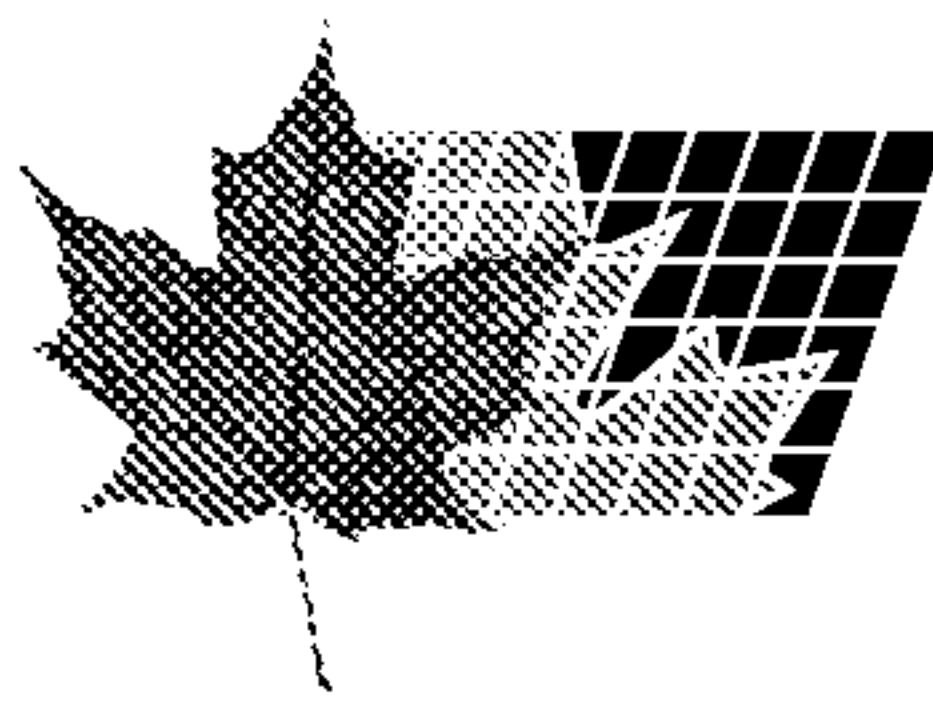




(11) (21) (C) **2,198,770**
(22) 1997/02/27
(43) 1997/08/29
(45) 2000/07/18

(72) TEISSIER, Rémy, FR
(72) KERVENNAL, Jacques, FR
(73) ELF ATOCHEM, S.A., FR
(51) Int.Cl.⁶ C07C 49/603, C07C 45/72
(30) 1996/02/29 (96 02 550) FR
(54) **PROCEDE D'OBTENTION D'ISOPHORONE**
(54) **ISOPHORONE OBTENTION PROCESS**

(57) La présente invention concerne un procédé d'obtention d'isophorone à partir de l'acétone caractérisé en ce que l'on opère (i) en phase liquide en présence d'un double oxyde de magnésium et d'aluminium de formule $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x}$ ou (ii) soit en phase gazeuse soit liquide en présence d'un catalyseur de formule générale (I): $[(Mg^{2+})_{1-x}(Al^{3+})_x(OH^-)_2]^{x+}[(OH^-)_x]^{x-}(H_2O)_n$ (I) avec $0,20 < x < 0,33$ et $n < 1$. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir s'effectuer en phase liquide, en présence d'un catalyseur ayant une bonne sélectivité et pouvant être en grande partie recyclé.

(57) This invention concerns a process to obtain isophorone from acetone; characterized differently when operating (i) in liquid phase in the presence of a magnesium and aluminum double oxide formulated $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x}$ or (ii) in gas or liquid phase in the presence of a catalyst of generic formula (I): $[(Mg^{2+})_{1-x}(Al^{3+})_x(OH^-)_2]^{x+}[(OH^-)_x]^{x-}(H_2O)_n$ (I) with $0.20 < x < 0.33$ and $n < 1$. The advantage of this process is that it can be done in liquid phase, in the presence of a catalyst that has good selectivity and can be largely recycled.

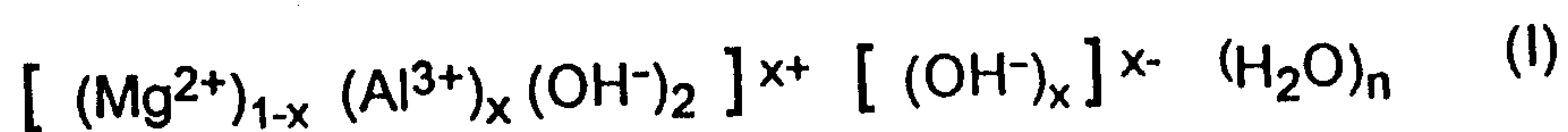


ABRÉGÉ DU MÉMOIRE DESCRIPTIF:

PROCÉDÉ D'OBTENTION D'ISOPHORONE

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'isophorone à partir de l'acétone caractérisé en ce que l'on opère (i) en phase liquide en présence d'un double oxyde de magnésium et d'aluminium de formule

$Mg_{1-x}Al_xO_{1+x}$ ou (ii) soit en phase gazeuse soit liquide en présence d'un catalyseur de formule générale (I) :



avec $0,20 \leq x \leq 0,33$ et $n < 1$.

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir s'effectuer en phase liquide, en présence d'un catalyseur ayant une bonne sélectivité et pouvant être en grande partie recyclé.

PROCEDE D'OBTENTION D'ISOPHORONE

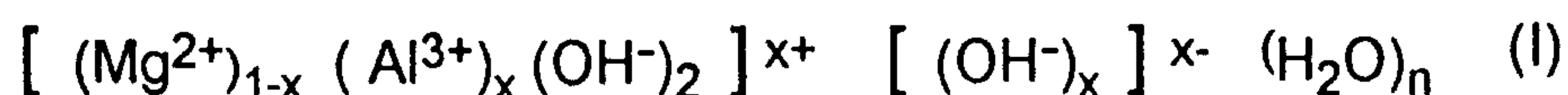
La présente invention concerne un nouveau procédé d'obtention d'isophorone à partir de l'acétone.

10 L'isophorone est utilisée industriellement comme solvant et est également un important intermédiaire de synthèse, notamment pour la fabrication du 3,5-xylénol. L'autocondensation de l'acétone en isophorone peut être effectuée soit en phase liquide soit en phase vapeur. Le procédé en phase liquide utilise en général des solutions diluées d'hydroxyde de potassium ou de sodium comme catalyseur (GB 1 528 129, BE 611 719, US 2 399 976, FR 1 506 158). Ce procédé présente toutefois de nombreux inconvénients. Les catalyseurs ne sont pas très sélectifs. Une partie seulement des catalyseurs est recyclée après

20 décantation et séparation de l'isophorone. L'autre partie non recyclée est neutralisée par de l'acide sulfurique et par conséquent conduit à des sels, dont l'élimination nécessaire pour l'environnement est coûteuse.

Par ailleurs, l'autocondensation de l'acétone en phase vapeur s'opère à température élevée, en général supérieure à 200° C et en présence de catalyseurs basiques tels que les oxydes de magnésium ou d'aluminium (K.V. Ramanamurthy et al. Proc. 8th Nat. Symp. Catal., Sindri, India, 12-14 Feb. 1987, p. 649), les oxydes mixtes à base de magnésium et d'aluminium (EP 640 387, US 4 970 191). Les inconvénients de cette réaction en phase vapeur sont nombreux. Ainsi la préparation des catalyseurs est peu reproductible et leur mise en forme pour éviter les phénomènes diffusionnels n'est pas très aisée (US 5 153 166). De plus, la durée de vie de ces catalyseurs est réduite par le dépôt de coke à la surface qui s'accompagne de sous-produits lourds non recyclables.

30 Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé d'obtention d'isophorone à partir de l'acétone, qui a l'avantage de pouvoir utiliser les installations existantes opérant en phase liquide sans pour autant présenter les inconvénients précités. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on opère en phase liquide en présence d'un double oxyde de magnésium et d'aluminium de formule $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x}$ ou soit en phase gazeuse soit liquide en présence d'un catalyseur de formule générale (I) :



avec $0,20 \leq x \leq 0,33$ et $n < 1$.

Le double oxyde de magnésium et d'aluminium $Mg_{1-x} Al_x O_{1+x}$ ayant une valeur de x pouvant aller de 0,2 à 0,33 peut être soit un produit commercial, soit obtenu par toutes méthodes classiques connues des minéralistes, comme par exemple par calcination des hydrotalcites à une température inférieure à $800^\circ C$. Avantageusement, on utilise un double oxyde commercial et de préférence celui de la société japonaise KYOWA référencé KW 2000* ayant une valeur de x voisine de 0,3.

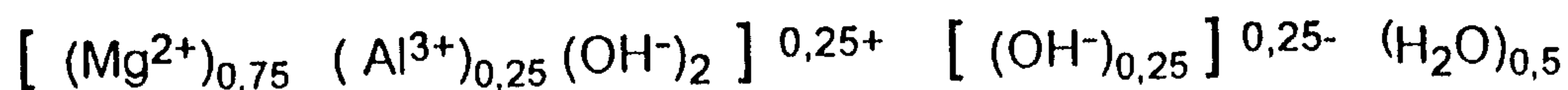
10 Le catalyseur de formule générale (I) a une structure lamellaire similaire à celle de l'hydrotalcite.

Comme l'hydrotalcite naturelle, ce catalyseur se compose de couches du type brucite chargées positivement de formule $[Mg_{1-x} Al_x (OH)_2]$ avec $0,2 \leq x \leq 0,33$ et d'inter-couches constituées d'hydroxydes OH^- et de molécules d'eau.

On utilise de préférence le catalyseur de formule générale (I) ayant une valeur de n pouvant aller de 0,5 à 0,75.

Avantageusement, on choisit pour la réaction d'autocondensation de l'acétone en isophorone un catalyseur de formule générale (I) pour laquelle la valeur de n est égale ou voisine de $0,81 - x$, notamment la Meixnerite de formule :

20



Le catalyseur de formule générale (I) peut être préparé suivant la méthode décrite par G. Mascolo et O. Marino dans Mineralogical Magazine, March 1980, vol. 43 p. 619.

30

Cette méthode de préparation consiste à mettre en suspension du gel d'alumine et du MgO , obtenu par calcination de carbonate basique de magnésium à $650^\circ C$, dans de l'eau distillée dans un récipient fermé en Téflon*, sous agitation, pendant une semaine à $80 \pm 1^\circ C$. La suspension est ensuite filtrée à l'abri du CO_2 et enfin le solide recueilli est séché sur silicagel.

Ce catalyseur peut également être préparé par hydratation d'un double oxyde de magnésium et d'aluminium en absence de CO_2 . L'hydratation est effectuée par de l'eau soit en phase liquide soit en phase vapeur. Le double oxyde mixte peut être soit un produit commercial soit le produit obtenu par calcination des hydrotalcites ayant une valeur de x pouvant aller de 0,2 à 0,33.

Après l'étape d'hydratation suivant l'une quelconque des méthodes décrites ci-dessus, le solide peut être séché soit par évaporation à pression

* (marques de commerce)

réduite à une température inférieure à 60° C soit par rinçage avec un solvant miscible à l'eau, comme par exemple l'acétone.

Pour préparer le catalyseur de formule générale (I), on choisit avantageusement un double oxyde commercial et de préférence le même que celui référencé précédemment.

Le double oxyde est le plus souvent hydraté en phase liquide et le solide ainsi obtenu est avantageusement rincé avec un solvant miscible à l'eau et de préférence avec de l'acétone.

10 Bien que le catalyseur de formule générale (I) puisse être mis en oeuvre dans la réaction d'autocondensation de l'acétone en isophorone en phase vapeur, on préfère l'utiliser dans la réaction en phase liquide..

Le procédé d'obtention d'isophorone à partir de l'acétone suivant la présente invention peut être effectué en continu ou en discontinu. Industriellement on préfère opérer en continu.

Lorsqu'on opère en continu, le catalyseur peut être soit placé dans un lit fixe et traversé par de l'acétone liquide, soit mis en contact avec de l'acétone liquide dans un lit agité.

20 Quelle que soit la façon d'opérer (en continu ou en discontinu), la pression doit être suffisante pour maintenir l'acétone en phase liquide à la température de l'autocondensation. On utilise en général une température comprise entre environ 100° C et environ 250° C et le plus souvent une température comprise entre environ 110° C et environ 220° C.

En discontinu, la durée de la réaction peut aller de 30 minutes à 8 heures et de préférence d'une heure à 4 heures. Mais on ne sortira pas du cadre de la présente invention pour une durée de réaction supérieure à 8 heures.

A la fin de la réaction, l'isophorone est séparé des sous-produits par des techniques classiques (distillation, décantation). Les sous-produits comprenant essentiellement l'oxyde de mésityle, le diacétone alcool et des composés en C₁₂ et en C₁₅ peuvent être recyclés, et donc valorisés.

30 L'invention sera mieux comprise à partir des exemples suivants :

I) Partie expérimentale

1) Préparation de catalyseur

On hydrate par de l'eau en phase liquide le double oxyde mixte KW 2000 ayant les caractéristiques suivantes :

Formule chimique : $4,5 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3$ ($x = 0,3077$)

Volume massique apparente : 44 ml/10 g

Aspect : poudre blanche, fine sans odeur

BET = 172 m²/g

Taille moyenne de particule : 70 µm

Propriété d'absorption : absorbe au maximum 70-80 parties d'eau pour 100 parties de KW 2000

Ainsi 6 grammes de KW 2000 sont ajoutés sous agitation à 200 ml d'eau décarbonatée (eau permutée, puis bouillie). On laisse le mélange pendant 3 heures sous agitation, puis on sépare le solide. Le solide isolé est ensuite rincé plusieurs fois à l'acétone avant d'être conservé à l'abri de CO₂. On obtient 9 g de solide de formule générale (I) où x vaut 0,3077 et qui a une structure cristalline de type de l'hydrotalcite ou de la Meixnerite.

2) Test catalytique

Mode opératoire générale.

Dans un autoclave de 0,5 litre, agité et thermostaté, on introduit à température ambiante environ 50 à 200 g d'acétone et une quantité de catalyseur solide comprise entre environ 1 g à 10 g. L'autoclave est ensuite fermé, puis purgé à l'azote et éventuellement une pression d'azote jusqu'à environ 20 bars peut être appliquée. On démarre l'agitation pour atteindre une vitesse d'environ 500 à 1 500 tours par minute. Le mélange est ensuite porté à une température comprise entre 110° C et 220° C en une période allant de 30 minutes à 2 heures. Puis la température est maintenue pendant une durée comprise entre 1 heure et 4 heures. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi rapidement en environ 5 à 10 minutes à l'aide d'une circulation d'eau. Après refroidissement, on ouvre l'autoclave et on sépare le catalyseur de la solution finale par simple filtration ou décantation. La solution finale contenant de l'acétone, du diacétonealcool, d'oxyde de mésityle, de l'isophorone, les composés en C₁₂ et en C₁₅ est ensuite analysée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse.

Conditions chromatographiques

Chromatographe Hewlett-Packard[®] 5710 muni d'une colonne HP1 de longueur de 30 m et de diamètre 0,53 mm. La température de l'injecteur est de 150° C et la température de détecteur FID est de 200° C.

Le four est programmé de façon à maintenir sa température à 60° C pendant 6 minutes et ensuite à augmenter sa température avec une vitesse de chauffe de 8° C par minute jusqu'à atteindre 250° C.

La conversion de l'acétone est définie par la formule suivante :

$$\frac{100 \times [(\text{nombre de moles d'acétone})_0 - (\text{nombre de moles d'acétone})_f]}{(\text{nombre de moles d'acétone})_0}$$

avec $(\text{nombre de moles d'acétone})_0$ = nombre de moles d'acétone introduits dans le réacteur.

10 $(\text{nombre de moles d'acétone})_f$ = nombre de moles d'acétone restants à la fin dans la réaction.

La sélectivité en isophorone est définie par la formule suivante :

$$300 \times [(\text{nombre de moles d'ipho})_f]$$

$$(\text{nombre de moles d'acétone})_0 - (\text{nombre de moles d'acétone})_f$$

20 avec $(\text{nombre de moles d'ipho})_f$ = nombre de moles d'isophorone formés à la fin de la réaction.

3) Exemples

Exemple 1

30 Dans un autoclave de 0,5 litre, agité et thermostaté, on introduit à température ambiante 3 g de catalyseur KW 2000 et 100 g d'acétone. On ferme l'autoclave, puis on purge à l'azote et on démarre l'agitation. Le mélange est ensuite porté en une heure à la température de 150° C sous une vitesse d'agitation de 1000 tours par minute. Le mélange agité est maintenu à 150° C pendant une heure et la pression du milieu réactionnel est alors à environ 10 bars. Au bout d'une heure de réaction à 150° C, l'autoclave est refroidi en 5 minutes à l'aide d'une circulation d'eau. On ouvre ensuite l'autoclave refroidi et le catalyseur est séparé du mélange final, par simple filtration. La composition de la solution finale est déterminée à l'aide de la chromatographie phase gaz.

Le mélange final est composé en % massique de :

Acétone	75
Oxyde de mésityle	9
Diacétone alcool	3
Isophorone	7,3
Composés en C ₁₂	1
Composés en C ₁₅	0,8
Composés non identifiés	3,9
+ eau	

- 10 Ceci correspond à une conversion de l'acétone de 25 % et une sélectivité de 37 % en isophorone. La sélectivité totale en C₁₂, oxyde de mésityle, diacétone alcool et isophorone est de 97 %.

Exemple 2

On opère comme à l'exemple 1 sauf qu'à la place de 3 g de KW 2000, on utilise 6 g de KW 2000.

La composition finale du mélange au bout d'une heure de réaction est reportée dans le Tableau 1.

- 20 On obtient une conversion de l'acétone de 30 % et une sélectivité en isophorone de 45 %.

Exemple 3

On opère de manière identique à l'exemple 1 sauf que l'autoclave est maintenue à 180° C pendant une heure et la pression du milieu réactionnel est de 18 bars. La composition finale du mélange au bout d'une heure de réaction à 180° C est reportée dans le Tableau 1.

On obtient une conversion de l'acétone de 35,5 % et une sélectivité en isophorone de 47 %.

Exemple 4

30 On opère de manière identique à l'exemple 1 sauf que l'on introduit 102 g d'acétone au lieu de 100 g et on maintient l'autoclave à 200° C au lieu de 150° C. La pression du milieu réactionnel est de 25 bars

La composition finale est consignée dans le tableau I et correspond à une conversion de 37 % de l'acétone et une sélectivité en isophorone de 48 %.

Exemple 5

On opère de manière identique à l'exemple 3 sauf que l'on utilise un catalyseur ayant déjà fonctionné dans les mêmes conditions expérimentales.

La composition de la solution finale est reportée dans le Tableau 1.

On obtient une conversion de l'acétone de 32 % et une sélectivité en isophorone de 45 %.

Exemple 6

10 On opère de manière identique à l'exemple 4 sauf qu'à la place du catalyseur KW 2000, on utilise 3 g de catalyseur hydraté et rincé suivant la méthode décrite en I.1). On introduit également 105 g d'acétone au lieu de 102 g.

La composition de la solution finale est reportée dans le Tableau 1.

On obtient une conversion de l'acétone de 38 % et une sélectivité en isophorone de 51 %.

Exemple 7

20 On opère de manière identique à l'exemple 6 sauf que la température est maintenue à 120° C pendant 4 heures au lieu de 200° C pendant une heure. On introduit également dans le réacteur 104 g d'acétone au lieu de 105 g. La composition de la solution finale est reportée dans le Tableau 1.

On obtient une conversion de l'acétone de 25 % et une sélectivité en isophorone de 24 %.

Exemple 8

On opère de manière identique à l'exemple 7 sauf que l'autoclave est maintenu à une température de 150° C au lieu de 120° C et que l'on introduit 103 g d'acétone au lieu de 104 g.

La composition de la solution finale est reportée dans le Tableau 1.

30 On obtient une conversion de l'acétone de 31 % et une sélectivité en isophorone de 45 %.

Exemple 9 (comparatif)

On opère de manière identique à l'exemple 3 ; sauf que l'on introduit 106 g d'acétone au lieu de 100 g et que l'on ajoute 10 g d'eau dans l'autoclave.

La composition finale est reportée dans le Tableau 1.

On obtient une conversion de l'acétone de 11 % et une sélectivité en isophorone de 45 %.

Exemple 10

On opère de manière identique à l'exemple 1 mais à la place de KW 2000, on introduit le catalyseur hydraté et rincé suivant la méthode décrite en I.1. Au bout d'une heure de réaction à 150° C, on obtient une conversion de l'acétone de 27 % et une sélectivité en isophorone de 48 %.

Dans les conditions expérimentales identiques le double oxyde est moins sélectif que le catalyseur hydraté de formule générale (I) .

TABEAU I

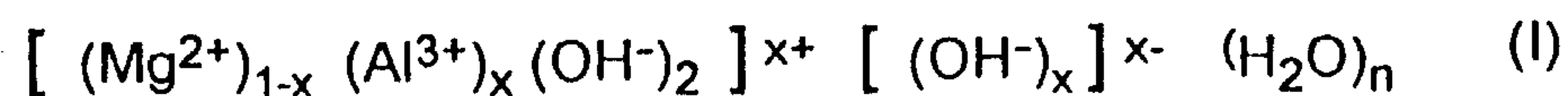
Composition finale % massique							
Exemples	Acétone	Oxyde de mésityle	Diacétone Alcool	Isophorone	Composés en		Composés non identifiés + eau
					C12	C15	
1	75	9	3	7,3	1	0,8	3,9
2	70	8	3,3	10,8	1,6	1,3	5
3	64,5	8,2	3,2	13,2	1,7	3	6,2
4	63	8	4	14	1,5	3	6,5
5	68	8	3,7	11,5	1,7	1,6	5,5
6	61	8	3	14,8	2,4	3,7	7,1
7	75	12,7	4	4,5	0,4	0,2	3,2
8	69	8,2	3	12	1,1	1,3	5,4
9	89	4,3	2,8	1,2	0,5	0,5	1,7

Revendications

5

1. Procédé d'obtention d'isophorone à partir de l'acétone caractérisé en ce que l'on opère (i) en phase liquide en présence d'un double oxyde de magnésium et d'aluminium de formule $Mg_{1-x} Al_x O_{1+x}$; ou (ii) en phase gazeuse ou liquide en présence d'un catalyseur de formule générale (I):

10



15

avec $0,20 \leq x \leq 0,33$ et $n < 1$.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la valeur de n est comprise entre 0,5 et 0,75, les limites incluses.

20

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la valeur de n est voisine ou égale à $0,81 - x$.

25

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'on opère en phase liquide à une température comprise entre $100^\circ C$ et $250^\circ C$.

5. Procédé suivant la revendication 4 caractérisé en ce que la température est comprise entre $110^\circ C$ et $220^\circ C$.