

NORGE [B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 131245



(51) Int. Cl.² C 07 C 49/06

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(21) Patentsøknad nr. 3432/68
(22) Inngitt 04.09.68
(23) Løpedag 04.09.68
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 10.03.69
(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 20.01.75

(30) Prioritet begjært fra: 08.09.67 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. Sch. 41273

-
- (71)(73) SCHOLVEN-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT,
Dorstenerstrasse 227, Gelsenkirchen-Buer,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) SCHMITT, Karl, Herne,
DISTELDORF, Josef, Wanne-Eickel,
FLAKUS, Werner, Herne,
HÜBEL, Werner, Herne, Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte til fremstilling av metylisobutylketon.

Fremstilling av metylisobutylketon av aceton resp. isopropanol etter diverse fremgangsmåter har lenge vært kjent. De fleste av de hittil kjente fremgangsmåter omfatter flere prosesstrinn. Man tilsetter f.eks. aceton i nærvær av basiske kondensasjonskatalysatorer til diacetonalkohol, som - etter en destillasjon for oppkonsentrering - med egnede katalysatorer (f.eks. fosforsyre) blir dehydratisert. Det herved dannede mesityloksyd må deretter i et videre prosesstrinn hydreres selektivt til metylisobutylketon.

For en direkte omsetning av aceton til mesityloksyd benytter man sterkt sure katalysatorer, blant annet også sterkt sure kationutvekslere.

Dessuten kjenner man en dampfasefremgangsmåte, etter

hvilken, i et eneste fremgangsmåtettrinn kan fremstilles metylisobutylketon av isopropanol, hvor der dessuten kan dannes større mengder diisobutylketon. Som katalysator nyttes en blandingskontakt av kobberoksyd, magnesiumoksyd og pimpestenmel. Omsetninger og utbytte er her ved utilfredsstillende.

Etter et videre forslag anvendes tre reaksjonstrinn (kondensasjon, dehydratisering og selektiv hydrering) i et eneste fremgangsmåtettrinn, hvorved det nyttes en alkalisk katalysator for kondensasjonen i forbindelse med en palladiumholdig hydreringskatalysator. De erholdte utbytter er sammenligningsvis slette.

En videre entrinnsfremgangsmåte til fremstilling av metylisobutylketon arbeider fortrinnsvis i flytende fase i nærvær av blanding av en sterkt sur kationutveksler og en på olefinisk dobbeltbinding selektivt virkende hydreringskatalysator ved temperaturer på 100-150°C i nærvær av hydrogen. For kontinuerlig gjennomføring av fremgangsmåten foreslås, å lede aceton i en berislingsfremgangsmåte over den som fastkontakt anordnede blanding av begge katalysatorer i motstrøm til hydrogen. En slik fastkontakt får man ved pressing av like veksdeler kationutveksler og 5%-ig palladium på kull. En etterprøving viste dog, at en på denne måte fremstillet blandkontakt besatt en utilstrekkelig mekanisk stabilitet. På grunn av en sterkt differensiert svelleevne, som en slik ioneutvekslingsharpiks har overfor vann og aceton blir slike pressmasser raskt ødelagt ved svake belastningsendringer, som ved uregelmessig berisling eller som følge av endrede omsetningsforhold. Dessuten er behovet for palladium i sammenligning med den oppfunne fremgangsmåte meget høy.

Fra britisk patent nr. 1.146.437 er det kjent hydreringsreaksjoner og katalysatorer, hvor utveksleren bare virker som fordelingsmedium for katalysatorpalladium.

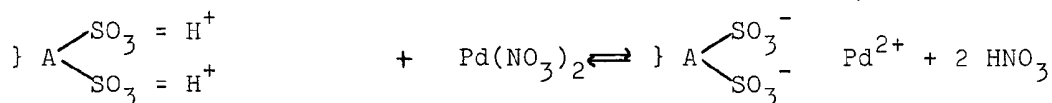
Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for fremstilling av metylisobutylketon fra aceton og hydrogen, foregår derimot to reaksjoner ved siden av hverandre, nemlig på den ene side acetonets kondensasjon og på den andre side produktets hydrering. Ioneutveksleren har ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen altså effektivt en katalytisk funksjon, nemlig kondensasjonsvirkningen, bare hydreringsreaksjonen bevirkes av palladium.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til fremstilling av metylisobutylketon av aceton og hydrogen i ett trinn, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at omsetningen gjennomføres

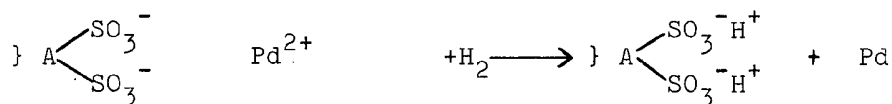
ved temperatur mellom 50 og 200°C, fortrinnsvis mellom 80 og 150°C og ved hydrogentrykk mellom 10 og 100 atm. i nærvær av en katalysator, som er fremstillet ved partiell utveksling av kationene i en sterk sur ioneutveksler med palladiumkationer og deres etterfølgende reduksjon til nøytralatomer, slik at katalysatoren inneholder 0,001-0,2 vekt% palladiummetall, fortrinnsvis 0,01 til 0,1 vekt%.

Det ble altså funnet at man på en meget enkel måte får en fremragende egnet katalysator for den i et trinn utførte fremstilling av metylisobutylketon fra aceton idet man først kjemisk binder palladium - i kationform til en ioneutveksler, som hensiktsmessig allerede befinner seg i H⁺-form, deretter vasker utveksleren grundig og reduserer den med hydrogen, hvorved edelmetallene overføres i metallisk form. De herved forekommende kjemiske reaksjoner kan formuleres som følger:

a) Ioneutveksling:



b) Reduksjon:



$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3^- \\ \text{SO}_3^- \end{array} \right\} \text{A}$: Segment i en makromolekylær kationutveksler.

Egnede ioneutvekslere er særlig de sterkt sure kationutvekslere på polystyren/divinylbenzenbasis. Mens man på grunn av det høye svovelinhold i sådanne ioneutvekslere (8-20% S i tørrsubstans), skulle vente en sterk de-aktivering, ble det iaktatt en høy hydreringsaktivitet i forbindelse med en god selektivitet, hvilket var overraskende.

Begge egenskaper forklares formodentlig ved den spesielle måte anbringelsen av edelmetallet foregår på bæreren, hvis funksjon her utvekslerharpiksen overtar. Man erholder ved utveksling av edelmetallionene med H⁺ i ioneutveksleren og den dermed forbundne fiksering i harpiksen en vidtgående monomolekylær fordeling av edelmetallionene, som bibeholdes ved den etterfølgende reduksjon. Ved den høye aktivitet av en sådan katalysator trenges ytterst små edelmetallkonsentrasjoner: 0,001 - 0,2% Pd.

De her angitte effekter blir særlig merkbare ved anvendelse av utvekslere med makroporøs struktur (f.eks. "Lewatit[®] SP 120", "Amberlyst[®] 15", "Amerlite[®] 200").

Fremstillingen av katalysatoren utmerker seg ved sin særlige enkelthet. Opptagelsen av palladiumioner fra vandig oppløsning foregår nesten kvantitativt. Reduksjonen dvs. overføringen av den til det makromolekylære nett av utvekslerharpiksen bundne edelmetallion til nøytralatom, foregår selv ved romtemperatur og svakt hydrogenpartialtrykk (< 1 atm.) raskt. Den mekaniske stabilitet av utvekslerharpiksen blir på ingen måte nedsatt, slik at katalysatoren også kan utsettes for ekstreme belastningsendringer. Utmerket gnidningsbestandighet og stor motstandsevne mot spaltning (Zersetzung) ved gjentatt tørking og fukting er ytterligere særmerker.

Den anvendte katalysator kan benyttes i chargevis og i kontinuerlige fremgangsmåter og særlig i rislefremgangsmåter ved samtidig innføring av hydrogen i motstrøm, ved overstrømning og også i gassfase. Foretrukket er rislefremgangsmåten hvor det reagerende aceton føres ovenfra gjennom kontaktmassen og en hydrogenstrøm i samme retning gjennom reaksjonssonen. Dette gir godt utbytte med en enkel teknologi. Herved kan katalysatoren anordnes i en sjaktovn eller en rørovn i sammenhengende fylling (Schüttung). Benyttelsen av en rørutveksler som reaksjonssystem medfører en bedre avledning av reaksjonsvarmen og muliggjør en på det nærmeste isotherm reaksjonsføring. Ved anvendelse av sjaktovn kan reaksjonsvarmen opptas av overskuddshydrogen.

Som følge av den høye aktivitet av den oppfunne katalysator, inntreffer hydreringen allerede ved forholdsvis lave temperaturer, på den annen side muliggjør den høye selektivitet også anvendelsen av høyere temperaturer, hvorved muliggjøres at et høyere temperaturområde kan anvendes. Det for gjennomførelsen av reaksjonen interessante område ligger mellom 50 og 200°C, foretrukket er området mellom 80 og 150°C.

Høye hydrogentrykk er fordelaktige såvel på grunn av reaksjonskinetikken så vel som av prosesstekniske grunner og på grunn av den høye selektivitet av den beskrevne katalysator, uten at utbyttet påvirkes på grunn av dannelsen av metylisobutylkarbinol eller isopropanol. Tap av aceton og reaksjonsprodukt er dessuten mindre. På den annen side kan man også hydrere det intermediært dannede mesityloksyd ved meget lave hydrogenpartialtrykk (eksempelvis 1 atm. og mindre). Det foretrukne området ligger mellom 10 og 100 atm. Gjennom-

løp av aceton kan varieres innen et vidt område ved rislefremgangs- måten. Gjennomløp av 5 volumenheter aceton pr. volumenhet katalysator pr. time angir fremdeles brukbare økonomiske områder.

Dannelsen av biprodukter blir under anvendelse av den oppfunne katalysator vidtgående forhindret. Særlig blir dannelsen av fettsyrer (eddiksyre, isosmørsyre), som skader kondensasjonen og opparbeidelsen av reaksjonsproduktet ved destillasjon nedsatt. Det dannede reaksjonsprodukt har syretall på $< 0,04$ mg KOH/g. Opptreden av sådanne små syretall har formodentlig sin begrunnelse i at mesityloksydspeilet under hele reaksjonstiden kan holdes ekstremt lavt. Mesityloksyd har som kjent tendens til å spaltes hydrolytisk. På lignende måte blir dannelsen av videre biprodukter som isobutylen, metylpentan, metylisobutylkarbinol, diisobutylketon, 4,6-dimetylheptanon-(2) og høyere ketoner holdt på lignende lave nivåer.

Eksempel 1.

40 l ioneutvekslingsharpiks "Lewatit[®] SP 120", H⁺-form rystes i en oppløsning av 50 g palladiumnitrat ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) i 20 l destillert vann. Etter omlag 1 time er palladium opptatt kvantitativt av utveksleren. Harpiksen skilles fra den vandige oppløsning ved dekantering og vaskes flere ganger med vann. I tilslutning hertil reduserer man i et egnet kar - etter grundig spyling med nitrogen - uten trykk med hydrogen ved værelsestemperatur. Den således preparerte katalysator inneholder 0,05% Pd.

I et høytrykksreaksjonsrør (R) av stål med en vidde av 160 mm, innsettes en V₂A-hylse (H) (indre diameter 155 mm), slik at den ved undre ende avettes mot det ytre rør (se skissen). I den undre del av hylsen befinner det seg et finmasket V₂A-sikt (S), over dette et 20 mm høyt sjikt av glasskuler (G), og deretter katalysatoren (K). I reaktoren befinner det seg dessuten et sentralt anordnet termometerrør, som kan oppta inntil 7 motstandstermometre i passende høyder.

På katalysatoren pumper man hver time 40 l aceton, som er blitt forvarmet i en dampoppphetet forvarmer (V₁) til 80°C. Samtidig blir hydrogen ført gjennom reaktoren, som står under et samlet trykk på 50 ato. Derved blir et i sirkulasjon førte hydrogen forvarmet således i en forvarmer (V₂), at det i den øvre ende av kontaktsonen innstiller seg en temperatur på 80°C, mens det over sirkulasjonsgassmassen ved utgang av reaktoren holdes en temperatur av 135°C (tilsvarende 20-25 Nm³). Sirkulasjonsgass og reaksjonsprodukt, passerer

131245

etter uttreden av reaktoren sammen med en kjøler (K) og skilles ved 50-60°C i en separator. Reaksjonsproduktet tilføres destillasjonsavdelingen til opparbeidelse. I en første kolonne D_1 fjernes det som biprodukt dannede metylheptan (koketemperatur for den azotrope aceton/metylpentan: 47°C, 44 vekt% aceton, 56 vekt% metylheptan). I D_2 blir det ikke omsatte aceton avdestillert og på ny tilført reaktoren. Fra sumpproduktet kan en vandig fase adskilles og kastes. Ved hodet av kolonnen D_3 blir de i den organiske fase løste vannandeler og isopropanol fjernet. I D_4 blir sluttlig det rene metylisobutylketon (MBK) borttatt, mens i sumpen finnes de høyere kondenserende reaksjonsprodukter (diisobutylketon m.v.) sammen med en ringe andel av mesityloksyd og metylisobutylkarbinol.

En gasskromatisk analyse av tilføringsproduktene til kolonnen D_1 gir følgende sammensetning:

Aceton	65,85	vekt%
Isopropanol	0,03	"
Metylpentan	0,12	"
Metylpenten	0,003	"
Metylisobutylketon	28,35	"
Mesityloksyd	0,004	"
Metylisobutylkarbinol	0,01	"
Diisobutylketon	0,65	"
4,6-dimetylheptanon-(2)	0,16	"
Høyerekokende produkter (n.destillasjon)	0,05	"
Vann (KF-titrasjon)	5,6	"

Av dette beregnes en acetonomsetning på 34,3% og et utbytte på 96,5%, beregnet på omsatt aceton.

Katalysatoren viste etter 105 dagers bruk ennå intet tap av utbytte. Av forsøkshydrering i en liten ytelsesapparat kan man regne med en levetid på 1,5 til 2 år.

Eksempel 2.

I det i eksempel 1 beskrevne forsøksanlegg blir ved anvendelse av den samme katalysator innsetningsmengden forhøyet til 80 l/time. Samtidig blir reaksjonstemperaturen forhøyet til 140°C. Man erholder en acetonomsetning på 29,5% og et utbytte på 97,1%.

Eksempel 3.

10 l ioneutvekslingsharpiks "Amberlite[®] 200", H⁺-form prepareres som beskrevet i eksempel 1, slik at det resulterende palla-

diuminnhold blir 0,08% (det vil si 20 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$). Den ferdige katalysator fylles i en rørreaktor, bestående av 7 rør med diameter av 150 mm. Hele reaktoren er utferdiget av edelstål. Fjernelsen av reaksjonsvarmen skjer gjennom en fordampningskjøler under trykk, med fødevann som medium. I den øvre del av reaktoren befinner seg en for- deler-lomme med tannet overløpsrør, hvilken tillater en regelmessig påslipning av aceton.

Katalysatoren fordeles regelmessig på de enkelte rør i reaktoren, hvorved resulterer en sjikthøyde på 2.700 mm. Det blir hver time pumpet 40 l aceton forvarmet til 135°C til reaktorens for- delerkasse. Hydrogen doseres i samsvar med forbruket, slik at et samlet trykk på 100 ato opprettholdes. Over en standregulator til- føres kjølevann til kjølerommet i den nedre del, mens det i en øvre del uttas vanddamp over en trykkregulator (2,9 atm., 132°C). Fra det nedre rørom blir reaksjonsproduktet ført over en kjøler til en gass- utskiller, hvis gassrom er forbundet med reaktoren gjennom en trykk- gassutjevningsledning. Den i utskilleren utskilte flytende fase blir kontinuerlig destillert (se eksempel 1). Den gasskromatografiske analyse gir følgende sammensetning av reaksjonsproduktet:

Aceton	75,40	vekt%
Isopropanol	0,031	"
Metylpentan	0,102	"
Metylpenten	-	
Metylisobutylketon	19,91	"
Mesityloksyd	-	
Metylisobutylkarbinol	0,02	"
Diisobutylketon	0,265	"
4,6-dimetylheptanon-(2)	0,061	"
Høyerekokende produkter n.destillasjon)	0,05	"
Vann (KF-titrasjon)	4,16	"

Av dette regner man en acetonomsatning på 24,2% og et utbytte på 97,4% beregnet på omsatt aceton.

Eksempel 4.

Tilsvarende eksempel 3 blir ved 50 ato samlet trykk 10 l aceton pr. time bragt til reaksjon ved en reaksjonstemperatur på 145°C . Man erholder et utbytte på 95,8% ved en omsetning av aceton på 45,9%.

131245

3

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til fremstilling av metylisobutylketon av aceton og hydrogen i ett trinn, k a r a k t e r i s e r t v e d at omsetningen gjennomføres ved temperatur mellom 50 og 200°C, fortrinnsvis mellom 80 og 150°C og ved hydrogentrykk mellom 10 og 100 atm. i nærvær av en katalysator som er fremstillet ved partiell utveksling av kationene i en sterkt sur ioneutveksler med palladiumkationer og deres etterfølgende reduksjon til nøytralatomer, slik at katalysatoren inneholder 0,001-0,2 vekt% palladiummetall, fortrinnsvis 0,01 til 0,1 vekt%.

(56) Anførte publikasjoner:

Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 165608
BRD utl. skrift nr. 1193931, 1238453

131245

