

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

11

21

22

NUMERO

485791

AT

FECHA DE PRESENTACION

7 NOV. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 28 48 400.6-42	32 FECHA 8.11.78	33 PAIS ALEMANIA
--	---------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 49/06, 49/78, 45/00	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CETONAS CON 4 ATOMOS DE C. A LO MENOS"

71 SOLICITANTE (S) CHEMISCHE WERKE HULS AG.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE D-4370 MARL 1 (Alemania Federal).- Kreis Recklinghausen
--

72 INVENTOR (ES) Helmut SCHARF, que ha cedido sus derechos a la firma solicitante.

73 TITULAR (ES) CHEMISCHE WERKE HULS AG.

74 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.-

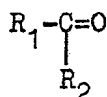
MEMORIA DESCRIPTIVA

La síntesis selectiva de una cetona por descarbonilación oxidativa, catalizada heterogéneamente, de un aldehído más rico en un átomo de carbono, en la fase gaseosa, es conocida para la acetona (solicitud de patente alemana 28 02 672.4). En la síntesis de acetona se descarbonila oxidativamente isobutanal en la fase gaseosa con catalizadores de óxido metálico, convirtiéndolo en acetona. No se conocen en la literatura otros procedimientos en los que aldehídos en la fase gaseosa sean convertidos selectivamente, por descarbonilación oxidativa, en las cetonas respectivas más pobres en un átomo de carbono, por lo que había que suponer que la gran selectividad en la descarbonilación oxidativa de un aldehído en la fase gaseosa estaba limitada al caso isobutanal / acetona. Esta suposición se vio incluso confirmada al principio por una serie de experimentos propios con otros aldehídos (Ejemplos de Comparación 5 a 9).

Se deriva de ahí la misión de hallar un procedimiento para la síntesis selectiva de cetonas con 4 átomos de carbono a lo menos.

Este problema se resuelve según el invento haciendo reaccionar, para la síntesis de cetonas con 4 átomos de C a lo menos y con la fórmula general

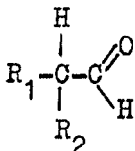
25.



en la que R_1 y R_2 representan radicales lineales o ramificados de alquilo, alquenilo, alquilarilo, alquenilari-
30. lo, alquilcicloalquilo, alquenilcicloalquilo, alquilci-

cicloalqueno o alquencilicloalqueno con 1 a 18 átomos de C o bien, juntos, un anillo macrocíclico con 5 a 18 átomos de C y los radicales pueden contener grupos con heteroátomos, aldehídos de la fórmula general.

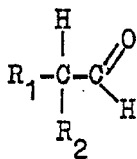
5.



10. en la que R₁ y R₂ representan los radicales indicados antes, en la fase gaseosa, en concentración del aldehído en el gas de entrada de 1 a 8% en volumen, con oxígeno o bien con gases oxigenados, a temperaturas de 120 a 270° C y con tiempos de contacto de 0,2 a 10 segundos,

15. eventualmente en presencia de diluentes inertes, junto a catalizadores de óxido metálico que contengan un óxido de los elementos cobre y/o manganeso y eventualmente óxido de zinc y/o grafito.

20. Sorprendentemente se ha hallado que la descarbonilación selectiva por oxidación de aldehídos para convertirlos en cetonas, en la fase gaseosa, no está limitada a isobutanal / acetona, sino que constituye un principio general de reacción si se emplean como catalizadores cobre y/o óxido mangánico y como aldehídos los que tienen en la posición α respecto al grupo de carbonilo un átomo de carbono terciario con un átomo de hidrógeno:



30.

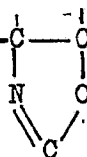
- Los radicales R_1 y R_2 pueden estar constituidos por radicales de alquilo, alquenilo, alquilarilo, alquenilarilo, alquilcicloalquilo, alquenilcicloalquilo, alquilcicloalquenilo o alquenilcicloalquenilo con 1 a 18 átomos de C. También, juntos, pueden formar un anillo macrocíclico con 5 a 18 átomos de C. La limitación de los radicales respecto a su número de carbonos no está condicionada por el mecanismo de reacción, por la conversión o rendimiento ni por la selectividad, sino por la necesidad de vaporizar los aldehídos. Así pues, con presiones correspondientemente más bajas pueden usarse también aldehídos con mayor número de átomos de carbono. Como en la práctica raramente se presentan aldehídos con radicales que contengan más de 18 átomos de carbono y estos aldehídos son difíciles de llevar a la fase gaseosa, se prefieren los aldehídos que no contienen más de 18 átomos de carbono.

- Los radicales R_1 y R_2 pueden contener también heteroátomos, como por ejemplo Si, N, P, As, O, S, Se, F, Cl, Br o J, etc., y los heteroátomos, según su naturaleza, pueden estar ubicados por sí solos junto a uno o varios átomos de C, como por ejemplo $-C-Cl$, $-C-C-$, etc.,

- entre dos o más átomos de C, como por ejemplo $-C-N-C-$, $-C-N-C-$, etc., o bien, en asociación con otros átomos,

- como grupo, junto a uno o varios átomos de C, como por ejemplo $-C-COOCH_3$, $-C-C-$, etc., o entre dos o más áto

30.



mos de C, como por ejemplo $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$, etcétera.

- Los grupos de heteroátomos pueden, según sea su naturaleza, permanecer inertes durante la descarbonilación oxidativa o incurrir ellos mismos en reacciones. A causa de la multitud de grupos posibles con heteroátomos en los radicales R_1 y R_2 debe averiguarse en cada caso individual si el grupo con los heteroátomos perjudica la selectividad en la descarbonilación oxidativa del aldehído. El procedimiento tiene aptitud especial para la descarbonilación oxidativa de 2-etil-hexanal para producir heptanona-3.
5. 10.

- Los catalizadores a que se refiere el invento pueden producirse como catalizadores totales o catalizadores lentos por los métodos usuales. Se prefieren los catalizadores lentos porque son más estables mecánicamente y más baratos. El contenido de cobre y/o de manganeso del catalizador acabado debe ser preferentemente de 0,1 a 6% en peso. Por debajo de 0,1% en peso la conversión resulta demasiado baja para fines técnicos y las concentraciones en más del 6% en peso no aportan ya ninguna mejora. Además, con concentraciones más altas aumenta la proporción de combustión total del aldehído. Se prefiere especialmente un contenido de cobre y/o de manganeso, en forma de los óxidos, de 1 a 3% en peso. El contenido de zinc del catalizador acabado, en forma del óxido, puede ser de 0,1 a 80% en peso. Normalmente se usan contenidos de 0,1 a 20% en peso. Se prefieren en particular contenidos de zinc de 1 a 5% en peso. Con contenidos de zinc mayores del 20% en peso del óxido de
15. 20. 25. 30.

- zinc suele servir al mismo tiempo de vehículo para los otros componentes del catalizador. En este caso se ha revelado ventajoso añadir al óxido de zinc de 2 a 20% e en peso de grafito coloidal, respecto al óxido de zinc.
5. Se prefieren contenidos de grafito de 2 a 5% en peso -- respecto al óxido de zinc, pues cantidades mayores de grafito ya no aportan ninguna ventaja.
- Como vehículo para los óxidos metálicos activos -- entran en cuenta materiales que en las condiciones de --
10. reacción son inertes o bien presentan una actividad propia para la descarbonilación oxidativa, como ocurre por ejemplo con óxido de zinc-grafito. Materiales de vehícu lo sumamente aptos han resultado ser los dióxidos de -- aluminio, zinc y titanio corrientes en el comercio. A --
15. causa de las numerosas diferencias en los diversos mate riales de vehículo, por ejemplo en los diversos óxidos de aluminio, es necesario ensayar el vehículo especial en condiciones de reacción, para averiguar si tiene actividad propia mermadora de la selectividad.
20. La aplicación de los componentes catalíticos al -- vehículo o soporte puede efectuarse por los métodos co rrientes en la técnica; por ejemplo, impregnando el so porte o vehículo con soluciones salino-acuosas de los -- metales, secando el soporte impregnado y convirtiendo --
25. las sales, a temper turas elevadas, en los óxidos res-- pectivos. En tal caso la aplicación de los compuestos -- metálicos al soporte puede realizarse en un solo paso -- si se emplean soluciones que contengan todos los iones metálicos precisos, o bien en pasos individuales si pri meramente se aplica uno de los compuestos metálicos al
- 30.

soporte, se seca y calcina el producto y a continuación se aplica el componente siguiente con los mismos pasos de proceso, etc. Como forma externa del catalizador es apta la de bolas, pastillas, vetas, píldoras o trozos.

5. La concentración del aldehído en la mezcla gaseosa puede oscilar entre 1 y 8% en volumen. Pero también son posibles concentraciones más altas y más bajas, aunque las concentraciones pequeñas no interesan económicamente y las concentraciones más altas vuelven difícil el problema de derivar el calor. Se prefieren especialmente las concentraciones entre 2 y 5% en volumen.

10. La concentración de oxígeno en el gas de entrada se orienta según la concentración de aldehído. La relación molar más pequeña debería ser de 1 : 1,2. Con relaciones aun más pequeñas, la conversión o rendimiento de crece rápidamente. Se prefieren relaciones molares de aldehído : oxígeno de 1 : 2 a 1 : 3. Sin embargo, la relación de aldehído : oxígeno puede también rebasar estos límites. Así, la reacción puede efectuarse también con oxígeno puro si no se ha elegido una concentración de aldehído demasiado alta. De preferencia se utiliza como oxidante el aire. Normalmente se añade al gas de entrada un diluyente inerte. Como diluyentes entran en cuenta: el nitrógeno, el vapor de agua, el anhídrido carbónico o el monóxido de carbono. Diluyentes preferidos son el nitrógeno y/o el vapor de agua, y el nitrógeno proviene del aire, utilizado como oxidante preferido.

20. La temperatura para la reacción se determina según el aldehído que se emplee. Abarca de 120 a 270° C. El tiempo de permanencia de las materias de partida en el
- 25.
- 30.

- lecho catalizador (tiempo de contacto) se determina según sea la composición de la mezcla inicial y la temperatura de reacción y puede oscilar dentro de un intervalo de 0,2 a 10 segundos. Preferentemente se halla en un intervalo de 1 a 6 segundos. La reacción se efectúa de ordinario con presión normal o ligeramente elevada, hasta unos 5 bares. Pero también son aplicables presiones más altas. Para los aldehídos de punto de ebullición más alto, la reacción se efectúa en vacío. La intensidad del vacío se determina de acuerdo con el aldehído que se emplee.
- 5.
- 10.

Valiéndose del procedimiento de este invento es posible sintetizar selectivamente de manera sencilla cetonas que hasta ahora eran difícilmente asequibles.

15.

Ejemplo 1

(Producción del catalizador)

- Se impregnan con 213 g de una solución acuosa de carbonato de cuprotetramina que contiene 4,3% en peso de iones de cobre 200 g de óxido de aluminio activado (vetas de 1,6 mm de diámetro y 4 mm de longitud, producto de Katalysatorenwerke Houdry-Hüls). Se decanta la solución sobrenadante, se seca el catalizador a 110° C durante 16 horas y se le calcina a 350° C durante 4 horas. El contenido de cobre en forma de óxido es de 2,5% en peso, referido al catalizador definitivo.
- 20.
- 25.

Ejemplo 2

(Producción del catalizador)

- Se impregnan con 98 cc de una solución acuosa que contiene 20,5 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ 112 g de óxido de aluminio activado, se seca a 110° C durante 16 horas y se
- 30.

5. calcina a 350° C durante 16 horas. A continuación se impregna con 98 cc de una solución acuosa de carbonato de cuprotetramina que contiene 14,1% de iones de cobre el catalizador calcinado y se vuelve a secar a 110° C du--
rante 16 horas y se le calcina a 350° C durante otras -
16 horas. El catalizador definitivo contiene 2,3% en peso de cobre y 2,3% en peso de zinc, en forma de sus óxidos.

Ejemplo 3

10. (Producción del catalizador)

- Se mezclan íntimamente 960 g de óxido de zinc con 40 g de grafito coloidal y 30 g de agua y se comprime - en pastillas la mezcla (diámetro de las pastillas, 4 mm; espesor, 4 mm). A continuación se secan a 110° C duran--
15. te 16 horas y se templean a 350° C durante 16 horas más. Las pastillas listas se impregnan con 122 g de solución de carbonato de cuprotetramina que contiene 13,9% en peso de iones de cobre, se secan a 110° C durante 16 ho--
20. ras y se calcinan a 350° C durante 16 horas. El contenido de óxido de cobre del catalizador acabado es de 2,1% en peso; y el de grafito, de 3,9% en peso.

Ejemplo 4

- (Producción del catalizador)

25. En 120 cc de una solución acuosa de acetato de manganeso que contiene 5 g de iones de manganeso se suspenden 85 g de óxido de zinc comercial y 10 g de grafito - coloidal comercial. Se evapora la suspensión hasta se--
30. quedad, se seca el residuo a 110° C durante 16 horas, - se le muele, se le comprime en pastillas (diámetro, 4 - mm; altura, 4 mm) y se le templea a 350° C durante 16 ho

ras más. El contenido de manganeso en forma de óxido es de 5% en peso, referido al catalizador acabado.

Ejemplos 5 a 9

(Ejemplos de comparación)

5. En un tubo de reacción hecho de acero, de 20 mm de diámetro interno y termostaticado con agua hirviente, se depositan 60 cc del catalizador descrito en el Ejemplo 2 y, con las temperaturas que se indican en la Tabla 1 y tiempos de contacto de 2 segundos, se carga el reactor, a presión interna de 1,5 bares, con mezclas gaseosas constituidas por 2,5% en volumen de un aldehído que en posición α respecto al grupo carbonílico no lleva ningún átomo de C terciario con un átomo de hidrógeno, 44,5% en volumen de aire y 52,0% en volumen de vapor de agua. Las mezclas gaseosas que emanan del reactor se examinan por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos están compendiados en la Tabla 1.
- 10.
- 15.

Ejemplos 10 a 14

20. En las condiciones de reacción que se han indicado en los Ejemplos 5 a 9 se utilizan aldehídos que en posición α respecto al grupo carbonílico presentan un átomo C terciario con un átomo de hidrógeno. Los resultados obtenidos se reseñan en la Tabla 2.

25. Se obtienen resultados semejantes si en los Ejemplos 5 a 14 se utilizan los catalizadores que se han descrito en los Ejemplos 1, 3 y 4.

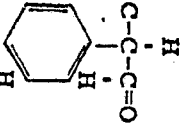
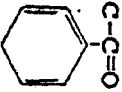
30.



Tabla 1 (Ejemplos de comparación)

Ejemplo	Aldehído	Temperatura de reacción °C	Cetona	Observaciones
5	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	140	-	no hay reacción
6	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C=O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	140 - 336	-	combustión total productos principales: acetona y ácido acético
7	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	140	-	producto principal: isopentanal
8	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C-C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	175	-	combustión total
9	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C-C-C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	172	-	producto principal: ácido caprónico
	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C-C-C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	170	-	no hay reacción

Tabla 2

Ejemplo	Aldehído	Temperatura de reacción °C	Cetona	Conversión (%)	Selectividad (% molar)
10	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 	194 (presión 10: milibares)	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$ 	100	79
11	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	216	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	96	90
12	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	191	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	83	79
13	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	209	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	97	84
14	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	171	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	97	87

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de -
5. la solicitud alemana nº P 28 48 400.6-42, depositada el 8 de Noviembre de 1978, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de cetonas -
con 4 átomos de C a lo menos y con la fórmula general



en la que R₁ y R₂ representan radicales lineales o ramificados de alquilo, alqueniilo, alquilarilo, alquenilarilo, alquilocicloalquilo, alquenilocicloalquilo, alquilocicloalqueniilo o alquenilocicloalqueniilo con 1 a 18 átomos de carbono o bien, juntos, un anillo macrocíclico con 5 a 18 átomos de carbono y los radicales pueden contener grupos con heteroátomos, caracterizado por hacerse reaccionar aldehídos de la fórmula general



en la que R₁ y R₂ representan los radicales indicados -
25. antes, en fase gaseosa, en concentración del aldehído - en el gas de entrada de 1 a 8% en volumen, con oxígeno o bien con gases oxigenados, a temperaturas de 120 a - 270° C y con tiempos de contacto de 0,2 a 10 segundos, eventualmente en presencia de diluyentes inertes, en -
30. presencia de catalizadores de óxido metálico que contenen

gan un óxido de los elementos cobre y/o manganeso y, --
eventualmente, óxido de zinc y/o grafito.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado en que para su realización la cantidad de co-
bre y/o de manganeso en forma de los óxidos conteniendo
en el catalizador usado en el proceso es preferentemen-
te de 0,1 a 6% en peso, respecto al catalizador.

10. 3.- Procedimiento para la preparación de cetonas -
con 4 átomos de C a lo menos.

Según se describe y reivindica en la presente Memo-
ria que consta de 14 hojas foliadas y mecanografiadas -
por una sola cara.

Madrid, a 7 NOV. 1979

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG.

15. p.a.

JAME ISERN
p. p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO

20.

25.

30.