(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
7 juin 2012 (07.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/073082 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 45/66 (2006.01) *C07C 49/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2011/002728

(22) Date de dépôt international :
17 novembre 2011 (17.11.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1059895 30 novembre 2010 (30.11.2010) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA** [BR/BR]; Av. Maria Coelho Aguiar, 215 - Bloco B - 1° andar, Part 1 - Jardim Sao Luiz, Sao Paulo (BR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **ROSSO, Giovanni** [BR/BR]; Rua Jasmim, 190/122B, CEP13087-460 CAMPINAS, SP (BR). **MARTINS, Wilson** [BR/BR]; Avenida do Sol 48, casa 8, Condominio Ibirapuera Barao Geraldo, 13085-260 - Campinas (SP) (BR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2012/073082 A1

(54) **Title** : PROCESS FOR PRODUCING DIBK

(54) **Titre** : PROCÉDÉ POUR LA PRODUCTION DE DIBK

(57) **Abstract** : The present invention relates to a process for producing diisobutyl ketone (DIBK) which consists in bringing together triacetone dialcohol (TDA) and a bifunctional catalyst capable of performing a dehydration and hydrogenation reaction.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé de production de diisobutyl cétone (DIBK) consistant à mettre en présence de la triacétone dialcohol (TDA) et un catalyseur bifonctionnel capable d'effectuer une réaction de déshydratation et d'hydrogénation.

Procédé pour la production de DIBK

La présente invention concerne un procédé de production de diisobutyl cétone (DIBK) consistant à mettre en présence de la triacétone dialcohol (TDA) et un catalyseur bifonctionnel capable d'effectuer une réaction de déshydratation et d'hydrogénation.

ART ANTERIEUR

La diisobutyl cétone (DIBK) est un composé utilisé dans de nombreuses application industrielles. Il est notamment utilisé comme solvant pour certains polymères tels que la nitrocellulose et les résines epoxy. Il peut être utilisé pour des revêtements, peintures et encre notamment. Il est également utilisé comme solvant d'extraction dans l'industrie pharmaceutique.

Le DIBK est généralement produit en même temps que la méthylisobutyl cétone (MIBK) dans une réaction de condensation de l'acétone. Toutefois la conversion et la sélectivité en DIBK sont très faibles et largement insuffisantes.

INVENTION

La demanderesse vient de mettre en évidence un nouveau procédé de production de la diisobutyl cétone (DIBK) dans lequel on met au moins en présence de la triacétone dialcohol (TDA) et un catalyseur bifonctionnel capable d'effectuer une réaction de déshydratation et d'hydrogénation. Ce procédé permet d'obtenir du DIBK avec une conversion et une sélectivité excellente.

Un catalyseur bifonctionnel est un type de catalyseur bien connu de la chimie et qui est capable de catalyser deux types de réactions, aussi connu en tant que catalyseur à double fonction. Le catalyseur bifonctionnel de l'invention permet la déshydratation en milieux acides ou basiques et permet l'hydrogénation notamment en présence d'un métal supporté sur le catalyseur.

On préfère notamment procéder à une déshydratation en milieu acide aidé par une haute température.

Le catalyseur bifonctionnel comprend comme premier composant un composé solide acide ou basique. Ce composé peut être un solide organique ou minéral du type alumine, zéolite, argile, céramique, phosphate, ou résine. A titre de support solide acide on peut citer notamment les résines d'acides sulfoniques, les résines carboxyliques, les résines phosphoriques, les oxydes minéraux tels que les zircones sulfatées, les argiles acides telles que les montmorillonites et les zéolites, tels que les H-ZSM5, et H-Y. A titre de support solide basique on peut citer les composés portant en surface des fonctions hydroxydes ou des fonctions aminées, des carbonates, des oxydes métalliques tels que les phosphate ou oxydes de lanthane, les argiles basiques telles que les hydroxydes double lamellaires (LDH).

Le système catalytique comprend comme second composant un composé A, métallique, alcalin ou métal alcalino-terreux. Comme composant métallique on peut notamment citer ceux à base de Cr, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt, Mo, W, Zn, P, As, Sb, Si, Ge, Sn, Al, Ga, Ti, Zr, Hf et/ou Au. Comme composant alcalin ou métal alcalino-terreux on peut notamment citer ceux à base de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca et/ou Sr. On préfère notamment Ni, Pd, Rh, et Ir. Ce composé peut être utilisé en tant que tel ou sous forme d'hydroxyde, d'oxyde ou de sel. Le métal est préférablement à l'état réduit pour son activité lors de l'hydrogénation.

Le catalyseur bifonctionnel comprend préférentiellement un composé métallique à base de Cr, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt, et/ou Au.

Les métaux du groupe du platine, en particulier le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium sont des catalyseurs particulièrement actifs, et qui agissent à basse température et faible pression en H_2.

Ces catalyseurs sont notamment décrit dans la demande US2003/0139629, le brevet US 6,008,416 et la publication *«Pd supported on an Acidic resin...»* Seki et al, Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 691-705.

On peut notamment utiliser le composé A, métallique, alcalin ou alcalino-terreux, dans des proportions comprises entre 0,001 % et 30 % en poids, plus préférentiellement entre 0,01 % et 10 % en poids, par rapport au poids du composé solide acide ou basique.

Selon un objet préféré de l'invention, le système catalytique comprend un composé solide acide ou basique sur lequel le composé A décrit ci-dessus est supporté en surface. On peut par exemple citer les catalyseurs Amberlyst(R) CH28. Il est également possible que le système catalytique comprenne un composé solide acide ou basique et un composé A supporté sur un solide inerte vis-à-vis de la réaction.

Le catalyseur peut être mis sur un lit fixe ou bien être mis en suspension sous agitation dans le réacteur.

La proportion de catalyseur peut varier entre 0,01 % et 60 % en poids par rapport au poids du TDA, préférentiellement entre 0,1 % et 20 % en poids, plus préférentiellement entre 1 % et 10 % en poids.

Le milieu réactionnel comprend notamment du TDA, et éventuellement d'autres composés, comme un ou plusieurs solvants par exemple.

Le milieu réactionnel peut éventuellement comprendre un ou plusieurs solvants, tells que des solvants polaires ou apolaires, protique ou aprotiques, particulièrement les solvants protiques polaires, les solvants aprotiques polaires et les solvants aprotiques apolaires. On préfère notamment les alcools, tels que le méthanol, l'éthanol et l'isopropanone.

Le milieu réactionnel comprend préférentiellement de 30 à 70 % en poids de TDA et de 30 à 70 % en poids de DAA, plus particulièrement de 40 à 60 % en poids de TDA et de 40 à 60 % en poids de DAA.

Dans ce cas là, on procède ainsi à la fabrication de DIBK à partir du TDA et à la fabrication du MIBK à partir du DAA.

La présente invention concerne ainsi également un procédé pour la production de DIBK et de MIBK par mise en présence de TDA et DAA avec le catalyseur bifonctionnel de la présente invention.

Le milieu réactionnel peut être issu d'une unité de production de DAA, directement ou indirectement ; plus spécifiquement du pieds de la colonne de distillation d'une unité de production de DAA, successivement à la condensation catalysée de l'acétone. Il est parfaitement possible d'augmenter la concentration en TDA du milieu issu d'une unité de production de DAA, ou d'éliminer certaines impuretés, par distillation ou cristallisation par exemple.

Préférentiellement, la réaction est effectuée à une température comprise entre 10°C et 200°C, plus préférentiellement entre 30°C et 150°C. Il est notamment observé que la déshydratation du TDA est accrue par l'effet synergique de la catalyse acide du catalyseur bifonctionnel et les hautes températures.

Préférentiellement, la réaction est effectuée à une pression comprise entre 1 et 100 bar, plus préférentiellement entre 3 et 25 bar, encore plus préférentiellement entre 8 et 15 bar. Une telle pression peut être obtenue par ajout alimentation au réacteur d'hydrogène pur ou d'un mélange d'hydrogène et d'un gaz inerte, tel que par exemple l'azote ou l'argon. La pression partielle en hydrogène peut être maintenue par purge du ciel gazeux en contrôlant la teneur en hydrogène.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu ou en discontinu, préférentiellement en phase liquide. Le temps de séjour de la réaction peut notamment être de 5 à 300 minutes.

La réaction peut être effectuée dans un réacteur de tout type, notamment dans un tube réactionnel monté verticalement. Plusieurs réacteurs mettant en œuvre le procédé de l'invention peuvent être mis en série.

On préfère notamment introduire dans un réacteur de la triacétone dialcool (TDA) et la mettre en présence avec un catalyseur bifonctionnel capable d'effectuer une réaction de déshydratation et d'hydrogénation et démarrer ensuite la réaction de synthèse de la diisobutyl cétone (DIBK). On peut notamment démarrer la réaction par pressurisation, notamment par l'hydrogène, et/ou mise en température.

Il est possible de procéder à une ou plusieurs étapes de purification, notamment par distillation, du produit obtenu après l'étape réactionnelle, par exemple pour récupérer le ou les réactifs.

Un langage spécifique est utilisé dans la description de manière à faciliter la compréhension du principe de l'invention. Il doit néanmoins être compris qu'aucune limitation de la portée de l'invention n'est envisagée par l'utilisation de ce langage spécifique. Des modifications, améliorations et perfectionnements peuvent notamment être envisagés par une personne au fait du domaine technique concerné sur la base de ses propres connaissances générales.

Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Exemple 1: Réaction en discontinu

Dans un réacteur agité de 100 ml, on effectue une charge de 7,01 g de catalyseur solide acide à base de résine sulfonique comportant du palladium et de 70,05 g d'un mélange comprenant 50 % en poids de TDA et 50 % en poids de DAA.

Ensuite, l'équipement est fermé, pressurisé à l'hydrogène, et chauffé jusqu'à une température de 120°C et une pression de 10 bar, pour une durée de 4 heures. En fin de réaction, la conversion du TDA atteint 100 % et la sélectivité du TDA en DIBK est de 85 %.

On observe par ailleurs la présence de MIBK. En fin de réaction, la conversion du DAA atteint 100 % et la sélectivité du DAA en MIBK est de 92 %.

La sélectivité d'une réaction chimique spécifie la quantité de produit désiré formé par rapport au nombre de moles consommées du réactif limitant. Elle indique si plusieurs réactions se produisent en parallèle, conduisant à des sous-produits non désirés, ou si la réaction recherchée est la seule à consommer du réactif. On observe ainsi une excellente sélectivité en DIBK dans le cadre du procédé de la présente invention.

Exemple 2: comparaison

Dans un réacteur agité de 100 ml, on effectue une charge de 7,01 g de catalyseur solide acide à base de résine sulfonique comportant du palladium et de 70,04 g de d'acétone. Ensuite, l'équipement est fermé, pressurisé à l'hydrogène, et chauffé jusqu'à une température de 120°C et une pression de 10 bar, pour une durée de 3 heures. En fin de réaction, la conversion atteint 64 % et la sélectivité en DIBK est de 3 % uniquement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de la diisobutyl cétone (DIBK) dans lequel on met au moins en présence de la triacétone dialcohol (TDA) et un catalyseur bifonctionnel capable d'effectuer une réaction de déshydratation et d'hydrogénation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur bifonctionnel comprend un composé solide acide ou basique du type alumine, zéolite, argile, céramique, phosphate, argile ou résine.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé solide acide est choisi dans le groupe comprenant les résines d'acides sulfoniques, les résines carboxyliques, les résines phosphoriques, les oxydes minéraux tels que les zircones sulfatées, les argiles acides telles que les montmorillonites et les zéolites, tels que les H-ZSM5, et H-Y.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé solide basique est choisi dans le groupe comprenant les composés portant en surface des fonctions hydroxydes ou des fonctions aminées, des carbonates, des oxydes métalliques tels que les phosphate ou oxydes de lanthane, les argiles basiques telles que les hydroxydes double lamellaires (LDH).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur bifonctionnel comprend comme second composant un composé A métallique, alcalin ou métal alcalino-terreux.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur bifonctionnel comprend un composé métallique à base de Cr, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt, et/ou Au.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, caractérisé en ce que le composé A est présent dans des proportions comprises entre 0,001 % et

30 % en poids, plus préférentiellement entre 0,01 % et 10 % en poids, par rapport au poids du composé solide acide ou basique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un composé solide acide ou basique sur lequel le composé métallique est supporté en surface.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend au moins du TDA et un solvant.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend de 30 à 70 % en poids de TDA et de 30 à 70 % en poids de DAA.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 10°C et 200°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une pression comprise entre 1 et 100 bar.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2011/002728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C45/66 C07C49/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yng-Long Hwang, Bedard, Thomas C.: "Ketones" In: "Ketones - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 1 January 2001 (2001-01-01), Wiley, XP055001266, vol. 14, pages 7-47, page 7, paragraph 6.2 * équations 1, 2 * ----- -/--	1-12

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 February 2012	13/03/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Eberhard, Michael

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE CASREACT [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1984, HARADA, HARUHISA ET AL: "Direct conversion of diacetone alcohol to methyl", XP002644700, retrieved from STN Database accession no. 105:6184 abstract -& DATABASE WPI Week 198608 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-051928 XP002644701, & JP 61 005038 A (SUMITOMO CHEM IND KK) 10 January 1986 (1986-01-10) abstract -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2011/002728

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61005038 A	10-01-1986	JP 1824475 C	10-02-1994
		JP 5024141 B	06-04-1993
		JP 61005038 A	10-01-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2011/002728

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C45/66 C07C49/04
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	Yng-Long Hwang, Bedard, Thomas C.: "Ketones" In: "Ketones - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 1 janvier 2001 (2001-01-01), Wiley, XP055001266, vol. 14, pages 7-47, page 7, alinéa 6.2 * équations 1, 2 *	1-12

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 février 2012	13/03/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Eberhard, Michael

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DATABASE CASREACT [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1984, HARADA, HARUHISA ET AL: "Direct conversion of diacetone alcohol to methyl", XP002644700, extrait de STN Database accession no. 105:6184 abrégé -& DATABASE WPI Week 198608 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-051928 XP002644701, & JP 61 005038 A (SUMITOMO CHEM IND KK) 10 janvier 1986 (1986-01-10) abrégé -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/IB2011/002728

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 61005038 A	10-01-1986	JP 1824475 C	10-02-1994
		JP 5024141 B	06-04-1993
		JP 61005038 A	10-01-1986