(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 771 152**

(51) Int. Cl.:

C07C 45/74 (2006.01)
C07C 49/203 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2014** **PCT/IN2014/000538**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015** **WO15029059**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2014** **E 14841272 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3039004**

(54) Título: **Un proceso para la preparación de cetonas insaturadas**

(30) Prioridad:

30.08.2013 IN 2838MU2013

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2020

(73) Titular/es:

GODAVARI BIOREFINERIES LTD. (100.0%)
Somaiya Bhavan 45/47 Mahatma Gandhi Road
Fort Mumbai 400 001 Maharashtra, IN

(72) Inventor/es:

GADHE, RAVINDRA

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 771 152 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un proceso para la preparación de cetonas insaturadas

Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para la preparación de un compuesto de cetona insaturado.

Antecedentes de la invención

Las cetonas insaturadas tienen numerosas aplicaciones en química orgánica. Generalmente se usan como aditivos durante la fabricación de perfumes. Existen diversos métodos disponibles en la técnica para la preparación de cetonas insaturadas.

En general, las cetonas insaturadas se preparan por condensación aldólica de aldehídos con cetona usando ácido sulfúrico como catalizador. Sin embargo, este proceso produce una gran cantidad de desechos tóxicos, por lo que se requiere una gran cantidad de tratamiento de efluentes, lo que resulta en un aumento en el coste de fabricación. También, el rendimiento del producto final de la cetona insaturada es menor.

El documento EP1000922B1- Proporciona un proceso de preparación de cetonas insaturadas haciendo reaccionar los alcoholes α,β-insaturados correspondientes con acetoacetatos de alquilo en presencia del 0,1 al 5 % en moles, basado en el acetoacetato de alquilo a reaccionar, con un compuesto de aluminio orgánico como catalizador con eliminación y retirada continua por destilación del dióxido de carbono que se forma durante la reacción y del alcohol que se elimina del acetoacetato en un sistema de reactor con columna de fraccionamiento ajustada, en donde el alcohol α,β-insaturado se introduce con menos del 10 % en peso de un disolvente inerte y con menos del 0,5 % en peso de un líquido que tiene un punto de ebullición entre el del acetoacetato de alquilo y el del alcohol a ser eliminado allí dentro del recipiente de reacción junto con el compuesto de aluminio orgánico, y el acetoacetato de alquilo se dosifica en esta mezcla, se ajusta una temperatura de reacción que es lo más constante posible entre 175 °C y 220 °C y durante la reacción, el contenido de acetoacetato de alquilo en la mezcla de reacción se ajusta a un valor que es lo más constante posible entre el 0,1 y el 10 % en peso.

El proceso anterior es muy engorroso e implica demasiadas etapas y la reacción se lleva a cabo a una temperatura alta.

El documento US 3 077 500 A describe la condensación de una cetona (metil etil cetona o acetona) y formaldehído usando una resina básica de intercambio aniónico como catalizador.

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso para la preparación de la cetona insaturada que resuelva al menos uno de los problemas definidos anteriormente y otros problemas relacionados con la preparación de la cetona insaturada.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un compuesto de cetona insaturado usando una resina catiónica de poliestireno sulfonada o carbonatada como catalizador. El proceso comprende las etapas de mezclar un aldehído con cetona y hacer pasar la mezcla de aldehído y cetona a través de un reactor catalítico de lecho fijo que comprende la resina catiónica de poliestireno sulfonado o carbonatado a una temperatura de al menos 60 grados C a presión atmosférica durante un período de retención de al menos 30 min. La cetona insaturada obtenida de la reacción se purifica por destilación.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un proceso para preparar cetona insaturada usando un catalizador. El proceso comprende las etapas de mezclar un aldehído con cetona y hacer pasar la mezcla de aldehído y cetona a través de un reactor catalítico de lecho fijo que comprende la resina catiónica de poliestireno sulfonado o carbonatado a una temperatura de al menos 60 grados C a presión atmosférica durante un período de retención de al menos 30 min. La cetona insaturada obtenida de la reacción se purifica por destilación.

El rendimiento del producto no es inferior al 80 % basado en cetona y no inferior al 75 % basado en aldehído.

La cetona insaturada obtenida de esta manera es un 99,5 % pura.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la temperatura se mantiene por encima de la temperatura ambiente. De acuerdo con la realización preferida de la invención, el intervalo de temperatura es de 60 - 90 grados C, preferentemente 70 - 80 grados C y más preferentemente 75-78 grados C.

La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el período de retención predeterminado es de aproximadamente 30-50 min, preferentemente 40 min.

De acuerdo con la presente invención, la selectividad del catalizador es aproximadamente un 80 % en moles basado en cetona o es aproximadamente un 75 % en moles basado en aldehído.

De acuerdo con la presente invención, el proceso comprende además la etapa de recuperación del aldehído y la cetona sin reaccionar antes de la purificación de la cetona insaturada obtenida. La etapa de recuperación incluye la destilación de la mezcla de reacción de aldehído sin reaccionar, la cetona y la cetona insaturada. El aldehído y la cetona sin reaccionar se secan y se reciclan de nuevo a la mezcla de reacción.

De acuerdo con la presente invención, el proceso es un proceso continuo. Como alternativa, el proceso puede ser un proceso por lotes o semi continuo.

De acuerdo con la presente invención, el aldehído se selecciona de acetaldehído o butiraldehído.

De acuerdo con la presente invención, la cetona se selecciona de metil etil cetona o acetona.

De acuerdo con la presente invención, el catalizador es un polímero de intercambio iónico.

De acuerdo con la presente invención, el polímero de intercambio iónico es una resina catiónica de poliestireno sulfonada o carbonatada en la que la resina es sulfonada o carbonatada por ácido sulfónico o ácido carboxílico. Más preferentemente, el catalizador de intercambio iónico es resina catiónica de poliestireno sulfonado.

Una realización preferida de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de 3-metil-3-penten-2-ona usando un catalizador polimérico. El proceso comprende las etapas de mezclar acetaldehído con metil etil cetona y hacer pasar la solución de acetaldehído y metil etil cetona a través de un reactor catalítico de lecho fijo que comprende resina catiónica de poliestireno sulfonado a presión atmosférica y a una temperatura en el intervalo de 60-90 grados C durante 30-50 minutos para obtener 3-metil-3-penten-2-ona. El proceso se lleva a cabo en modo continuo. El 3-metil-3-penten-2-ona bruto obtenido de esta manera se purifica por destilación y se obtiene 3-metil-3-penten-2-ona un 99,5 % pura.

Una vez completada la reacción, el acetaldehído y la metiletilcetona no reaccionados se recuperan por destilación y el acetaldehído y la metiletilcetona recuperados se secan y se reciclan de nuevo a la reacción. El rendimiento de 3-metil-3-penten-2-ona es del 80 %.

El proceso anterior puede explicarse más claramente con la ayuda del siguiente ejemplo, pero no limita el alcance de la invención al dicho ejemplo

Ejemplo 1:

Se mezclaron 400 g de acetaldehído y 3200 g de metil etil cetona y se hicieron pasar a la columna de reacción y después los reactivos se hicieron pasar a través de una columna de catalizador de lecho fijo que consiste en 300 ml de resina catiónica de poliestireno sulfonado a presión atmosférica y a una velocidad de 6 g/min a 76 grados C. La conversión de acetaldehído fue del 80 % y la metil etil cetona fue del 16 % en moles. El acetaldehído y la metiletilcetona no reaccionados se recuperaron por destilación. El acetaldehído recuperado y la metil etil cetona se secaron y se reciclaron en la reacción. El producto bruto obtenido de esta manera fue 3-metil-3-penten-2-ona que se purificó adicionalmente por destilación y se obtuvieron 475 g de 3-metil-3-penten*2-ona un 99,5 % pura y el rendimiento fue del 80 %.

Ejemplo 2:

Se mezclaron 133 g de acetaldehído y 3200 g de solución de metil etil cetona y se hicieron pasar a través de una columna de tres números que está en serie con un catalizador de lecho fijo que consiste en 300 ml de resina catiónica de poliestireno sulfonado de cada columna a una presión atmosférica de 18 g/min a 75 grados C. La salida de cada columna añadió 133 g de acetaldehído fresco en lugar de la cantidad total mezclada de acetaldehído inicialmente con metil etil cetona. La conversión de acetaldehído fue del 85 % y la metil etil cetona fue del 16 % en moles por pase. El acetaldehído y la metiletilcetona no reaccionados se recuperaron por destilación. El acetaldehído recuperado y la metil etil cetona se secaron y se reciclaron en la reacción. El producto bruto obtenido de esta manera fue 3-metil-3-penten-2-ona que se purificó adicionalmente por destilación y se obtuvieron aproximadamente 520 g de 3-metil-3-penten-2-ona un 99,5 % pura y el rendimiento fue del 70 %.

Ejemplo 3:

Se mezclaron 400 g de butiraldehído y 1000 g de acetona antes de hacerlos pasar a la columna de reacción y los reactivos se hicieron pasar a través de una columna de catalizador de lecho fijo que consiste en 300 ml de resina catiónica de poliestireno sulfonado a presión atmosférica y a una velocidad de 6 g/min a 65 grados C. La conversión de butiraldehído fue del 50 % en moles y la acetona fue del 10 % en moles. El butiraldehído y la acetona sin reaccionar se recuperaron por destilación. El butiraldehído y la acetona recuperados se secaron y reciclaron. El producto bruto obtenido de esta manera fue 4-butil-3-hepten-2-ona que se purificó adicionalmente por destilación y se obtuvieron aproximadamente 217 g de 4-butil-3-hepteno-2-ona un 99,5 % pura y el rendimiento fue del 70 %.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar cetonas insaturadas, comprendiendo el proceso las etapas de - mezclar un aldehído con una cetona; y
hacer pasar la mezcla de aldehído y cetona a través de un reactor catalítico de lecho fijo que comprende polímero de intercambio iónico a una temperatura de al menos 60 °C y a presión atmosférica durante un período de retención de al menos 30 minutos,
en donde el polímero de intercambio iónico es resina catiónica de poliestireno sulfonada o carbonatada.

2. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el intervalo de temperatura es de 60-90 °C, preferentemente de 70-80 °C, más preferentemente de 75-78 °C.

3. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el aldehído se selecciona de acetaldehído o butiraldehído.

4. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde la cetona se selecciona de metil etil cetona o acetona.

5. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde la resina está sulfonada o carbonatada por ácido sulfónico o ácido carboxílico.

6. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde la reacción se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica.

7. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el período de retención es de aproximadamente 30-50 minutos, preferentemente de 40 minutos.

8. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde la selectividad del catalizador es del 80 % en moles basado en la cetona o es del 75 % en moles basado en el aldehído.

9. El proceso para preparar cetonas insaturadas como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el proceso comprende además la etapa de:

(i) purificación de la cetona insaturada; o
(ii) recuperación, secado y reciclaje del aldehído y la cetona sin reaccionar, en donde la etapa de recuperación incluye la destilación de la mezcla de reacción del aldehído la cetona y la cetona insaturada sin reaccionar.

10. El proceso para preparar el compuesto de cetona insaturado como se reivindica en la reivindicación 1, en donde, el proceso es un proceso en lotes o semicontinuo o continuo, preferentemente un proceso continuo.

11. Un proceso para preparar 3-metil-3-penten-2-ona, de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el proceso:

mezclar acetaldehído con metil etil cetona;
hacer pasar la solución de acetaldehído y metil etil cetona a través de un reactor catalítico de lecho fijo que comprende resina catiónica de poliestireno sulfonado a presión atmosférica y a una temperatura en el intervalo de 60 - 90 °C durante 30-50 minutos en modo continuo.

12. Un proceso para preparar 3-metil-3-penten-2-ona como se reivindica en la reivindicación 11, en donde la temperatura es preferentemente de 75-78 °C y el período de retención es preferentemente de 40 minutos.

13. El proceso para preparar 3-metil-3-penten-2-ona como se reivindica en la reivindicación 11, en donde el acetaldehído y la metil etil cetona se recuperan, se secan y se reciclan adicionalmente.

14. El proceso para preparar 3-metil-3-penten-2-ona como se reivindica en la reivindicación 11, en donde la 3-metil-3-penten-2-ona se purifica por destilación para obtener 3-metil-3-penten-2-ona un 99,5 % pura.