



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2004 00532**

(22) Data de depozit: **14.06.2004**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2012** BOPI nr. **5/2012**

(41) Data publicării cererii:  
**30.09.2005** BOPI nr. **9/2005**

(73) Titular:

- **UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI, BD.BUCUREȘTI NR.39, PLOIEȘTI, PH, RO;**
- **ICECHIM BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI - LABORATORUL PENTRU CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR, BD.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.36-46, SECTOR 5, BUCUREȘTI, RO**

(72) Inventatori:

- **IONESCU CONSTANTIN, STR.PETRU PONI NR.29, PLOIEȘTI, PH, RO;**
- **MATEI VASILE, STR.DEMOCRATIEI NR.92, BL.F, SC.A, AP.14, PLOIEȘTI, PH, RO;**

- **POPOVICI DANIELA ROXANA, STR.BĂRCĂNEȘTI NR.5B, BL.14C, SC.A, AP.15, PLOIEȘTI, PH, RO;**
- **JUGĂNARU TRAIAN, STR.BAHLUIULUI NR.5, PLOIEȘTI, PH, RO;**
- **DUȘESCU CRISTINA MARIA, STR.MINERVA NR.9, BL.71, SC.A, ET.6, AP.25, PLOIEȘTI, PH, RO;**
- **BOMBOȘ MARIANA MIHAELA, CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, ET.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, ET.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **STANCIU IULIAN, BD.CAMIL RESSU NR.74, BL.S2, SC.B, ET.8, AP.79, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BALA CAMELIA, STR.ARH.PETRE ANTONESCU NR.4, BL.29, SC.A, ET.3, AP.13, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**EP 0422968 B1; RO 77557; GB 1144257**

(54) **CATALIZATOR ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ALCOOLILOR NESATURAȚI CU CARACTERISTICI DE PARFUMARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator de hidrogenare selectivă, de tip Cu-Cr-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, și la un procedeu de obținere a alcoolilor nesaturați, cu acest catalizator. Catalizatorul conform invenției este compus din 10...20% cupru, 5...10% crom și 0,2...2% bariu, depuse pe suport de alumină. Procedeu conform invenției

constă în hidrogenarea selectivă a citralului în flux continuu, pe strat fix de catalizator, în curent de hidrogen, la o presiune de 50...90 bari, temperatură de 60...120°C și o viteză volumară de 0,3...1 h<sup>-1</sup>.

Revendicări: 2

Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA

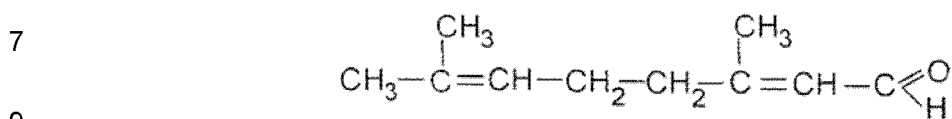


Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

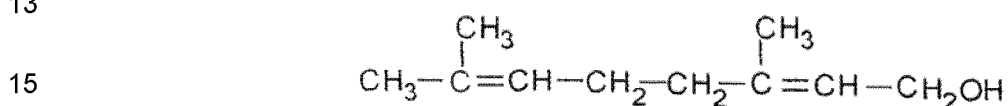
# RO 123444 B1

1 Inventția se referă la sinteza unui catalizator de tip Cu-Cr-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și la un procedeu  
de hidrogenare selectivă a unei aldehide α, β-nesaturate, și anume citral. Alcoolii nesaturați  
3 astfel obținuți reprezintă compuși cu caracteristici de parfumare.

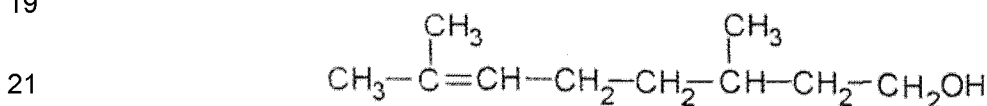
5 Citralul, 3,7-dimetil 2,6-octadienal, este o aldehidă care conține două legături carbon-  
carbon olefinice și corespunde următoarei formule brute -C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O:



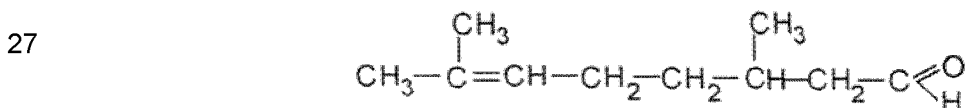
11 Hidrogenarea numai a legăturii carbonilice, cu prezervarea celor două legături  
olefinice, duce la obținerea alcoolului dublu nesaturat, 3,7-dimetil 2,6-octadien-1-ol, cu cei  
doi izomeri ai săi geraniolul (izomerul E) și nerolul (izomerul Z), cu formula brută C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O:



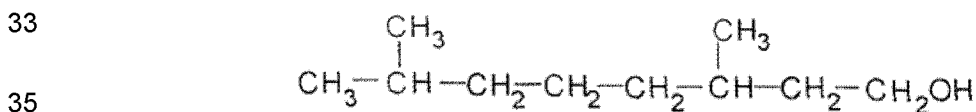
17 În cazul în care se hidrogenează și una din legăturile olefinice conjugate, se obține  
alcoolul mononesaturat - citronelolul - 3,7-dimetil-6-octen-1 ol, cu formula brută C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O:



23 Pe de altă parte, dacă se hidrogenează numai din legăturile olefinice conjugate,  
atunci se obține o aldehidă nesaturată - citronelal - 3,7-dimetil 7-octenal, izomer de funcțiune  
25 cu alcoolul dublu nesaturat, cu formula C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O:



31 Hidrogenarea completă a citralului duce la obținerea alcoolului total saturat - 3,7-  
dimetil 1-octanol, având formula C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O:



37 Literatura de specialitate prezintă o diversitate de catalizatori utilizați pentru hidroge-  
narea legăturii carbonilice din aldehide α, β-nesaturate, cu păstrarea legăturii(lor) olefinice,  
39 în scopul sintezei de alcoolii nesaturați.

Majoritatea sistemelor catalitice utilizate la hidrogenarea aldehydelor α, β-nesaturate  
41 conțin ca metal activ un metal din categoria metalelor platinice. Este utilizată cu precădere  
Pt, dar apar ca destul de fiabile și alte metale platinice ca Ru, Rh , Pd.

43 În ceea ce privește promotorii folosiți, aceștia pot fi clasificați în trei categorii:

- 45
- a) metale netranziționale (Sn, Ge, Ga, Pb etc.) sau compuși ai acestora;
  - b) metale tranziționale sau compuși ai acestora;
  - c) metale alcaline sau compuși ai acestora.

47 Efectul de promovare pentru acești promotori variază în ordinea a > b > c. Ca suportați  
se folosesc Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> etc.

# RO 123444 B1

După cum a rezultat din numeroasele cercetări efectuate, modificarea numai a metalului activ, fără alte adaosuri, nu aduce îmbunătățiri evidente asupra selectivității în alcoolii nesaturați. Schimbarea metalului activ produce modificări evidente mai mult în activitatea catalizatorului decât în selectivitatea lui.

Primele sisteme catalitice eterogene folosite în scopul hidrogenării acestor aldehide la alcoolii nesaturați au avut la bază, ca metal activ, platina, depusă pe diverse suporturi ca  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , C etc, precum și amestecuri în diferite proporții ale acestora. [1] Ulterior, platina a fost înlocuită cu alte metale platinice, foarte utilizat fiind Ru depus pe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau cărbune activ. Pentru îmbunătățirea selectivității în alcoolii nesaturați, Ru a fost promotat cu Mg sau Ce, așa cum este precizat în Bachiller-Baeza, B., ș.a.-Appl. Catal. A: General 205, 2001, 227.

Astfel, în cazul în care au fost folosiți catalizatori pe bază de Pt depusă pe  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  sau amestec s-a constatat că plecând de la un amestec echimolar de citral (E+Z) singurul alcool nesaturat obținut a fost geraniolul (izomerul E). În cazul Ru depus pe aceleași suporturi, se obțin ambii alcoolii, geraniol și nerol, vezi Galvagno, J. ș.a., *Catalysis Letters*, 17, 1993, 55. În cazul folosirii unor catalizatori bimetalici Ni - Co sau Rh - Sn, s-a constatat o creștere a selectivității în citronelol, pe când la folosirea unui catalizator Ru - Sn, s-a obținut ca produs majoritar citronelolul, alături de mici cantități de geraniol și nerol, conform Court, J., ș.a.-Thibault, S., *Heterogeneous catalysis and fine chemicals III, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 78, 1993, 155.

Astfel, pentru obținerea de citronelol prin hidrogenarea citralului, există mai multe sisteme catalitice care permit obținerea de selectivități ridicate în acest compus. Conform brevetului **DE 293250**, un catalizator pe bază de Pd și Ir, Os, Pt, Rh sau Ru și în prezența unei amine alifatică permite obținerea de citronelol cu un randament de 93%. Catalizatori masici de Ni, Rh, Pt sau Pd permit obținerea citronelolului, plecând de la citral, cu randamente de peste 90%, se arată în *Kinet. Catal.* 21(3), 670-5. De asemenea, Ni depus pe oxid de crom, în mediu alcoolic și în prezență de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permite realizarea de randamente de peste 95% în citronelol, plecând de la citral, vezi *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 16(4), 339-43.

În cazul obținerii de alcoolii dublu nesaturați (geraniol și nerol), un catalizator pe bază de  $\text{PtO}_2$  promotat cu  $\text{FeSO}_4$  și  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , în mediu de alcool metilic, duce la selectivități ridicate în cei doi alcoolii (93-95%), deși la conversii modeste, se arată în **US 4100180**. Conform brevetului **US 4073813**, un catalizator pe bază de Pt suportată pe cărbune permite obținerea de selectivități foarte ridicate în geraniol și nerol (peste 95%), la conversii ale citralului cuprinse între 92 și 97%. Un brevet al BASF AG - **US 4455442** - revendică utilizarea unui catalizator pe bază de Pd, Ir, Os, Rh, Ru sau Pt, în procent de masă 5%, suportat pe cărbune și în prezența unei amine alifatică în scopul obținerii acestor alcoolii. Un alt brevet - **US 4465787** - revendică obținerea de alcoolii dublu nesaturați în prezența unui catalizator conținând 5% Ru promotat cu Fe și suportat pe cărbune, în prezența unei amine alifatică.

Brevetul **EP 0 422 968 A1** revendică un procedeu de obținere a geraniolului și nerolului prin hidrogenarea citralului la presiuni cuprinse între 10 și 100 bari, temperaturi între 0 și 100°C, și în prezența unui catalizator care conține cel puțin un metal platinic - Ir, Pt, Rh, Ru (0,1 - 10%) și un metal al grupei IV A - Sn, Ge, Pb (0,01 - 10%). Catalizatorul este suportat pe diverse suporturi, cum ar fi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aluminosilicați, aluminați, cărbune. Conversia citralului este de peste 85%, iar selectivitatea în geraniol și nerol de peste 80%.

# RO 123444 B1

1 Brevetul US 4 029 709 prezintă un catalizator pe bază de Ni-Raney promotat cu  
2 crom, în scopul obținerii de citronelal și apoi de citronelol, plecând de la citral. Procesul de  
3 hidrogenare are loc la temperaturi cuprinse între 5 și 200°C și la presiuni variind între presi-  
4 unea atmosferică și 500 psi.

5 Catalizatorii enumerați mai sus prezintă unele inconveniente. Astfel, majoritatea sunt  
6 pe bază de metale nobile, și ca atare prețul este foarte ridicat. În cazul catalizatorului Ni-  
7 Raney promotat cu crom, există posibilitatea otrăvirii relativ rapide a acestuia în condițiile de  
8 reacție ceea ce implică un timp de viață scurt.

9 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea duratei de viață  
10 a catalizatorului, precum și reglarea selectivității în timpul hidrogenării.

11 Catalizatorul de hidrogenare selectivă de tip Cu-Cr-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conform invenției,  
12 înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că este constituit din 10...20% cupru, 5...10%  
13 crom și 0,2...2% bariu, și are o suprafață specifică de 70...230 m<sup>2</sup>/g.

14 Gradul de noutate pe care îl aduce prezenta invenție este legat de posibilitatea utili-  
15 zării unor noi sisteme catalitice mai ieftine decât cele existente, datorită absenței din com-  
16 poziția lor a metalelor platinice. Metalele prezente în catalizator sunt: cuprul, la o con-  
17 concentrație de 10...20%, cromul, la o concentrație de 5...10% și bariul, la o concentrație de  
18 0,2... 2%, suportul fiind gama-alumina. Metoda utilizată pentru sinteza catalizatorului este  
19 coprecipitarea.

20 Procedeu catalitic de hidrogenare selectivă a citralului, conform invenției, are loc în  
21 sistem continuu, pe strat fix de catalizator definit mai sus, la un raport molar citral:H de 1:10  
22 până la 1:20, în curent de hidrogen, la o presiune de 75 bari, o temperatură de 60...120°C  
23 și o viteză volumară de 0,3...1 h<sup>-1</sup>.

24 În funcție de valoarea intervalului de temperatură ca și a vitezei volumare în timpul  
25 procesului de hidrogenare, procesul poate fi condus astfel încât să se obțină preponderent  
26 citronelol sau amestecul celor doi izomeri ai alcoolului dublu nesaturat - geraniol și nerol.

27 Metoda utilizată pentru sinteza catalizatorului este coprecipitarea.

28 Prin aplicarea invenției este favorizată obținerea preponderent a unuia dintre alcoolii  
29 obținuți prin hidrogenarea citralului. De asemenea, sistemul catalitic obținut conform invenției  
30 este ieftin și are o durată de viață mai mare decât a sistemelor cunoscute.

31 Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

## 32 Exemplul 1. Preparare catalizator

33 Se prepară următoarele soluții:

34 - 0,5 l soluție care conține: 85 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> și 17 g Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> în apă distilată - soluție  
35 denumită în continuare *soluția A*;

36 - 1 l soluție care conține 266 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O în apă distilată, la 80 - 85°C - soluție  
37 denumită în continuare *soluția B*;

38 Într-un balon de sticlă se introduc soluțiile A și B și 248 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se adaugă o soluție  
39 de NH<sub>3</sub> 25%, sub agitare și la o temperatură de 50...60°C, până la obținerea unui precipitat  
40 de culoare maronie, pH-ul maxim al soluției fiind 7,3. Precipitatul obținut este filtrat, spălat,  
41 uscat la etuvă la 120°C, timp de 6 h.

42 Produsul obținut este mojarat fin și introdus, împreună cu 124 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uscată, într-un  
43 malaxor de laborator, în care se adaugă o soluție de HNO<sub>3</sub> 10%, până la obținerea unei  
44 paste consistente, care este apoi introdusă în extruder, obținându-se catalizatorul sub formă  
45 de extrudate. Acestea sunt apoi uscate la etuvă la 120°C, apoi calcinate la cuptor la 500°C.

46 Se obține astfel un catalizator cu o suprafață specifică de 97 m<sup>2</sup>/g și un conținut în  
47 metale, după cum urmează: 14,2% Cu, 8,3% Cr și 1,7% Ba.

# RO 123444 B1

## Exemplul 2. Testare catalizator

Catalizatorul preparat conform exemplului 1 este încărcat într-un reactor, într-o instalație în sistem continuu și activat prin reducere sub hidrogen la 450°C.

După reducere, se păstrează catalizatorul sub pernă de hidrogen și se aduce temperatura pînă la valoarea dorită (100°C). Presiunea în sistem este menținută la valoarea de 75 bari. Se pornește alimentarea cu materie primă (citrал:n-hexan = 1:9) care întâlnește în nodul de amestec hidrogenul, după care intră în circulație descendentă în reactor și ajunge în zona de reacție, pe catalizator, unde are loc reacția chimică. Volumul de catalizator utilizat a fost de 20 cm, raportul molar citral: H = 1:15, iar viteza volumară de 0,3 h<sup>-1</sup>. Produsul de reacție rezultat a fost analizat gaz - cromatografic și s-au determinat performanțele obținute. Astfel, a fost obținută o conversie a citralului de 69%, selectivitatea în citronelol a fost de 57%, selectivitatea în geraniol, de 16% și selectivitatea în nerol, de 27%. Nu a fost identificat în produsul de reacție 3,7-dimetil octanolul, compusul total saturat.

**Exemplul 3.** Se reia experiența din exemplul 2, cu același tip de catalizator și în aceleași condiții, cu excepția vitezei volumare, care este de această dată de 0,5 h<sup>-1</sup>. În urma analizei gaz-cromatografice a produsului de reacție obținut, au fost cuantificate performanțele procesului, după cum urmează: conversia citralului a fost de 52%, selectivitatea în citronelol a fost de 46%, selectivitatea în geraniol, de 19% și selectivitatea în nerol, de 35%. De asemenea, nici în acest caz nu a fost identificat în produsul de reacție 3,7-dimetil octanolul.

**Exemplul 4.** Același catalizator, aceleași condiții de testare și mod de operare ca în cazul exemplului 2, dar valoarea temperaturii în acest caz este de 120°C, iar viteza volumară este de 1 h<sup>-1</sup>.

Rezultatele anizei gaz-cromatografice a produsului de reacție indică următoarele performanțe ale procesului: conversia citralului - 59%, selectivitatea în citronelol - 59%, selectivitatea în geraniol - 15% și selectivitatea în nerol -26%.

# RO 123444 B1

1

## Revendicări

3

1. Catalizator de hidrogenare selectivă de tip Cu-Cr-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **caracterizat prin aceea că este constituit din 10...20% cupru, 5...10% crom și 0,2...2% bariu, și are o suprafață specifică de 70...230 m<sup>2</sup>/g.**

5

7

2. Procedeu catalitic de hidrogenare selectivă a citralului, **caracterizat prin aceea că se desfășoară în sistem continuu, pe strat fix de catalizator definit în revendicarea 1, la un raport molar citral:H de 1:10 până la 1:20, în curent de hidrogen, la o presiune de 75 bari, o temperatură de 60...120°C și o viteză volumară de 0,3...1 h<sup>-1</sup>.**

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 258/2012