



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 276 885**

(51) Int. Cl.:
C07C 29/141 (2006.01)
C07C 33/025 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02027071 .6**
(86) Fecha de presentación : **03.12.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1318129**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2003**

(54) Título: **Procedimiento para el hidrogenado selectivo en fase líquida de compuestos carbonílicos para dar los correspondientes alcoholes en presencia de un catalizador de Pt/ZnO.**

(30) Prioridad: **07.12.2001 DE 101 60 141**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

(73) Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Haake, Mathias;**
Gerlach, Till y
Funke, Frank

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Procedimiento para el hidrogenado selectivo en fase líquida de compuestos carbonílicos para dar los correspondientes alcoholes en presencia de un catalizador de Pt/ZnO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el hidrogenado selectivo en fase gaseosa de compuestos carbonílicos α,β -insaturados para dar los correspondientes alcoholes, en especial de citral para dar geraniol/nerol o de citronelal para dar citronelol, con hidrógeno en presencia de un catalizador de Pt/ZnO.

Por el estado de la técnica son conocidos diversos procedimientos de hidrogenado para compuestos carbonílicos α,β -insaturados. Es muy difícil obtener selectividades elevadas de los correspondientes alcoholes insaturados. En el hidrogenado de citral, además del grupo aldehído se pueden hidrogenar también los dobles enlaces olefínicos, o sólo el doble enlace conjugado respecto al grupo aldehído, de modo que, además de los alcoholes insaturados geraniol, o bien nerol, se pueden formar también productos secundarios, como citronelol o citronelal.

La U.S. 4.100.180 describe un procedimiento para el hidrogenado de aldehídos insaturados para dar alcoholes insaturados en presencia de un catalizador de PtO/Zn/Fe. El polvo de PtO se dopa con Zn y Fe (catalizadores en suspensión). En el hidrogenado de citral se obtiene un 3,2% de citronelol en el caso de un 70% de conversión de citral. En la descarga de reacción se encuentran hasta 25 ppm de compuestos de Fe y Zn. Si se reutiliza el catalizador, se deben añadir de nuevo cantidades reducidas de compuesto de Fe y Zn. Las selectividades de citronelol alcanzadas con este procedimiento no son suficientemente elevadas, y adicionalmente el empleo de PtO es muy costoso, y hace el procedimiento poco rentable.

Neri *et al.* (J. Chem. Tech. Biotechnol. 60 (1994), 83-88) describen un procedimiento de hidrogenado selectivo de citral en un catalizador de Pt-Sn sobre carbón activo. La obtención del catalizador se efectúa mediante impregnado selectivo de carbón activo con Pt y Sn bajo empleo de cloruros. El hidrogenado de citral se lleva a cabo en etanol como disolvente. Mediante la adición de estaño se aumenta tanto la actividad, como también la selectividad. Sin embargo, las selectividades de citronelol son mayores que un 5%.

La EP 071 787 da a conocer catalizadores de hidrogenado de rutenio/carbón, su obtención y empleo para el hidrogenado selectivo de compuestos carbonílicos insaturados. El catalizador de Ru/Fe/C empleado se obtiene mediante dopaje de carbón activo con cloruro de rutenio hidrato, secado y mezclado con polvo de óxido de hierro, y reducción a 500°C. En la reacción catalítica se añaden metanol y trimetilamina para el aumento de selectividad. Las selectividades ascienden a un 2,3% para citronelol y un 96,5% para geraniol/nerol en un 100% de conversión. No obstante, mediante la adición de metanol y trimetilamina es necesaria una etapa de separación adicional en la elaboración de la descarga de reacción.

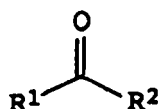
La EP 422 968 describe el hidrogenado de citral con un catalizador soporte de SiO₂, que contiene como componente activo un 0,1-10% en peso de Ir, Pt, Rh o Ru, y que está dopado con un 0,01 a un 10% en peso de estaño, plomo o germanio. La reacción se lleva a cabo en hexano. Las selectividades de citronelol obtenidas son mayores que un 3,5%.

En los procedimientos para el hidrogenado de compuestos carbonílicos α,β -insaturados descritos en el estado de la técnica, la selectividad respecto a los alcoholes insaturados no es satisfactoria. En especial en el caso de hidrogenado de citral, la selectividad respecto a citronelol se sitúa en más de un 2% en el caso de conversiones de citral elevadas. Ya que las mezclas de citronelol/nerol se pueden separar muy difícilmente por destilación, esto limita la aplicabilidad industrial. Un catalizador ventajoso posibilitará selectividades de citronelol por debajo de un 2% en peso, también en el caso de conversiones de citral mayores que un 95%.

En el procedimiento descrito con anterioridad se trabaja frecuentemente con disolventes, parcialmente también bajo adición de sustancias auxiliares, como trimetilamina. Esto aumenta el gasto de elaboración por destilación. Además se aumenta el volumen del reactor, lo que reduce considerablemente la rentabilidad del procedimiento.

Era tarea de la invención desarrollar un procedimiento mejorado para el hidrogenado de compuestos carbonílicos α,β -insaturados para dar los correspondientes alcoholes, en especial para el hidrogenado de citral para dar geraniol/nerol, que condujera a selectividades de citronelol reducidas de modo más rentable en el caso de conversiones de citral elevadas.

Según la invención, el problema se solucionó mediante un procedimiento para el hidrogenado selectivo en fase líquida de compuestos carbonílicos α,β -insaturados de la fórmula general I,



(I).

pudiendo ser

R^1 , R^2 , independientemente entre sí, iguales o diferentes en cada caso, y representando hidrógeno o un resto alquilo saturado o mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado, en caso dado substituido, con 1 a 20 átomos de carbono, un resto arilo, en caso dado substituido, o un resto heterocíclico, en caso dado substituido,

para dar los correspondientes alcoholes de la fórmula general II



teniendo R^1 y R^2 el significado indicado anteriormente,

en presencia de hidrógeno y un catalizador de Pt/ZnO.

El catalizador hidrogena el grupo aldehído del compuesto carbonílico insaturado con selectividad sorprendentemente elevada.

Se entiende por un resto alquilo mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada, con 1 a 20 átomos de carbono, si no se indica lo contrario, un resto metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptenilo, octilo, nonilo, decilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, isopropenilo, 1-butenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo, o bien los restos correspondientes a los compuestos empleados indicados a continuación.

Se entiende por un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, sino se indica lo contrario, un resto metilo, etilo, propilo, i-propilo, butilo o t-butilo. Se entiende por un resto arilo un resto bencilo, fenilo o naftilo.

A modo de ejemplo, se entiende por un anillo heterocíclico un resto piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, piperazina, imidazol, furano, oxazol, isotiazol, isoxazol, 1,2,3-triazol o 1,2,4-triazol, tiazol, tiofeno o indol.

Los substituyentes pueden significar restos metilo, etilo, propilo, i-propilo, butilo, t-butilo, flúor, cloro, bromo, yodo, nitro o amino.

Como compuestos carbonílicos α,β -insaturados se pueden emplear, a modo de ejemplo, acroleína, metacroleína, aldehído crotonico, prenatal, farnesal o citral, de modo especialmente preferente citral.

En un acondicionamiento preferente del procedimiento se hace reaccionar citral para dar geraniol, o bien nerol.

El catalizador de Pt/ZnO empleado se puede emplear tanto como catalizador macizo, como también, para aumentar la estabilidad mecánica, a modo de catalizador soportado. Como material de soporte se pueden emplear todos los materiales soporte habituales, por ejemplo γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , SiO_2 , carbón activo, TiO_2 , ZrO_2 , zeolitas, o estructuras de empaquetadura monolíticas.

No obstante, el catalizador se emplea preferentemente como catalizador macizo.

El procedimiento se puede llevar a cabo tanto de manera continua, como también de manera discontinua, en suspensión o en lecho fijo. Es especialmente ventajoso el régimen continuo.

Para la variante en suspensión o lecho fijo se ofrecen conceptos de reactor habituales, como se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release.

El procedimiento en suspensión continuo, o bien discontinuo, se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, como se describe en la EP 947 493, o bien US 5.939.589. El catalizador se emplea en forma finamente dividida en el régimen en suspensión tanto discontinuo, como también continuo, siendo el tamaño de partícula menor que 1 mm, situándose preferentemente entre 1 y 100 μm .

Para la variante en lecho fijo se emplea el catalizador en forma de barra o gravilla. Los diámetros de barra típicos se sitúan entre 1 y 5 mm. Las longitudes de barra se sitúan en 1 a 20 mm. El reactor se puede accionar en régimen de lluvia fina o inundación.

La reacción se lleva a cabo sin presión, o bajo una presión de 1 a 200 bar, preferentemente 10 a 100 bar, de modo especialmente preferente a 20 hasta 50 bar, en el régimen en suspensión, así como también en la variante en lecho fijo. Las temperaturas se sitúan entre 25 y 200°C, preferentemente 80 y 150°C. La reacción se puede llevar a cabo tanto con, como también sin disolvente. Como disolventes se pueden emplear alcoholes inferiores, como metanol, etanol, o

ES 2 276 885 T3

alcohol isopropílico. Además, en caso necesario se puede añadir una base orgánica, como trimetilamina. No obstante, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente sin el empleo de un disolvente, y sin el empleo de una base adicional.

El catalizador de Pt/ZnO empleado contiene un 0,1 a un 10% en peso de Pt, preferentemente un 2 a un 8% en peso, la superficie BET se sitúa entre 1 y 30 m²/g⁻¹ y el tamaño de partícula de Pt se sitúa en 1 a 10 nm. Las partículas de platino se almacenan parcialmente para dar aglomerados con un tamaño de 10 a 100 nm.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la invención, pero sin limitarla a los mismos.

Ejemplos

Obtención de catalizador

Catalizador macizo

Se impregnaron 200 g de barras de ZnO de 4 mm de diámetro con una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico [H₂PtCl₆·xH₂O]. A tal efecto se disolvieron 20,9 g de ácido hexacloroplatínico en 56 g de agua destilada. Las barras húmedas se secaron a 120°C, y después se temperaron al aire durante 4 horas a 400°C. A continuación se incorporó el catalizador en una columna de reducción, y se redujo durante 2 h a 200°C. Antes de la extracción de la columna de reducción se pasivo el catalizador a temperatura ambiente en una corriente de aire diluida. Antes del ensayo en autoclave se desmenuzó el catalizador a un tamaño de partícula <100 µm.

El catalizador obtenido de este modo tenía un contenido en Pt de un 5,3% en peso, y un contenido en cloro de un 1,5% en peso.

Catalizador soportado

Para la obtención de un catalizador soportado, en primer lugar se impregna el soporte con sales de Zn, como Zn(NO₃)₂ o ZnCl₂, y mediante secado subsiguiente a 120°C (50-200°C), 1-6 h, y calcinado a 200-500°C (1-6 h), se transforma la sal de Zn en ZnO, que se sitúa entonces sólidamente sobre el soporte. A continuación, como en el caso del catalizador no soportado, se puede impregnar, secar, calcinar y reducir el Pt como H₂PtCl₆. El contenido en ZnO del catalizador se sitúa entre un 1 y un 90% en peso, el contenido en Pt se sitúa entre un 0,1 y un 10% en peso.

Ensayo de catalizador

Ejemplo 1

Se introdujeron 5 g de polvo de catalizador, que se obtuvo a partir del catalizador macizo, en un autoclave de 300 ml. A tal efecto se añadieron 250 ml de citral, es decir, una mezcla de aproximadamente un 50% de geranial y un 50% de neral. Tras cierre del autoclave se calentó a 140°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura final se substituyó el nitrógeno por hidrógeno, y se comprimió a una presión de 50 bar. Durante la reacción se condujeron 50 l/h de gas de escape.

En este ensayo, en dependencia del tiempo de reacción, se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 1.

TABLA 1

Tiempo de reacción/min	120	240	360	480	600	720	840	900
conversión de citral %	10,5	24,0	45,7	70,5	90,7	99,0	99,3	99,4
Selectividades %								
citronelal	1,9	1,3	0,8	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0
citronelol	0,4	0,4	0,6	0,9	1,1	1,4	1,5	1,5
nerol	20,6	29,8	32,7	33,6	34,1	35,4	35,5	35,1
geraniol	27,5	43,4	50,4	52,4	52,7	53,0	52,8	52,2
desconocidos	20,4	12,9	9,6	9,5	9,3	8,1	8,2	9,1

ES 2 276 885 T3

Ejemplo 2

Lecho fijo

- 5 En una instalación de laboratorio accionada continuamente (geometría de reactor: longitud 171 mm/diámetro: 27,3 mm, 100 ml de contenido de reactor, accionado en paso directo (se incorporó el catalizador macizo en forma de barras, y se barrió el reactor con hidrógeno (20 NI/h). A continuación se comprimió el reactor con hidrógeno a 20 bar. La temperatura se llevó entonces a temperatura de reacción, y la presión se aumentó a 40 bar. El educto se condujo entonces a diversas temperaturas (60-150°C, y diversas cargas 0,2-0,6 kg/l*h) en régimen de inundación por encima del catalizador. El producto se descomprimió en un depósito de reserva, y se analizó por medio de cromatografía de gases (50 m DB1 0,24 mm 0,4 micrómetro, 130°C - 1°C/min- 155°C - 20°C/min- 280°C).

En este caso se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 2:

TABLA 2

			Selectividades		
T/°C	Carga Kg/l/h	Conversión	Citronelol	Nerol	Geraniol
100	0,4	70	0,58	43	49
120	0,4	93	1,1	45	46

Ejemplo 3

- Se seleccionó una instalación de circuito en régimen de inundación. Después de haber incorporado el catalizador pasivado por reducción en el reactor tubular se cargó la instalación con 0,55 litros de citral. Tras la compresión de hidrógeno a 50 bar se puso en funcionamiento la bomba de circulación, y se ajustó una carga de sección transversal de 100 m³/m²/h, referida a la sección transversal de reactor libre. Por medio de un calentador previo se llevó la temperatura de entrada al reactor a 120°C. Durante el hidrogenado se extrajeron muestras del circuito a determinados intervalos, y se analizaron mediante cromatografía de gases. Una corriente de gas de escape de 50 L/h se ajustó permanentemente para mantener el contenido en CO por debajo de 10 ppm durante el tiempo de operación total.

(Tabla pasa a página siguiente)

Citral	Nerol	Geraniol	Citronelal	Isopulegol	Citronelol	NP desde RT 43,5	Conversión	Selectividad	Rendimiento	CO en el gas de escape
96,33	0,12	0,13	0,03	1,77	0,01	<0,5	0	0	0	0
91,93	2,18	2,60	0,16	1,34	0,05	<0,5	4,57	100,00	4,57	16
82,48	6,27	7,30	0,25	1,47	0,11	<0,5	14,38	97,98	14,09	11
73,53	10,37	11,92	0,32	1,43	0,19	<0,5	23,67	97,76	23,14	9
65,21	14,11	15,94	0,38	1,49	0,27	<0,5	23,31	96,56	31,19	8
50,12	21,43	23,50	0,45	1,26	0,48	<0,5	47,97	97,23	46,64	8
45,51	23,57	25,36	0,49	1,36	0,58	0,51	52,76	96,28	50,79	7,0
39,93	26,32	28,11	0,48	1,17	0,69	0,61	58,55	96,51	56,50	8,5
18,13	37,71	38,25	0,39	0,70	1,22	0,77	81,18	97,14	78,85	9
6,70	44,32	43,10	0,21	0,37	1,65	0,74	93,04	97,53	90,75	9
2,07	47,26	44,86	0,11	0,21	1,92	0,65	97,85	97,73	95,63	8
0,65	48,25	45,34	0,30	0,14	2,07	0,57	99,33	97,82	97,16	8
0,30	48,54	45,52	0,04	0,13	2,16	0,51	99,69	97,95	97,64	7
datos en GC-FL.-%, contenido en CO en ppm.										

De esta tabla se desprende que con el catalizador según la invención, incluso en el caso de conversiones de citral elevadas >99%, se ha alcanzado en total un rendimiento en geraniol/nerol de >97% con sólo un 2% de citronelol.

ES 2 276 885 T3

Ejemplos comparativos respecto al ejemplo 3.

Ensayo	Catalizador	T	P	Citral cis/ trans	Nerol	Geraniol	Citronelal	Citronelol	Conversión	Selectividad
Nº		°C	Bar	% por superficie	% por superficie	% por superficie	% por superficie	% por superficie	%	%
1	Ru / Al ₂ O ₃	100	50	19,67	21,51	30,40	5,96	18,76	79,55	67,84
2	Pt / Al ₂ O ₃	100	“	82,09	1,98	2,67	1,23	4,77	4,93	26,29
3	Cu/Cr Al ₂ O ₃	175	“	37,57	12,34	18,29	15,62	7,16	61,45	51,14

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el hidrogenado selectivo en fase líquida de compuestos carbonílicos α,β -insaturados de la fórmula general I,



pudiendo ser

R^1 , R^2 , independientemente entre sí, iguales o diferentes en cada caso, y representando hidrógeno o un resto alquilo saturado o mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado, en caso dado substituido, con 1 a 20 átomos de carbono, un resto arilo, en caso dado substituido, o un resto heterocíclico, en caso dado substituido,

para dar los correspondientes alcoholes de la fórmula general II



teniendo R^1 y R^2 el significado indicado anteriormente,

en presencia de hidrógeno y un catalizador de Pt/ZnO.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto carbonílico es citral.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo en régimen continuo.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el catalizador de Pt/ZnO se emplea sobre un soporte, o como catalizador macizo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo en suspensión.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el tamaño de partícula del catalizador es menor que 1 mm.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo en lecho fijo.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el catalizador se emplea en forma de barra.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo sin presión, o a una presión de 10 a 100 bar.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas entre 25 y 200°C.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el catalizador de Pt/ZnO contiene un 0,1 a un 10% en peso de Pt.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el tamaño de partícula de Pt del catalizador empleado se sitúa entre 1 y 10 nm.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el contenido en CO se mantiene por debajo de 100 ppm mediante el ajuste de una corriente de gas de escape.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el contenido en CO se mantiene por debajo de 10 ppm mediante el ajuste de una corriente de gas de escape.

ES 2 276 885 T3

15. Empleo de un catalizador de Pt/ZnO para el hidrogenado selectivo en fase líquida de compuestos carbonílicos α,β -insaturados de la fórmula general I,



pudiendo ser

R^1 , R^2 , independientemente entre sí, iguales o diferentes en cada caso, y representando hidrógeno o un resto alquilo saturado o mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado, en caso dado substituido, con 1 a 20 átomos de carbono, un resto arilo, en caso dado substituido, o un resto heterocíclico, en caso dado substituido,

para dar los correspondientes alcoholes de la fórmula general II



teniendo R^1 y R^2 el significado indicado anteriormente,

en presencia de hidrógeno y un catalizador de Pt/ZnO.