

Ref. 6510/65

401001



Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>CO7C</u>

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HIDROXICITRONELAL", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE., S.A. residente en VERNIER/GENEVE (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El hidroxicitronelal se fabrica de ordinario a partir del citronelal, por un procedimiento de tres etapas que implica: 1) reacción con bisulfito sódico para formar el compuesto de adición; 2) hidratación con ácidos minerales acuosos del compuesto de adición de bisulfito de citronelal; y 3) exclusión, con formaldehído, del álcali presente en el hidroxicitronelal. Este procedimiento se acompaña de varias reacciones secundarias indeseables, como descomposición del compuesto de bisulfito en citronelal y productos de ciclización y polimerización del hidroxicitronelal. Además, el procedimiento es tedioso, exige mucho trabajo y únicamente puede realizarse por partidas (Mealy, patente norteamericana 2.235.840).

Se conoce también la preparación de hidroxicitronelal por deshidrogenación de hidroxicitronelol (3,7-dime-

401001

21 MAR 1972

tiloctan-1,7-diol) en fase de vapor sobre un catalizador de cobre-zinc, a presión reducida (8 Torr). El alto vacío que es necesario en este procedimiento requiere bombas de vacío caras y hace difíciles y onerosas la refrigeración y la condensación del producto reaccional (Kunio Kogami et al., "Soap Perfumery and Cosmetics", páginas 819-822, noviembre de 1969).

El invento que ahora aquí se expone se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de hidroxicitronelal que no adolece de las desventajas que se han reseñado antes.

El procedimiento atañe a un método para oxidar selectivamente el grupo 1-hidroxílico de un 3,7-dimetil-octan-1,7-diol para convertirlo en grupo aldehídico mientras se deja fundamentalmente intacto el grupo hidroxílico de la posición 7. En este procedimiento, se hace reaccionar hidroxicitronelol a temperaturas superiores a 100° C, en presencia de un catalizador elegido entre los metales del Grupo I B del Sistema Periódico y en presencia de un gas que contenga oxígeno.

Para obtener resultados útiles puede emplearse una gama bastante amplia de condiciones de temperatura, de presión, de tiempo de contacto, de proporción de oxígeno respecto a diol, de caudal de paso y de longitud del lecho de catalizador y forma del catalizador. No obstante, se ha comprobado que los resultados pueden llevarse al máximo en ciertas condiciones que se exponen con más detalle a continuación.

En el nuevo procedimiento, se hace pasar hidroxicitronelol por un recipiente de reacción que contiene un



- catalizador, a temperaturas elevadas y en presencia de oxígeno. El oxígeno puede hallarse en forma de oxígeno puro; no obstante, se ha visto que es enteramente satisfactorio utilizar aire, aire diluído con un gas inerte (como N<sub>2</sub> o vapor de agua) u oxígeno puro con vapor de agua como diluyente.
5. El aire puede estar precaldeado y combinado con una corriente separada de hidroxicitronelol preevaporado y calentado (que en lo que sigue se designa como "el diol"). En alternativa, puede omitirse el caldeo previo del aire;
  10. y en otra alternativa todavía, en la que se caldea previamente la corriente de aire, puede introducirse en la corriente de aire caliente el diol en forma líquida y dejarle que se vaporice dentro de la propia corriente de aire caliente.

- El catalizador puede hallarse en forma de metal puro, de conveniencia en forma de un gasa de alambre, o chapeado sobre una gasa de un material metálico diferente. En alternativa, el metal puede estar depositado sobre un soporte estable, no ácido. Los metales catalíticos utilizados son el oro, la plata y el cobre, por este orden de preferencia.
15. No obstante, el cobre exige temperaturas muy altas y tiende a perder actividad con el tiempo. Además, aunque la plata ha demostrado proporcionar conversiones más altas y con mayor selectividad por gramo de catalizador utilizado, se ha comprobado que el oro da en realidad porcentajes cada vez más altos de conversión y mantiene la selectividad del producto deseado con mayor uso del catalizador.
  20. Este puede hallarse en forma de catalizador de gasa de cobre, catalizador de gasa de oro, catalizador de gasa de plata, catalizador de oro chapeado sobre gasa de plata o de cobre,
  25. catalizador de plata chapeada sobre gasa de cobre, cobre cha-
  - 30.



peado sobre gasa de acero inoxidable, plata chapeada sobre gasa de acero inoxidable, oro chapeado sobre gasa de acero inoxidable y otros substratos metálicos semejantes o catalizador que comprenda cobre, oro o plata depositados sobre soportes inertes, neutros y específicamente no ácidos, como el carburo de silicio. Aunque el procedimiento es factible con los catalizadores sobre soportes inertes, se prefiere especialmente la forma de gasa del catalizador.

- 5.
10. Una ventaja sorprendente de los catalizadores es su inercia respecto al grupo reactivo de hidroxilo terciario en la posición 7. Es bien sabido que tales grupos de hidroxilo terciario se disuelven fácilmente como agua a temperaturas de 200 a 600° C, sobre todo en presencia de los soportes usuales para los catalizadores, como sílice y alúmina.
15. Aunque Etherington y Liauw (patente norteamericana 3.476.808) han revelado también el uso de metales soportados del Grupo 1-B como catalizadores para la deshidrogenación oxidativa, por medio de gas que contenga oxígeno molecular, de cetonas que se convierten así en cetonas insaturadas etilénicamente, resulta una característica sorprendente del invento aquí expuesto que, en contraste con las demostraciones de la patente norteamericana 3.476.808, no obstante tener el producto del procedimiento de este invento un par de átomos de hidrógeno en el átomo de carbono alfa respecto
20. al ceto-oxígeno producido en el procedimiento, no se deshidrogena más, formando el aldehído alfa,beta-insaturado, como cabría esperar de las aserciones de dicha patente.
- 25.

30. La concentración relativa del diol en el gas que pasa sobre el sistema catalítico puede variar entre 0,5 y 90 % molar, en volumen. No obstante, la gama preferida es



la de 8,5 a 35 % molar en volumen, y se prefiere especialmente la concentración de 32 % molar en volumen. Se ve pues que la proporción de oxígeno que puede hallarse en la mezcla reaccional puede variar desde una deficiencia teórica muy considerable hasta un exceso teórico muy considerable.

- 5.
- La temperatura de reacción (o sea la temperatura del catalizador de gasa) puede hallarse entre unos 200° y unos 650° C, y preferentemente entre unos 280° y unos 550° C, con presiones desde 0,1 atmósfera aproximadamente hasta
10. 5 atmósferas aproximadamente, aunque se prefiere fundamentalmente la presión atmosférica. Los tiempos de contacto con el catalizador pueden abarcar de 0,1 segundo aproximadamente hasta 20 segundos aproximadamente, y con preferencia de 0,5 a 12 segundos, según sean las otras condiciones
15. de la reacción. El procedimiento de este invento puede efectuarse en cualquier recipiente apropiado para realizar reacciones exotérmicas en fase de vapor. Aunque el procedimiento puede desarrollarse por partidas, es más conveniente efectuarlo en proceso de paso continuo. El producto de la reacción
20. contiene el hidroxicitronelal deseado, hidroxicitronelol sin reaccionar, agua y pequeñas cantidades de material que tiene punto de ebullición inferior o superior al del material de partida o al del producto deseado. El efluente total del recipiente de reacción se condensa y los productos se separan por destilación según medios bien conocidos
25. en la práctica para separar el producto deseado del material de partida que no ha reaccionado, el cual se recicla luego al recipiente de reacción.

El hidroxicitronelal producido por el procedimiento de este invento es un material de perfume bien conocido.

30.



cidos y extremadamente versátil, que se usa extensamente en colores florales tales como lila, jacinto, jazmin, magnolia y narciso y es la base de muchas fragancias de tilo y de lirio de los valles. También resulta útil en la composición

5. de perfumes para jabones, en los cuales manifiesta buena intensidad y tenacidad.

Las pruebas que siguen se efectuaron en un tubo de acero inoxidable de  $3/4$ " (=  $3/4 \times 2,54$  cm) de diámetro y 30" (30 x 2,54 cm) de longitud, calentado a la temperatura de reacción deseada en un horno de temperatura regulable.

10. Los productos de la reacción se enfriaron y se condensaron por medio de un condensador refrigerado con agua y se recogieron en un colector, para el análisis. Los gases no condensables se lavaron con agua y se descargaron. Los análisis de los productos de reacción se efectuaron por cromatografía de fase de vapor, utilizando una columna 20M de 6 pies de longitud (6 x 30,48 cm), a 180° C.

20. Pueden usarse precalentadores de tubo de acero inoxidable de  $3/8$ " de diámetro para precalentar por separado el aire y el diol, que también se vaporiza. Los vapores se mezclan antes de entrar en el tubo reactor. Tanto la corriente de aire como la de diol se miden antes de entrar en el precalentador.

#### Ejemplo I

25. Prevaporización de diol / Precalentamiento de aire

Se inserta en el reactor una gasa de cobre de malla de alambre fina, que pesa 37,4 g y cuya extensión superficial es de  $0,0067 \text{ m}^2/\text{g}$  aproximadamente. Se bombea el diol (hidroxicitronelol) por el sistema a 5,0 cc (líquido) por minuto y se le vaporiza, con lo que sale del vaporiza-

- 30.



5. dor a 320° C. Se precalienta a 300° C aire a 3600 cc por minuto que entra a la temperatura del ambiente y que sale del precalentador de aire para mezclarse con el vapor de diol. La mezcla de aire y diol entra en la cámara del catalizador a 275° C y aproximadamente a la presión atmosférica y sale a 365° C. El tiempo de permanencia en la cámara es de 1,73 segundos aproximadamente. Se recoge el producto, y su análisis por cromatografía de fase de vapor muestra 43 % de conversión del material de partida y 58 % de rendimiento de hidroxicitronelal a base del diol convertido.

10.

Ejemplo II

Precalentamiento del aire solamente

15. Se depositan en el reactor 152 gramos de catalizador de gasa de cobre. Se purga primeramente el reactor con nitrógeno (después de calentarlo hasta la temperatura deseada) y a continuación se hacen pasar 5,9 cc de diol líquido por minuto, a 25° C, punto con 5.600 cc por minuto (paso medido de 1 atmósfera y 25° C) de aire precalentado a 295° C. La mezcla se hace reaccionar en el reactor a la presión atmosférica, con una temperatura de ingreso en el reactor de 20. 75° C y una temperatura de salida de 515° C. El reactor se calienta a 400° C. El tiempo de permanencia es de 1,03 segundos aproximadamente. Respecto al material de partida, se recupera 93 % de la mezcla de producto. La conversión de 25. diol es de 65 % y el rendimiento hidroxicitronelal, según cromatografía de fase de vapor del diol convertido, es del 77 % de la teoría.

Ejemplo III

Soporte de sílice

30. Esta prueba se efectúa utilizando un catalizador

401001



1072

revelado por Etherington y Liauw (patente norteamericana 3.476.808) y es un ejemplo de resultados insatisfactorios.

Se introduce en el reactor un catalizador comercial, descrito como pastillas de 6 % de carbonato de cobre

5. impregnado en sílice (de 4 a 10 mallas), con una extensión superficial de 4,0 m<sup>2</sup> por g de catalizador (cantidad, 148 g). La tabla I detalla las condiciones de reacción, los rendimientos y la selectividad del procedimiento.

Tabla I

10.	Paso de diol, g/min	Suministro de aire, cc/min	Tiempo nominal de permanencia, segundos	Porcentaje molar de diol en el aire	Temperatura del reactor °C	% de conversión de diol	% de hidroxicitrónal ("selectividad")
	1.5	1,380	7.5	13.2	310	100	0.0
	3.0	2,800	4.5	13.1	470	100	0.0
15.	12.4	4,800	1.8	26.6	310	36.0	11.1
	12.4	1,250	3.5	58.3	390	62.0	22.6
	12.4	500	4.75	77.5	370	79.0	7.6
	19.5	1,250	3.06	68.9	290	44.0	13.7
	1.5	1,250	6.18	14.4	490	65.0	24.6
20.	1.5	2,100	3.9	9.15	490	88.0	27.2

Ejemplo IV

Se introducen en el reactor 152 g de catalizador de gasa de cobre (0,0067 m<sup>2</sup>/g). La Tabla II muestra los resultados.

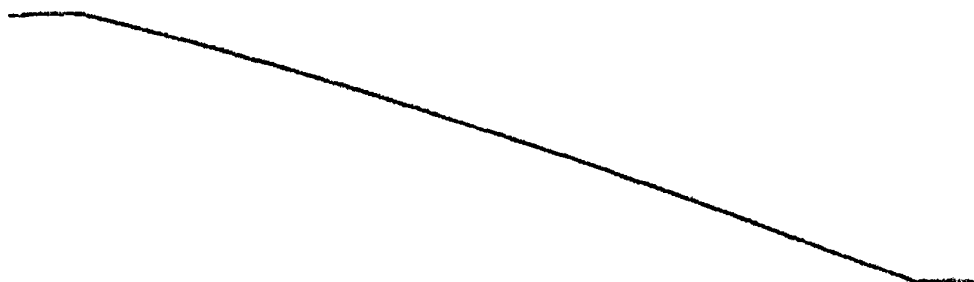




Tabla II

Paso de diol, g/min	Suministro de aire cc/min	Tiempo nominal de permanencia, segundos	% molar de diol en el aire	Temperatura del reactor °C	% de conversión (según el análisis por cromatografía de fase de vapor)	% de selectividad
1.5	1,380	6.0	13.3	445	71.0	80.0
5. 3.0	2,800	3.0	13.1	435	65.8	80.9
5.9	5,600	1.47	12.9	455	38.0	80.0
12.4	4,800	1.79	26.7	315	16.0	87.5
12.4	4,800	1.37	26.7	495	41.6	92.0

Ejemplo V a)

10. Estudio del envejecimiento del catalizador

Se efectuó con catalizador de oro chapeado sobre gasa de alambre un estudio del envejecimiento del catalizador. Sobre 150 g de catalizador con una extensión superficial nominal de 0,0067 m<sup>2</sup>/g se hicieron pasar 1,5 g de diol (hidroxicitronelol) y 500 cc/minuto de aire. La concentración inicial de diol fué de 27,8 % en volumen y la temperatura de reacción abarcó de 285 a 305° C. La Tabla III indica los resultados.

TABLA III

20. Prueba de duración útil del catalizador de oro chapeado sobre gasa metálica

% de conversión	% de selectividad respecto al citronelal	Tiempo en corriente del catalizador (horas)
68.26	80.0	0.0
67.31	77.5	32.0
25. 68.55	79.5	38.0
68.06	81.9	40.0
67.32	77.0	46.0



TABLA III (Continuación)

Prueba de duración útil del catalizador de oro cha-  
peado sobre gasa metálica

	<u>% de conversión</u>	<u>% de selectividad res-</u> <u>pecto al citronelal</u>	<u>Tiempo en corrien-</u> <u>te del cataliza-</u> <u>dor (horas)</u>
5.	67.07	79.0	50.0
	68.0	80.0	56.0
	80.27	84.0	68.0
	81.57	88.6	90.0
	81.7	84.3	94.0
10.	80.79	89.5	100.0
	83.0	89.27	110.0

Ejemplo V (b)

Se efectuó un estudio semejante utilizando 150 g de catalizador de gasa de cobre ( $0,0067 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y  $445 + 20^\circ \text{ C}$  de temperatura del reactor. La alimentación de diol fué de 3,0 cc de diol líquido por minuto; la de aire, de 2.800 cc/min (fracción molecular de diol en el aire, 12,0 %) y la selectividad media,  $\sim 83 \%$ .

TABLA IV

	<u>% de conversión de diol</u>	<u>Tiempo en corriente</u> <u>(horas)</u>
20.	70	2
	73	4
	59	6
	58	8
25.	64	15
	61	19
	67	22
	65	25
	58	36
30.	55	50
	48	80



Ejemplo VI

Prueba con presión baja

Por un reactor que contenía 150 g de catalizador de gasa de cobre y que se hallaba a la temperatura de 400° C se hizo pasar a 100-200 Torr de presión diol (5,83 cc/min) mezclado con aire (5.000 cc/min). La composición del producto, a base de la materia exenta de agua, fué de 79 % de hidroxicitronelal, 9,3 % de diol, 7 % de productos pesados o residuo y 4,7 % de producto secundario. Destilando se recuperó a lo menos 71,2 % del producto como hidroxicitronelal utilizable.

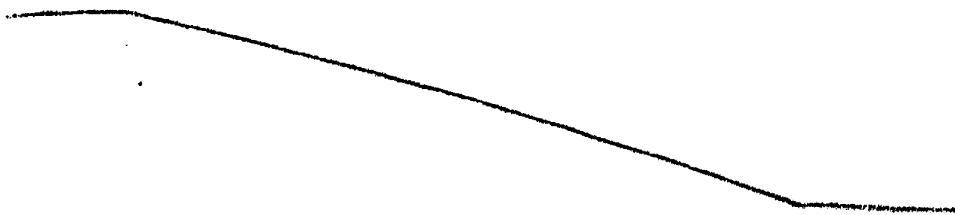
Ejemplo VII

Prueba de equilibrio del material

Se hizo pasar diol, en caudal de 2,5 g por minuto por 150 g de malla metálica chapeada de oro que tenía una extensión superficial nominal de 0,0067 m<sup>2</sup>/g. Se ajustó el paso del aire a 1.250 cc por minuto. La temperatura del diol era de 290° C y la del reactor de 325° C. El análisis por cromatografía de fase de vapor mostró 57,72 % en volumen de hidroxicitronelal, 29,1 % de diol no reaccionado y 13,15 de materias ligeras. La conversión fué de 70,9 % y el rendimiento del 81,5 % de la teoría, según la cromatografía de fase de vapor.

Los 269 g de reactivo (en peso) dieron 285,4 g de producto.

Por destilación se separaron 279,2 g de producto, que se caracterizó así:



401001



TABLA V

Equilibrio del material

	Peso de reactivo (diol)	269.0 g	
	Peso de producto, destilado	279,2 g	
5.	Destilación	Agua	20.5 g
		Materias ligeras	19.74 g
		Hidroxicitronelal	142.72 g
		Residuo	4.5 g
10.		Pérdida	3.7 g
		Retención de la columna y varios	1,65 g
		Hidroxicitronelol	86,39 g

La conversión fué del 67,5 % y el rendimiento teórico del 78,0 % por destilación.

15.

Ejemplo VIII

Catalizador de plata

Se introdujo en el reactor catalítico una gasa de plata pura de 0,014 pulgadas (0,014 x 2,54 cm) de diámetro y que pesaba 100 g. La extensión nominal de la gasa era de 0,00107 m<sup>2</sup>/g de catalizador.

20.

Se alimentó el diol al reactor a 1,5 g por minuto y se le mezcló con aire a 1250 cc por minuto. La mezcla se hizo reaccionar continuamente sobre el catalizador en un lecho de 30 pulgadas (30 x 2,54 cm) de longitud por 3/4 pulgadas (3/4 x 2,54 cm) de diámetro, a 300° C. El análisis del producto por cromatografía de fase de vapor indicó una conversión de 58 % y una selectividad de 86,5 % respecto al hidroxicitronelal.

25.

Ejemplo IX

Se empacó en el reactor de tubo un catalizador de oro chapeado sobre gasa de cobre de 0,003 pulgadas

30.

401001



(0,003 x 2,54 cm) de diámetro del alambre y que pesaba 151 gramos. Se hizo pasar la mezcla de aire y diol (32 % en volumen de diol en aire) por el reactor a 450° C. El caudal de alimentación del hidroxicitronelol fue de 14,59 g por minuto, y el del aire, de 4350 cc por minuto. La conversión de citronelol fué de 63 %. El tiempo de contacto se calculó en 0,92 segundos. Destilando el producto, se obtuvo una selectividad del 83 % respecto al hidroxicitronelol. (La selectividad se define en moles de hidroxitronelal obtenidos por mol de hidroxici-tronelol reaccionado multiplicado por 100.)

Procediendo como en este ejemplo, pero empleando en lugar de un catalizador de oro chapeado sobre gasa de cobre un catalizador de plata o cobre chapeados sobre gasa de acero inoxidable o un catalizador de cobre, plata u oro depositados sobre granos de carburo de silicio, se obtiene un resultado semejante.

Ejemplo X

Por el reactor del Ejemplo IX se hicieron pasar 7,3 g por minuto de diol y 2150 cc por minuto de aire. La temperatura del reactor estaba ajustada a 375° C. El porcentaje molar de diol en aire entrante en el reactor era de 32 %. La conversión de diol fué del 50 %. El time de contacto se calculó en 2,04 segundos. Destilando el producto, se obtuvo 87 % de selectividad para el hidroxicitronelal.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A., serial nº 126.962 del 22 de Marzo de 1.971.

alg

401001

21 MAR 1952



1. Un procedimiento para la preparación de hidroxicitronelal, caracterizado por calentarse hidroxicitronelol a temperaturas por encima de 100° C, en presencia de oxígeno y de un catalizador elegido entre los metales del grupo I-B del Sistema Periódico.
5. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el catalizador se halla en forma de una gasa de alambre.
10. 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el catalizador es un soporte neutro e inerte, revestido de oro o plata.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el catalizador está soportado por un soporte de gasa metálica.
15. 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que el soporte es gasa de acero inoxidable.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el soporte es gasa de cobre.
20. 7. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el soporte es gasa de plata y el catalizador es oro chapeado sobre ella.
8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de reacción se halla en el intervalo de unos 200° C a unos 650° C.
25. 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de reacción se halla en el intervalo de unos 280° C a unos 550° C.
30. 10. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador es de 0,1 segundo aproximadamente

amc

401001



1972

a 20 segundos aproximadamente.

11. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el tiempo de contacto es de 0,5 segundos aproximadamente a 12 segundos aproximadamente.

5. 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la corriente de reacción comprende de 0,5 % molar aproximadamente a 90 % molar aproximadamente de hidroxicitronelol y la parte restante de la corriente gaseosa está constituida por aite, oxígeno u oxígeno diluido con un gas inerte.

10. 13. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que la corriente de reacción comprende de un 8,5 % molar a un 35 % molar, en volumen, de hidroxicitronelol.

15. 14. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la presión de reacción en el recipiente reaccional se halla entre 0,1 atmósfera aproximadamente y 5 atmósferas aproximadamente.

20. 15. Un procedimiento para la preparación de hidroxicitronelal.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

21 MAR. 1972

p.a.

JAMIE BERN

IMPRESOS J. G. G. G. G. G.

116