

432932

27 ENE. 1975

P.- 59.344

2652 ES/RAP

| | |
|-----------|------|
| Int. Cl.: | C07D |
| | |
| | |

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

A nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE
REACCION QUE CONTIENE UNA QUINOLEINA".

(Clase Internacional C07d)

20-1-75

- 1 -

**POOR
QUALITY**

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una mezcla de reacción que contiene una quinoleína, del tipo en el que una 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona se pone en contacto en fase gaseosa con un catalizador de deshidrogenación en presencia de hidrógeno.

Un procedimiento de este tipo se describe en la memoria descriptiva de la patente británica 1.304.155, en el que se obtiene una mezcla de reacción que contiene quinoleína e hidroquinoleínas a partir de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona a una temperatura de 250°C con una conversión de 100%. En tal procedimiento, el rendimiento total de quinoleína e hidroquinoleínas es 96% del rendimiento teóricamente posible, lo cual es extremadamente satisfactorio para un procedimiento realizado en condiciones prácticas. Se ha encontrado, sin embargo, que el catalizador requiere ser reactivado al cabo de aproximadamente 200 a 300 horas, dado que la conversión y el rendimiento disminuyen considerablemente. La necesidad de tal reactivación menoscaba la utilidad de un tal procedimiento en la práctica.

La presente invención está orientada a aumentar el tiempo durante el cual puede utilizarse el catalizador, sin que la conversión y el rendimiento se reduzcan notablemente.

La invención proporciona un procedimiento para preparar una mezcla de reacción que contiene una quinoleína, que comprende poner en contacto una 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona e hidrógeno con un catalizador de deshidrogenación a una temperatura inferior a 230°C, con lo que se forma una pequeña cantidad de una quinoleína, y al menos una porción de la mezcla de reacción resultante en estado gaseoso se pone en contacto subsiguientemente con un catalizador de deshidrogenación en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 230°C, con lo cual se forma una cantidad adicional de quinoleína.

El material de partida puede ser 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona o un compuesto que esté sustituido en C, por lo que se obtiene quinoleína o una quinoleína sustituida.

Preferiblemente, la temperatura de la primera etapa de puesta en contacto está comprendida entre 150 y 230°C, particularmente entre 185 y 220°C, y la temperatura de la segunda etapa de puesta en contacto está comprendida entre 230 y 400°C, particularmente entre 260 y 300°C.

La mezcla de reacción gaseosa obtenida en la primera etapa de puesta en contacto del procedimiento de acuerdo con la invención contiene una cantidad de

agua de reacción, la cual se separa preferiblemente antes de la segunda etapa de puesta en contacto, permitiendo así la utilización de un aparato más pequeño para la segunda etapa de puesta en contacto. La separación del agua puede efectuarse de una manera sencilla condensando la mezcla gaseosa y sometiendo luego a ésta a destilación fraccionada. Por este procedimiento se pueden separar al mismo tiempo las impurezas que hierven a temperatura alta.

10 La ciano-cetona de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser un compuesto sustituido como el que se ha indicado anteriormente en esta memoria, que contiene preferiblemente uno o más grupos alcoholilo C_1 a C_4 , siendo el número total de átomos de carbono de los sustituyentes no mayor de 10.

15 El catalizador de deshidrogenación utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser cualquier catalizador de deshidrogenación conocido, y pueden utilizarse catalizadores diferentes en las etapas primera y segunda, si se desea. Ejemplos de catalizadores de deshidrogenación adecuados son los metales o compuestos de cobre, plata, oro, hierro, níquel, cobalto, platino, paladio, rutenio, rodio, osmio, e iridio. Los catalizadores se utilizan por lo general en forma soportada con un soporte, por ejemplo soportados sobre gel de

sílice, óxido de aluminio y/o óxido de magnesio. El catalizador se puede utilizar en forma de lecho fijo o de lecho fluidizado, o de otra manera, y se puede regenerar de cualquier manera convencional.

5 La velocidad espacial en cada etapa del procedimiento de acuerdo con la invención puede estar comprendida, por ejemplo, entre 0,01 y 2 gramos de la cianocetona de partida por mililitro de masa de catalizador y por hora. La cantidad de hidrógeno requerida
10 en la mezcla gaseosa a convertir puede estar comprendida dentro de límites amplios, y preferiblemente se elige de manera tal que después de cada etapa al menos 0,1 moles de hidrógeno por mol de cianocetona original estén presentes como tal hidrógeno. No obstante, puede
15 utilizarse si se desea una cantidad mayor de hidrógeno. El hidrógeno se puede mezclar con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno. Una vez terminada la reacción, el hidrógeno presente puede recuperarse y recircularse.

20 La mezcla de reacción obtenida de acuerdo con la invención contiene no sólo quinoleína o quinoleína sustituida sino también, correspondientemente, hidroquinoleínas. Después de condensación de la mezcla de reacción gaseosa resultante, la mezcla de productos se puede separar por destilación. Si no se desea la hidroquinoleína, ésta puede recircularse a la segunda
25

etapa.

Se dan los Ejemplos de la invención siguientes:

Ejemplo 1

5 Una mezcla gaseosa constituida por 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona e hidrógeno y obtenida evaporando 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona líquida y mezclando con hidrógeno, se hizo pasar por espacio de 1301 horas desde el extremo superior hacia abajo a través de un reactor tubular vertical de 25 mm de diámetro y 200 mm de longitud provisto de un lecho de catalizador y una envolvente de calentamiento. El catalizador era paladio soportado por óxido de aluminio (0,5% en peso de paladio, densidad aparente 1,07 gramos por mililitro), que se había trata-
10 do previamente con hidrógeno a 270°C.

15 La mezcla de reacción gaseosa se hizo pasar subsiguientemente a través de un colector enfriado con hielo en el que se condensó el producto de la reacción. Al cabo de tiempos de trabajo de 6, 121, 385, 625, 889, 20 1153 y 1300 horas, respectivamente, la cantidad de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona que se hizo pasar y la cantidad de producto de reacción obtenido se midieron durante 1 hora en condiciones constantes. La cantidad de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona se determinó midiendo la
25 pérdida de peso de la 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona lí-

quida. La cantidad de producto de reacción obtenida se determinó transfiriendo desde el colector a un colector vacío enfriado con hielo y midiendo el aumento de peso. Se analizó el producto de reacción recogido, y los resultados se indican en la tabla 1.

Tabla 1

| | | | | | | | | |
|----|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 10 | Tiempo de trabajo, en horas | 6 | 121 | 385 | 625 | 889 | 1153 | 1300 |
| 15 | Temperatura de la mezcla de gases, en °C, medida a 1 mm sobre el lecho del catalizador. | 200 | 200 | 203 | 207 | 207 | 207 | 207 |
| 20 | Temperatura máxima del lecho del catalizador, en °C | 204 | 203 | 206 | 208 | 211 | 211 | 211 |
| 25 | Velocidad espacial, en gramos de 2-(β-cianoetil)-ciclohexanona por ml de catalizador y por hora | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |

(continúa)

Tabla 1 (continuación)

| | | | | | | | | |
|----|--|------|------|------|------|------|------|------|
| 5 | Moles de hidrógeno por mol de 2-(p -cianoetil)-ciclohexanona | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 |
| | Conversión, en % | 100 | 100 | 100 | 99,2 | 97,3 | 94,3 | 93 |
| 10 | Rendimiento de quinolefina, en % | 1 | 1 | 1,5 | 1,5 | 2 | 2 | 2 |
| | Rendimiento de decahidroquinolefina, en % | 49 | 41 | 36 | 35 | 33 | 35 | 32 |
| 15 | Rendimiento de 5,6,7,8-tetrahidroquinolefina, en % | 41 | 45 | 50 | 50 | 51 | 51 | 51 |
| 20 | Rendimiento de 1,2,3,4-tetrahidroquinolefina, en % | 6 | 5,5 | 6 | 6 | 7 | 7 | 6 |
| | Rendimiento total | 97 | 92,5 | 93,5 | 92,5 | 93 | 95 | 91 |

25

Una parte de la mezcla de reacción resultante se evaporó a continuación, se mezcló con hidrógeno y nitrógeno, y se hizo pasar sobre un lecho de catalizador constituido por paladio sobre óxido de aluminio (0,5% en peso de paladio, densidad aparente 1,07 gramos por mililitro) durante 1130 horas. La cantidad de nitrógeno era 2,56 moles por mol de mezcla de reacción gaseosa, y la cantidad de hidrógeno era 7,68 moles por mol de mezcla de reacción gaseosa.

Dicha mezcla de reacción gaseosa contenía 1,5% en peso de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona, 5,4% en peso de 1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, 1,2% en peso de quinoleína, 41,3% en peso de 5,6,7,8-tetrahidroquinoleína, 38,5% en peso de decahidroquinoleína, y 12% en peso de agua.

Los análisis y las mediciones se llevaron a cabo de la misma manera que en la primera etapa.

Los resultados se indican en la Tabla 2.

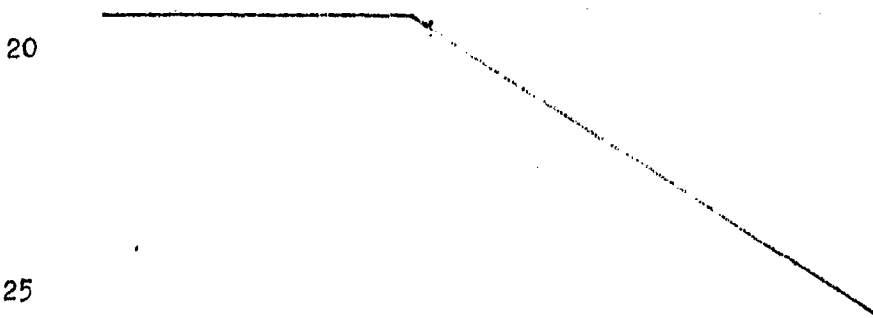


Tabla 2

| | | | | | | | | |
|----|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 5 | Tiempo de trabajo, en horas | 25 | 168 | 336 | 504 | 768 | 937 | 1129 |
| 10 | Temperatura de la mezcla de gases, en °C, medida a 1 mm sobre el lecho de catalizador | 221 | 285 | 285 | 294 | 294 | 304 | 304 |
| 15 | Temperatura máxima del lecho de catalizador, en °C | 266 | 280 | 281 | 290 | 292 | 300 | 301 |
| 20 | Velocidad espacial de la mezcla de gases, en gramos por ml de catalizador y por hora | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 25 | Conversión, en % | 34,4 | 31,3 | 31,3 | 28,2 | 29,7 | 28,2 | 28,2 |
| 25 | Rendimiento de quinoleína, con relación a la mezcla de partida convertida, en % | 95 | 93 | 93 | 94 | 90 | 94 | 94 |

Ejemplo 2

De la misma manera que en el Ejemplo 1, una mezcla gaseosa de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona e hidrógeno, que contenía nitrógeno añadido, se hizo pasar sobre un catalizador constituido por paladio sobre óxido de aluminio (0,5% en peso de paladio, densidad aparente 1,07 gramos por mililitro) durante 1301 horas.

Las cantidades de hidrógeno y nitrógeno en la mezcla gaseosa fueron 15,6 moles y 5,2 moles respectivamente, por mol de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona. La presión fue de 1,5 atmósferas.

Los resultados se indican en la Tabla 3.

Al cabo de 1301 horas, se regeneró el catalizador tratándolo con aire a una temperatura de 200 a 300°C durante 20 horas. De la misma manera que en la primera etapa de este Ejemplo, una mezcla de gases constituida por 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona, hidrógeno y nitrógeno se hizo pasar después sobre el catalizador durante 722 horas.

Las cantidades de hidrógeno y nitrógeno contenidas en la mezcla de gases fueron 15,6 moles y 5,2 moles, respectivamente, por mol de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona.

La presión fue de 1,5 atmósferas.

Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 3

| | | | | | |
|----|---|------|------|------|------------|
| 5 | Tiempo de trabajo, en horas | 6 | 385 | 889 | 1300 |
| 10 | Temperatura de la mezcla de gases, en °C, medida a 1 mm sobre el lecho de catalizador | 200 | 203 | 207 | 207 |
| | Temperatura máxima del lecho de catalizador, en °C | 204 | 206 | 211 | 211 |
| 15 | Velocidad espacial de la mezcla de gases, en gramos por ml de catalizador y por hora | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| 20 | Conversión, en % | 100 | 99,9 | 97,1 | 93,6 |
| | Rendimiento de quinoleína, en % | 0,6 | 0,7 | 1,3 | 1,3 |
| 25 | | | | | (continúa) |

Tabla 3 (continuación)

| | | | | | |
|----|---|------|------|------|------|
| | Rendimiento de decahidroquinoleína, en % | 56 | 45 | 38 | 36 |
| 5 | Rendimiento de 5,6,7,8-tetrahidroquinoleína, en % | 36 | 45 | 49 | 45 |
| | Rendimiento de 1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, en % | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 10 | Rendimiento total | 96,6 | 95,7 | 94,3 | 88,3 |

15

20

25

Tabla 4

| | | | | |
|----|---|------|------|------|
| 5 | Tiempo de trabajo, en horas | 26 | 362 | 721 |
| | Temperatura de la mezcla de gases, en °C, medida a 1 mm sobre el lecho de catalizador | 200 | 200 | 205 |
| 10 | Temperatura máxima del lecho de cata- lizador, en °C | 204 | 203 | 209 |
| | Velocidad espacial de la mezcla de gases, en gramos por ml de catalizador y por hora | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| 15 | Conversión, en % | 100 | 99,8 | 97 |
| | Rendimiento de qui- nolefina, en % | 0,8 | 0,7 | 1,0 |
| | Rendimiento de deca- hidroquinolefina, en % | 52 | 43 | 34 |
| 20 | Rendimiento de 5,6,7,8- -tetrahidroquinolefina, en % | 43 | 46 | 49 |
| | Rendimiento de 1,2,3,4- -tetrahidroquinolefina, en % | 4 | 4 | 4 |
| 25 | Rendimiento total | 99,8 | 94,7 | 88 |

Una parte de la mezcla de reacción resultante se sometió a destilación fraccionada para eliminar el agua. La mezcla de reacción se evaporó luego, se mezcló con 6,75 moles de hidrógeno y 2,25 moles de nitrógeno por mol de mezcla de reacción gaseosa, y se hizo pasar sobre un catalizador constituido por paladio sobre óxido de aluminio (0,5% en peso de paladio, densidad aparente 1,07 gramos por ml) durante 2402 horas.

La mezcla de reacción gaseosa resultante utilizada como material de partida contenía 38,1% en peso de decahidroquinoleína, 52% en peso de 5,6,7,8-tetrahidroquinoleína, 5% en peso de 1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, y 3% en peso de quinoleína.

Los resultados se indican en la Tabla 5.

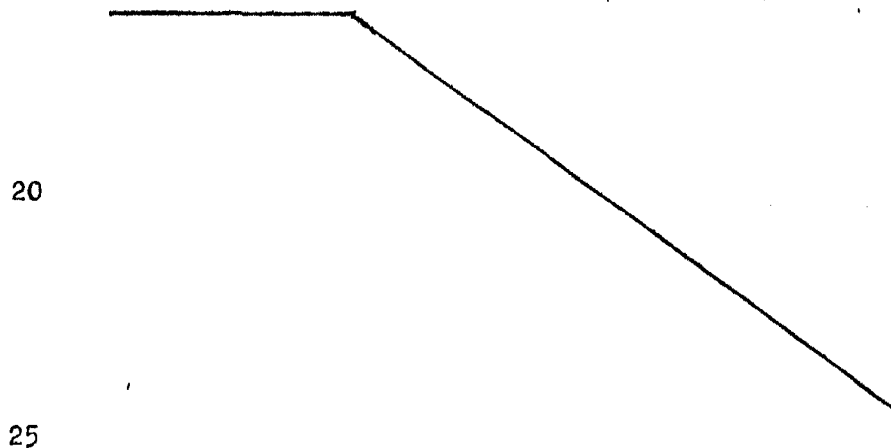


Tabla 5

| | | | | | | | | |
|----|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 5 | Tiempo de trabajo, en horas | 6 | 386 | 725 | 1322 | 1562 | 2066 | 2401 |
| 10 | Temperatura de la mezcla de gases en °C, medida a 1 mm sobre el lecho de catalizador | 264 | 277 | 283 | 293 | 293 | 293 | 293 |
| 15 | Temperatura máxima del lecho de catalizador, en °C | 258 | 275 | 280 | 290 | 290 | 290 | 290 |
| 20 | Velocidad espacial de la mezcla de gases, en gramos por mililitro de catalizador y por hora | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| | Conversión, en % | 37,8 | 30,4 | 32,4 | 34,4 | 34,2 | 32,8 | 33 |
| 25 | Rendimiento de quinoleína, referido a la mezcla de partida convertida. | 94 | 98 | 96 | 99 | 99 | 98 | 98 |

Experimento de Comparación

De la misma manera que en el Ejemplo I, se hizo pasar una mezcla gaseosa de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona e hidrógeno (10 moles de hidrógeno por mol de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona) sobre un catalizador constituido por paladio sobre óxido de aluminio (0,5% en peso de paladio, densidad aparente 1,07 gramos por mililitro) durante 290 horas.

Los resultados se muestran en la Tabla 6, la cual muestra que la conversión y el rendimiento decrecen rápidamente.

Al cabo de 290 horas, se regeneró el catalizador tratándolo con aire a una temperatura de 200 a 300°C durante 20 horas.

Subsiguientemente, una mezcla de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona e hidrógeno (10 moles de hidrógeno por mol de 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona) se hizo pasar de nuevo sobre el catalizador regenerado durante 71 horas.

Los resultados se muestran en la Tabla 7. De estos resultados se deduce que la regeneración del catalizador tiene sólo un efecto moderado, y que la conversión y el rendimiento disminuyen, de modo análogo, con gran rapidez.

Tabla 6

| | | | | |
|----|---|------|-----|-----|
| 5 | Tiempo de trabajo, en horas | 101 | 215 | 289 |
| | Temperatura de la mezcla de gases, en °C, medida a 1 mm sobre el lecho de catalizador | 252 | 260 | 272 |
| 10 | Temperatura máxima del lecho de catalizador, en °C | - | - | - |
| | Velocidad espacial de la mezcla de gases, en gramos por ml de catalizador y por hora | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 15 | Conversión, en % | 93,5 | 74 | 57 |
| | Rendimiento de quinoleína, en % | 36 | 26 | 21 |
| | Rendimiento de 5,6,7,8-tetrahidroquinoleína, en % | 33 | 33 | 30 |
| 20 | Rendimiento de 1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, en % | 4 | 2 | 1 |
| | Rendimiento total | 73 | 61 | 52 |

25

Tabla 7

| | | | | |
|----|---|-----|-----|-----|
| 5 | Tiempo de trabajo, en horas | 4 | 28 | 70 |
| | Temperatura de la mezcla de gases, en °C, medida a 1 mm sobre el lecho de catalizador | 252 | 252 | 252 |
| 10 | Temperatura máxima del lecho de catalizador, en °C | - | - | - |
| | Velocidad espacial de la mezcla de gases, en gramos por ml de catalizador y por hora | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 15 | Conversión, en % | 100 | 90 | 73 |
| | Rendimiento de quino- leína, en % | 54 | 30 | 20 |
| | Rendimiento de 5,6,7,8- -tetrahydroquinoleína, en % | 24 | 40 | 43 |
| 20 | Rendimiento de 1,2,3,4- -tetrahydroquinoleína, en % | 5 | 4 | 2 |
| | Rendimiento total | 83 | 74 | 65 |

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 15 de Diciembre de 1973, bajo el Nº 7317228, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para preparar una mezcla de reacción que contiene una quinoleína, que comprende poner en contacto una 2-(β -cianoetil)-ciclohexanona e hidrógeno con un catalizador de deshidrogenación a una temperatura inferior a 230°C con lo que se forma una pequeña cantidad de una quinoleína, y al menos una porción de la mezcla de reacción resultante en estado gaseoso se
20 pone subsiguientemente en contacto con un catalizador de deshidrogenación en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 230°C, con lo cual se forma una cantidad adicional de quinoleína.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la temperatura en la primera

etapa de puesta en contacto está comprendida entre 185 y 220°C, y la temperatura de la segunda etapa de puesta en contacto está comprendida entre 260 y 300°C.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que después de la primera etapa de puesta en contacto y antes de la segunda etapa de puesta en contacto, se separa el agua formada en la primera etapa de puesta en contacto.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la hidroquinoleína se separa de la mezcla de reacción resultante y se recircula para llevar a cabo dicha segunda etapa de puesta en contacto.

15 5ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE REACCION QUE CONTIENE UNA QUINOLEINA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE. 1975

P.A.

Oscar de Elzaburo
Por todo.

25