óxido de magnesio y trióxido de cromo en agua para producir una cantidad de cromato de magnesio en solución equivalente a la cantidad mezclada en seco en el primer procedimiento. A la solución del cromato de magnesio se añade la cantidad deseada de compuesto de cinc y la solución combinada se mezcla con el polvo de cromito de bario-cobre, junto con la adición de agua destilada, si ello es necesario, para formar una pasta húmeda, la cual se mezcla, se seca y se calcina del mismo modo que anteriormente se ha indicado.

Los pellets catalíticos preparados de acuerdo con los

métodos anteriormente descritos, han resultado proporcionar resultados mejorados en la hidrogenación en fase líquida de acetofenona a fenilmetilcarbinol. Es normal que tales reacciones se efectúen bajo condiciones que favorezcan la formación de fenilmetilcarbinol y reduzcan al mínimo la producción de etilbenceno. Las temperaturas oscilarán entre 50 y 200°C aproximadamente y normalmente entre 135 y 155°C. La presión será de 20 a 140 kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente y normalmente de 80 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente. La cantidad de hidrógeno empleada no es crítica. Por lo menos se empleará un mol de hidrógeno por cada mol de acetofenona, pero normalmente se alimentará de 1 a 10 moles aproximadamente de hidrógeno por cada mol de acetofenona alimentada.

En la operación comercial, cabría esperar que la acetofenona se diluyera, tal y como se describe en las Patentes de Grane, para mejorar la actividad y selectividad del producto deseado, fenilmetilcarbinol. Por ejemplo, una alimentación típica incluiría de 20 a 60% aproximadamente de acetofenona en otros hidrocarburos tales como etilbenceno, benceno, tolueno, estireno, pseudo-cumeno y similares.

Se ha encontrado que la adición de cinc a cromito de bario-cobre mejora sustancialmente la selectividad de la hidrogenación de acetofenona y reduce así la producción de etilbenceno. Este efecto se demuestra en el siguiente ejemplo.

#### EJEMPLO 1

Se prepara un catalizador de cromito de bario-cobre por disolución de una cantidad adecuada de trihidrato de nitrato de cobre y de nitrato de bario en agua destilada a 70°C y añadiendo entonces una solución de una cantidad adecuada de dicromato amónico disuelto en agua destilada y templado con so-

lución de hidróxido amónico al 28% con el fin de precipitar el cromato de bario-cobre-amonio. El precipitado se filtra de la solución, se lava con agua destilada, se seca a 110°C y se calcina luego durante dos horas a 360°C, para producir un cromito de bario-cobre que contiene 45% en peso CuO, 45% en peso Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 10% en peso BaO. El polvo de catalizador se pelletiza con 2% de grafito para producir pellets que tienen una resistencia a la trituración de aproximadamente 13,6 ± 2,27 kg. Una porción de los pellets se impregna con una solución acuosa de hexahidrato de nitrato de cinc y se seca entonces a 110°C durante dos horas, seguido por calcinación a 250°C durante tres horas en aire. Los pellets catalíticos impregnados con cinc contienen aproximadamente 3,4% en peso de óxido de cinc basado en los pellets de cromito de bario-cobre.

Los pellets impregnados con cinc y los pellets sin cinc se colocan en reactores discontinuos y se ponen en contacto con acetofenona e hidrógeno a una temperatura de 135°C y bajo una presión de 84 kg/cm<sup>2</sup> relativos. Por cada gramo de catalizador, se pasan 4 litros normales por hora de gas hidrógeno a través de una carga líquida de 34 gr conteniendo 46,5% en peso de acetofenona, 44,8% en peso de pseudo-cumeno, 8,4% en peso de fenilmetilcarbinol y 0,3% en peso de etilbenceno durante 4 horas aproximadamente, en cuyo tiempo la acetofenona se ha convertido sustancialmente a fenilmetilcarbinol.

El rendimiento de los dos catalizadores se muestra en la Tabla I.

TABLA I

|                    | <u>ACTIVIDAD</u>             | <u>SELECTIVIDAD</u>                                 |
|--------------------|------------------------------|---|
|                    | <u>g/moles ACP/hr/cc cat</u> | <u>Mol % ACP convertido a EB 50% Conversión ACP</u> |
| Cromito Ba-Cu      | 0,039                        | 4,3   |
| Cromito Ba-Cu + Zn | 0,026                        | 1,1   |

Puede apreciarse que la actividad del catalizador se reduce por la adición de cinc, pero que se obtiene una mejora de cuatro veces en la selectividad, lo cual sería una ventaja muy importante en la hidrogenación comercial de acetofenona.

5

EJEMPLO 2

Se prepara un catalizador de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 para producir un polvo catalítico de cromito de bario-cobre que contiene aproximadamente 45% en peso CuO, 45% en peso Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% en peso BaO. El polvo básico se mezcla en seco con 3,1% en peso de polvo de cromato de magnesio y 24,4% en peso de polvo de hexahidrato de nitrato de cinc. Se añade suficiente agua para formar una pasta húmeda, la cual se amasa totalmente y se seca a 170°C durante dos horas en aire, seguido por calcinación a unos 250°C durante tres horas en aire. El catalizador calcinado se granula entonces a través de un tamiz de malla 20-30 y se pelletiza junto con 2% de grafito para producir pellets de 4,76 mm de diámetro por 3,17 mm de espesor, con una resistencia inicial a la trituration de aproximadamente 15,9 ± 2,27 kg.

10

15

20.

Los pellets catalíticos se colocan en un reactor discontinuo para su contacto con acetofenona e hidrógeno a una

temperatura de 135°C y bajo una presión de 84 kg/cm<sup>2</sup> relativos. Por cada gramo de catalizador, se pasan 4 litros normales por hora de hidrógeno gaseoso a través de una carga líquida de 34 gr conteniendo 46,5% en peso de acetofenona, 44,8% en peso de pseudo-cumeno, 8,4% en peso de fenilmetilcarbinol y 0,3% en peso de etilbenceno durante 4 horas aproximadamente, en cuyo tiempo la acetofenona se ha convertido sustancialmente a fenilmetilcarbinol.

El cálculo del rendimiento del catalizador tal y como ha sido preparado anteriormente (B) se ofrece a continuación en la Tabla II, en donde la actividad y selectividad del catalizador B se compara con el catalizador de óxido de cobre-cinc de la técnica anterior (A) (C-61-1 obtenido de Catalyst and Chemicals Inc.) y con un catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1(C) sometido a condiciones de reacción idénticas.

TABLA II

|                                  | <u>gm-moles ACP/<br/>hr/gm/cat.</u> | <u>gm-moles ACP/<br/>hr/cc cat.</u> | <u>SELECTIVIDAD</u>                  |                             |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
|                                  |                                     |                                     | <u>Mol % ACP Conversión<br/>a EB</u> | <u>% ACP<br/>Conversion</u> |
|                                  |                                     |                                     | <u>50%</u>                           | <u>80%</u>                  |
| (A) Cu/ZnO<br>(técnica anterior) | 0,046                               | 0,065                               | 4,4                                  | 11,8                        |
| (B) Cu/Cr/Ba/<br>Zn/Mg           | 0,040                               | 0,064                               | 2,1                                  | 4,5                         |
| (C) Cu/Cr/Ba/Zn                  | 0,040                               | 0,067                               | 3,0                                  | 6,4                         |

Puede observarse que la actividad de los catalizadores (B) y (C), si bien solo son ligeramente inferiores a la actividad del catalizador de la técnica anterior (A), exhiben una selectividad mucho mejor hacia el fenilmetilcarbinol y de este modo son unos catalizadores sustancialmente perfeccionados con

respecto al catalizador de la técnica anterior (A), tal y como viene indicado por la cantidad relativamente pequeña de etilbenceno producido por los catalizadores (B) y (C). Aunque la actividad de los catalizadores (B) y (C) viene indicada como similar a la actividad de la técnica anterior en este experimento discontinuo de corta duración, se ha encontrado, en experimentos realizados en reactores de flujo continuo, que los catalizadores (B) y (C) mantienen una mayor actividad durante un periodo de tiempo superior que la mantenida por el catalizador (A) de óxido de cobre-cinc. Por tanto, los catalizadores de la invención tienen una actividad media superior y puede esperarse que permanezcan activos durante un periodo sustancialmente mayor que el catalizador de la técnica anterior.

### EJEMPLO 3

Se prepara un catalizador (B) de acuerdo con el método del Ejemplo 2, con la siguiente composición aproximada 41% en peso CuO, 41,5% en peso Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8% en peso de BaO, y 6,2% en peso ZnO y 0,83% en peso MgO. El catalizador se coloca en un autoclave de cesto fijo (un tanque reactor agitado continuo) y se somete a condiciones de flujo continuo a una temperatura de unos 155°C y 84 kg/cm<sup>2</sup> relativos. La velocidad espacial global del líquido es de 10WHSV y se alimentan aproximadamente 7,6 moles de hidrógeno por cada mol de acetofenona alimentada. La alimentación líquida contiene aproximadamente 37,8 % en peso de acetofenona, 49,2% en peso de etilbenceno, 6,9% en peso de fenilmetilcarbinol y 2,9% en peso de estireno. Después de operar durante 100 horas, el catalizador se separa del reactor y se compara su resistencia a la trituración con el catalizador de óxido de cobre-cinc de la técnica anterior (A) (C-61-1 obtenido de Catalyst and Chemical Inc.) y con un catalizador pre-

parado de acuerdo con el Ejemplo 1 (C) habiéndose sometido ambos prácticamente a las mismas condiciones del proceso. Las mediciones se ilustran en la Tabla III siguiente.

TABLA III

|                               | <u>Resistencia a la trituración, Kg</u> |                        |
|-------------------------------|---|------------------------|
|                               | <u>En fresco</u>                        | <u>usado 100 horas</u> |
| (A) Cu/ZnO (técnica anterior) | 12,15                                   | 3,60                   |
| (B) Cu/Cr/Ba/Zn/mg            | 16,20                                   | 15,30                  |
| (C) Cu/Cr/Ba/Zn               | 22,50                                   | 15,75                  |

5 Puede apreciarse que incluso después del periodo relativamente corto de 100 horas de exposición, el catalizador de la técnica anterior ha perdido aproximadamente dos tercios de su resistencia a la trituración en fresco. Por el contrario, el catalizador (B) solamente muestra una pequeña disminución, inferior al 10%, después de 100 horas de exposición y el catalizador (C) disminuye en resistencia, pero todavía retiene un

10 elevado valor. Estos resultados indican claramente que existe una mejora sustancial en la resistencia de los catalizadores de la invención en comparación con el catalizador de la técnica anterior.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la hidrogenación de acetofenona a fenilmetilcarbinol, caracterizado porque comprende poner en contacto la acetofenona con al menos un mol de hidrógeno por cada mol de acetofenona, sobre un lecho fijo de pellets catalíticos, a temperaturas del orden de 50 a 200°C aproximadamente y a presiones del orden de 20 a 140 kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente, siendo la composición de los pellets catalíticos, expresada como óxidos, de esencialmente: (a) un cromito de bario-cobre que contiene 30-55% en peso de CuO, 30-57% en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y hasta 16% en peso de BaO; y (b) 1-13% en peso de ZnO, con respecto al 100% en peso de dicho cromito de bario-cobre.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha composición catalítica, expresada como óxidos, incluye 0,15-1,7% en peso de MgO.

3.- Procedimiento para la hidrogenación de acetofenona a fenilmetilcarbinol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 ENE. 1980

HALCON RESEARCH AND DEVELOPMENT CORP.

J. M. GÓMEZ ASEDO Y FORTES

D. P. Firmado J. Gomez Diaz

