



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710249-6 A2**

(22) Data de Depósito: 20/03/2007
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 45/48 2006.01
C07C 49/04 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA CETONA**

(30) Prioridade Unionista: 20/03/2006 EP 06075689.7

(73) Titular(es): Albemarle Netherlands B.V.

(72) Inventor(es): Eelko Brevoord, Francisco René Mas Cabré,
Mark Hendrikus Harte, Stephan Janbroers

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007002465 de 20/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/107337 de 27/09/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA CETONA Trata-se de um processo para a produção de uma cetona que tem um número de carbono entre cerca de 20 e cerca de 40 que compreende colocar)s ácidos graxos que contêm de cerca de 10 a cerca de 21 átomos de carbono em Dontoato com um catalisador de hidrotalcita sob condições eficazes para lescarboxilar os ditos ácidos. Mais particularmente, as ditas condições de iescarboxilação compreendem: uma temperatura na faixa entre cerca de 300°C e cerca de 400°C; uma pressão na faixa entre cerca de 0,01 e cerca de 5 bar; e uma velocidade espacial medida de hora em hora (WHSV) de cerca de 0,1 a cerca de 10 hr⁻¹



PI0710249-6

1/16

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA CETONA”.

A presente invenção diz respeito à produção de cetonas de ácidos carboxílicos. Mais particularmente, a mesma é direcionada a um processo para a produção de cetonas que têm números de carbono maiores que cerca de 20, colocando-se os ácidos graxos em
5 contato com um catalisador de hidrotalcita sob condições eficazes para descarboxilar os ácidos graxos.

A atenção comercial foi recentemente atraída para o uso de óleos vegetais e gorduras animais como fontes de produtos de hidrocarboneto úteis. As gorduras e óleos mais naturais são misturas complexas de triglicerídeos individuais; estas espécies químicas
10 compreendem glicerídeos nos quais o glicerol é esterificado com três ácidos graxos cujo comprimento de cadeia pode ser de cerca de 4 a cerca de 22 átomos de carbono, porém, fica, mais comumente, entre cerca de 16 e cerca de 18. O termo “ácido graxo” usado no presente documento significa que os ácidos do ácido carboxílico correspondem às porções dos reagentes de triglicerídeo. Os ácidos graxos naturais encontrados em plantas
15 e animais compreendem tipicamente somente números pares de átomos de carbono devido ao modo que os mesmos são biossintetizados a partir de Bactéria de acetil CoA., em contrapartida, possuem a capacidade de sintetizar ácidos graxos ímpares e de cadeia ramificada. Conseqüentemente, a gordura de animal ruminante pode conter razões significativas de ácidos graxos de cadeia ramificada devido à ação de bactérias no
20 rúmen.

Historicamente, a reação de hidróxido de metal alcalino com triglicerídeos (saponificação) tem sido usada há muito tempo para a fabricação de sabão e detergentes. Além disso, a transesterificação de triglicerídeos para formar ésteres monoalquílicos das cadeias de ácido graxo é a reação central na produção de biodiesel, uma alternativa
25 crescentemente empregada em combustível para motores a diesel à base de petróleo. Embora a química de hidrolização de triglicerídeos para liberar as cadeias ácido graxo constituintes seja geralmente conhecida – sendo, na verdade, a reação inversa à biossíntese enzimática de triglicerídeos in vivo – o potencial para a conversão adicional destas porções de ácido carboxílico não foi amplamente investigada.

30 Uma modalidade da invenção é voltada para a derivação de cetonas úteis que têm

números de carbono maiores que cerca de 30 porções de ácido carboxílico através da descarboxilação controlada. A descarboxilação de ácidos graxos na presença de catalisadores homogêneos, tal como tetraacetato de chumbo, foi amplamente proposta na literatura. A rota heterogênea – que pode permitir a descarboxilação sem a ativação química dos ácidos graxos – não foi extensivamente estudada por comparação.

O pedido de patente número UK 836.205 (Armour and Company) descreve um método de descarboxilar cataliticamente os ácidos graxos que têm entre 8 e 22 átomos de carbono, colocando-se os ditos ácidos em contato com brucita contendo pelo menos 5 por cento, em peso, de sílica para formar tanto aldeídos como cetonas. Embora estearona, palmitona e caprilona possam ser formadas como produtos de reação, elas não constituem mais de 15 por cento, em peso, dos produtos totais que são, de outro modo, dominados por metil cetonas altamente assimétricas que têm de 13 a 18 átomos de carbono. Esta citação sugere a brucita como um catalisador devido a sua abundância mineral natural, porém sugere que a mesma não proporciona quaisquer vantagens nos termos da eficiência de vida ou reação do catalisador compara com péletes de óxido de magnésio. A patente número U.S. 5.164.497 (King et al.) descreve um processo em duas etapas em que i) um composto ativo que contém hidrogênio é colocado em contato com um dióxido de carbono synthon sob condições eficazes para produzir um composto carboxilado, e ii) colocando o dito composto carboxilado em contato com um catalisador de óxido metálico sob condições eficazes para descarboxilar o composto carboxilado. O catalisador de óxido metálico para a etapa ii) pode compreender materiais de argila aniônicos permutáveis, tais como hidrotalcitas e o processo em duas etapas pode ser usado para derivar cetonas embora nenhum comprimento de cadeia destas espécies seja descrita neste documento). Entretanto, o composto de hidrogênio ativo usado na etapa i) é necessariamente um composto e, de preferência, um álcool.

Parida et al. [Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 151 (2000) 185 – 192] descreve o uso de hidrotalcita na cetonização de ácido acético, sendo que a atividade catalítica é otimizada controlando-se a proporção de Mg:Al das hidrotalcitas. O ensinamento específico deste documento não se aplica aos ácidos de cadeia mais longa nem, em particular, aos ácidos com comprimento de cadeia e/ ou estrutura comparativa com

ácidos graxos. Além disso, Sels et al. [Catalysis Reviews, 43(4), 443-288 (2001)] questionam o valor e a aplicação adicional do ensinamento de Parida et al.

Portanto, existe uma necessidade na técnica para proporcionar um processo para a conversão eficiente de ácidos graxos em cetonas que têm um número de carbono maior que 30.

Descrição da Invenção

De acordo com uma modalidade da invenção, proporcionou-se um processo para a produção de uma cetona que tem um número de carbono entre cerca de 20 e cerca de 40 que compreende entrar em contato com ácidos graxos que contêm de cerca de 10 a cerca de 21 átomos de carbono com um catalisador de hidrotalcita sob condições eficazes para descarboxilar os ditos ácidos. Descobriu-se que o catalisador de hidrotalcita é muito resistente para a lixiviação de cátions por ácidos graxos e água sob condições de descarboxilação.

Os ditos ácidos graxos podem ser caracterizados pela fórmula geral $R-COOH$, onde R constitui um resíduo de hidrocarboneto que tem cerca de 9 a cerca de 20 átomos de carbono, de preferência, cerca de 15 a cerca de 20 átomos de carbono. De acordo com uma modalidade preferida da invenção, R constitui um hidrocarboneto de baixa olefinicidade, mais preferencialmente uma porção de hidrocarboneto que tem ligações duplas de carbono-carbono ≤ 2 .

Descobriu-se que o processo da invenção é altamente eficiente na conversão de ácidos graxos em cetonas simétricas. Sem ser ligada à teoria, a reação que ocorre com o catalisador constitui uma dimerização, na qual o dióxido de carbono e a água são separados. A equação 1 abaixo ilustra este mecanismo proposto para uma única fonte de ácido graxo:



[Equação 1]

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a reação de descarboxilação é caracterizada por atingir uma porcentagem de conversão dos ácidos carboxílicos em cetonas maior que cerca de 70 % e, mais preferencialmente maior que cerca de 85 %.

As condições de descarboxilação adequadas para o desempenho desta invenção compreendem: uma temperatura na faixa entre cerca de 225°C e cerca de 500°C; a pressão na faixa entre cerca de 0,01 e cerca de 10 bar, uma velocidade espacial medida de hora em hora (WHSV) de cerca de 0,1 a cerca de 20 hr⁻¹.

- 5 Além disso, é possível colocar os ditos ácidos graxos em contato com o catalisador de hidrotalcita na presença de diluente de fluido inerte. Os gases adequados com relação a isto podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em nitrogênio, metano, hidrogênio, monóxido de carbono ou misturas dos mesmos, porém o nitrogênio é o mais preferencial. Os diluentes líquidos adequados podem ser selecionados a partir do grupo
- 10 que consiste em benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, anisol, heptano, octano, nonano, decano, éter dibutílico e misturas dos mesmos. Prefere-se que um diluente seja empregado com uma razão molar do dito ácido graxo na faixa de cerca de 1 a cerca de 20.

- De acordo com uma modalidade preferida da invenção, os ditos ácidos graxos são
- 15 colocados em contato com o catalisador de hidrotalcita durante a fase de gás na presença de gás nitrogênio diluente, sendo que a razão molar do dito diluente para o dito ácido graxo fica na faixa de cerca de 5 a cerca de 15, e sendo que as ditas condições de descarboxilação compreendem: uma pressão de reação na faixa de cerca de 1 a cerca de 5 bar; uma temperatura na faixa de cerca de 275°C a cerca de 450°C; e uma velocidade
- 20 espacial medida de hora em hora (WHSV) de cerca de 0,1 a cerca de 3 hr⁻¹.

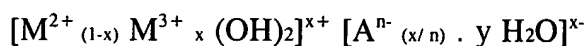
- De acordo com outra modalidade da invenção, proporcionou-se um processo para produção de uma cetona que tem um número de carbono entre cerca de 30 e cerca de 40 que compreende: a) hidrolisar um triglicerídeo que tem porções de ácido carboxílico
- 25 constituintes que contêm cerca de 16 a cerca de 21 átomos de carbono para formar glicerol e ácidos graxos que correspondem às ditas ácido carboxílico porções; b) colocar os ditos ácidos graxos em contato com um catalisador de hidrotalcita sob condições eficazes para descarboxilar os ácidos carboxílicos.

- De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a dita reação de hidrólise ocorre na presença de um catalisador de ácido por deslocamento, um catalisador de ácido forte
- 30 e água suficiente para formar fases de água e óleo. De preferência, dito catalisador de

ácido por deslocamento é selecionado a partir do grupo que consiste em ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico. Igualmente, prefere-se que o catalisador de ácido forte compreenda ácido sulfúrico.

É muito preferencial que a dita hidrólise ocorra em uma temperatura na faixa de cerca de 50°C a cerca de 180°C, na presença de: um catalisador de ácido forte; e, um catalisador de ácido por deslocamento selecionado a partir do grupo que consiste em ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico.

As hidrotalcitas pertencem a uma classe de hidróxidos em duas camadas, que tem uma estrutura, que é capaz de receber diversos ânions ou moléculas nos espaçamentos entre as respectivas camadas. As mesmas apresentam uma propriedade de troca de ânions. De acordo com o Journal of the Chemical Society of Japan, 1995, No. 8, pp. 622 a 628, as hidrotalcitas podem ser representadas pela fórmula geral: (carga equilibrada)



onde M^{2+} é um íon metálico divalente, tal como Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+} ; M^{3+} é um íon metálico trivalente, tal como Al^{3+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+} ; A^{n-} é um ânion n-valente, tal como OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} ; e x fica, em geral entre 0,1 e 0,33. Como tal, as hidrotalcitas têm uma estrutura cristalina laminada que compreende camadas principais bidimensionais – compostas por um octaedro de hidróxido de metal regular com bordas compartilhadas para formarem infinitas lâminas – que possuem uma carga positiva, e cada camada intermediária tem uma carga negativa. Das estruturas químicas possíveis para partículas de hidrotalcita, as hidrotalcitas à base de Mg-Al – que contêm camadas de octaedro de hidróxido de magnésio e alumínio – tornaram-se predominantes devido às suas estabilidades térmicas e resistência à descoloração térmica.

Um método geral de produção de hidrotalcita compreende misturar uma solução de sal de metal aquoso que contém os íons de metal divalentes e trivalentes requeridos com uma solução aquosa de íons de carbonato (a partir dos quais as camadas aniônicas intermediárias serão derivadas); a mistura obtida, deste modo, é submetida a uma reação de co-precipitação sob condições controladas de temperatura, pressão e pH. A fim de obter as partículas de hidrotalcita que têm um diâmetro ou espessura de superfície de placa particular, é necessário usar condições de reação mais específicas, tais como

aquelas empregadas na síntese hidrotérmica e similares. Cavani, et al (Catalysis Today 11(2), 1991, 203), publicação de pedido de patente internacional números WO1993/03903 (Preston) e WO2004/056705 (Council of Scientific and Industrial Research), pedido de patente chinesa número CN 1600690 (Ying et al.) e patente japonesa número 2005060164 (Nittetsu Mining Company) descrevem métodos adicionais para a preparação de hidrotalcitas e a formação de camadas de componentes bimetalícos das mesmas usando uma pluralidade de técnicas diferentes e/ou fontes de metal; suas descrições são incorporadas no presente documento a título de referência.

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a hidrotalcita é caracterizada por ter uma razão de Mg:Al na faixa de cerca de 3,5 a cerca de 4,0, mais preferencialmente, cerca de 3,7 a cerca de 3,9; e um espaçamento de camada intermediária na faixa de cerca de 3 a cerca de 4 ângströms. Ademais, é preferível que a porosidade do catalisador fique na faixa de cerca de 0,5 cc/g a cerca de 0,7 cc/g, mais preferencialmente, cerca de 0,7 a cerca de 0,8 cc/g e a densidade do catalisador fique na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,6 g/cm³.

De acordo com uma modalidade adicional da invenção, os metais do Grupo VIII da tabela periódica podem ser sustentados sobre a superfície da hidrotalcita para fornecer um componente de metal ativo adicional. Os ditos metais são, tipicamente fornecidos em seu estado de oxidado ou sulfetado e, de preferência, os ditos metais são selecionados a partir do grupo que consiste em Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt e misturas destes. A inclusão do dito componente adicional deve promover em vez de inibir a rota de descarboxilação e, onde aplicável, a rota de “dimerização” na Equação 1 acima. Prefere-se que estes metais sejam incluídos de modo que compreendam entre cerca de 0,1 e cerca de 5 %, em peso, (calculados como óxidos) com base no peso total dos ditos metais e da hidrotalcita.

Os ácidos graxos que têm entre cerca de 16 e cerca de 21 átomos de carbono são predominantes tanto nas fontes industriais como nas fontes naturais. Contempla-se o processo pode ser aplicado tanto nos ácidos graxos saturados como nos ácidos graxos insaturados que, por sua vez podem ser substituídos ou não-substituído. Entretanto, é preferível que os ácidos em contato com o catalisador de hidrotalcita compreendam mais de cerca de 50%, mais preferencialmente mais de cerca de 75% e, com a máxima

preferência, mais de cerca de 90% de ácidos graxos saturados. De preferência, os ácidos graxos saturados compreendem ácidos palmíticos, esteáricos, araquídico e misturas destes.

Quando os ácidos insaturados estão presentes na fonte de ácido graxo (ou
5 “alimentação”), é preferível que tais ácidos sejam monoinsaturados, tal como o ácido oléico. De preferência, os ácidos graxos devem compreender menos de cerca de 10mol %, mais preferencialmente, menos de cerca de 5 mol % e, com a máxima preferência, menos de cerca de 1mol % de ácidos graxos poli insaturados.

Os ácidos graxos podem ser colocados em contato com a hidrotalcita de Mg-Al nos
10 estados líquido ou vapor ou líquido supercrítico ou misturas dos mesmos. Neste contexto, pretende-se que a reação de fase de vapor se refira ao estado de vapor geral dos materiais de partida e é o método preferido para se realizar nesta etapa da invenção.

A reação de descarboxilação pode ser conduzida na presença de pelo menos um diluente gasoso inerte. Os diluentes gasosos adequados que podem não evitar a preparação das
15 cetonas desejadas incluem nitrogênio, metano, monóxido de hidrogênio e carbono; destes, o nitrogênio e o hidrogênio são mais preferidos. Sob certas circunstâncias, o nitrogênio e o hidrogênio foram mostrados como diluentes úteis no aumento da seletividade da reação nos produtos particulares desejados e/ou na limitação da degradação do catalisador. Quando um diluente líquido é empregado, o mesmo deve ser, de preferência, um bom
20 solvente para os materiais de partida, inerte sob condições de reação, e facilmente separável do produto de cetona. Se a separação por destilação for realizada, o diluente pode ser um líquido que não forma uma mistura azeotrópica com a cetona e cujo ponto de ebulição é adequadamente separado daquele da cetona. Com relação a isto, os diluentes úteis incluem benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, anisol, heptano, octano, nonano,
25 decano, dibutil éter e similares.

O grau de diluição dos ácidos carboxílicos pode variar de maneira considerável dependendo de quaisquer restrições de processo que restrinjam o uso do diluente. Por exemplo, o uso de grandes quantidades de diluentes gasosos pode ser desvantajoso devido ao custo energético para bombear tais volumes e a dificuldade aumentada no isolamento
30 do produto de cetona. Conseqüentemente, onde os diluentes gasosos forem usados, é

preferível que os ácidos carboxílicos constituam entre cerca de 1 e cerca de 95 % mol do material de partida/alimentação carregadora e, mais preferencialmente, entre cerca de 5 e cerca de 50 mol % do mesmo. Onde os diluentes líquidos forem usados, é preferível que o diluente compreenda entre 1 e 90%, em peso, (com base no peso total do ácido carboxílico e do diluente) e, mais preferencialmente, entre cerca de 5 e cerca de 50% em peso do mesmo.

No momento em que os ácidos entram em contato com a hidrotalcita de Mg-Al na fase de gás, as matérias primas são tipicamente alimentadas em um vaporizador, onde o ácido também será misturado com o diluente gasoso. Este diluente irá agir, aqui, para ativar a evaporação do ácido graxo. O ácido graxo e/ou diluente são, de preferência, aquecidos antes de lançar o vaporizador e, adicionalmente, o fluxo de saída do ácido graxo e do diluente a partir do vaporizador é, de preferência, adicionalmente aquecido para evitar que o mesmo resfrie até uma temperatura da do vaporizador.

A matéria prima do ácido graxo, junto com o diluente quando usado, entra em contato com a hidrotalcita Mg-Al em uma autodenominada, zona de reação. Tal zona pode, por exemplo, ser contida dentro de um reator de leito fixo, um reator de leito fluido ou um reator de pasta fluida. Os processos de descarboxilação também podem ser conduzidos em um equipamento de reação do tipo aço inoxidável revestido com vidro ou similar. É preferível que a zona de reação possa ser encaixada em um ou mais trocadores de calor internos e/ou externos a fim de controlar as flutuações de temperatura indevidas e para evitar qualquer possível “fuga” de temperaturas de reação.

As condições de reação de descarboxilação podem variar de condições subatmosféricas ou atmosféricas a superatmosféricas, é desejável executar a reação de etapa (ii) em uma pressão entre cerca de 0,1 e cerca de 10 bar e, de preferência, entre cerca de 1 e cerca de 5 bar. A velocidade espacial medida de hora em hora (WHSV), definida como o fluxo de massa de ácido graxo por hora por quilograma de catalisador fica, de preferência, na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 20 hr⁻¹, mais preferencialmente, cerca de 0,1 a cerca de 10hr⁻¹.

A temperatura da etapa de descarboxilação é, em geral, selecionada para ficar na faixa de cerca de 150°C a cerca de 500°C mas, de preferência, cerca de 225°C a cerca de 425°C

e, mais preferencialmente, de cerca de 300°C a cerca de 400°C. Nesta temperatura, é possível que os ácidos graxos passem por craqueamento ou pirólise; entretanto, estas reações indesejadas são minimizadas através da escolha de hidrotalcita como o catalisador de descarboxilação (e a seleção das condições de processamento adequadas conforme pode ser aparente para alguém versado na técnica).

O tempo de permanência será aquele período suficiente para produzir os produtos carboxilados decompostos que são *inter alia* dependentes da temperatura e pressão da reação, o tipo de ácido carboxílico, e a proporção de diluentes nos materiais que entram em contato com a hidrotalcita. Em geral, o tempo de reação fica na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 100 horas, mas, de preferência de 1 a 10 horas.

O produto da descarboxilação é removido da zona de reação, de preferência, como um fluxo contínuo. Quaisquer cetonas derivadas pela descarboxilação podem ser separadas de subprodutos (tais como espécies oligoméricas ou poliméricas e “fragmentos” de baixo peso molecular das cadeias de ácido graxo) por destilação. Por exemplo, o produto de reação bruto pode ser submetido a uma destilação-separação em pressão atmosférica ou reduzida através de uma coluna de destilação recheada.

As cetonas derivadas que têm entre cerca de 31 e cerca de 41 átomos de carbono são sólidas a temperatura e pressão ambiente. A fim de evitar a obstrução do aparelho no qual a descarboxilação é realizada, pode ser necessário aquecer aqueles tubos através dos quais o produto de descarboxilação é removido da zona de reação e qualquer tanque no qual as cetonas são coletadas.

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, o reagente que será descarboxilado é derivado ao hidrolisar um triglicerídeo que tem porções de ácido carboxílico constituintes que contêm de cerca de 16 a cerca de 21 átomos de carbono para formar glicerol e ácidos carboxílicos que correspondem às ditas porções de ácido carboxílico.

Os reagentes de triglicerídeo são, de preferência, de origem biológica e, em particular, derivados de gorduras de animais, peixes e vegetais de ocorrência natural. Sabe-se que os triglicerídeos de peixe e animal que contêm ácidos com comprimentos de cadeia que normalmente excedem 15 átomos de carbono e, em geral, contêm grandes

quantidades de ácidos mono- e poli- insaturados. Igualmente, os triglicerídeos de algumas espécies de plantas que contêm quantidades apreciáveis de ácidos de cadeia mais curta, que têm 10, 12 ou 14 átomos de carbono que tendem a ser ácidos principalmente saturados. Alguém versado na técnica pode, portanto, ficar ciente dos óleos de animal, peixe e vegetal adequados a serem usados (sozinhos ou em combinação) a fim de derivar as porções de ácido carboxílico requeridas pela presente invenção.

Com relação a isto, as fontes úteis (que podem ser usadas sozinhas ou em combinação) incluem óleo de coco, óleo de palma, óleo de caroço de palma, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de semente de colza, óleo de milho, óleo de mostarda, girassol, gordura amarela, gordura aprisionada, banha de porco, sebo comestível e misturas destes. Destes, a fonte mais preferencial é o óleo de semente de colza.

A qualidade de tais óleos e gorduras como uma fonte de ácidos graxos é muitas vezes relacionada à quantidade de ácido graxo livre (FFA) que é contido dentro do óleo, além das moléculas de triglicerídeo úteis. Os próprios ácidos graxos livres (FFA) podem separar do triglicerídeo. Entretanto, outras impurezas, tais como metais residuais, fosfatídeos, carotenóides, aflotoxinas, biocidas e hidrocarbonetos policlorinados que também podem estar presentes em tais óleos. Portanto, dependendo do grau e preparação dos óleos animais e vegetais, pode ser necessário pré-tratá-los para remover os ácidos graxos livres e estas impurezas.

O processo de pré-tratamento realmente aplicado certamente dependerá do tipo de óleo usado, mas irá compreender geralmente pelo menos um processo selecionado a partir do grupo que consiste em desengomagem, desodorização (destilação a vácuo), remoção de vapor, remoção cáustica, extração de solvente e descoloração.

Quando os triglicerídeos e água são misturados, a mistura de reação resultante é o heterogêneo pelo fato de que o mesmo compreende fases de óleo e água. É necessário nesta etapa de reação que a quantidade de água usada seja suficiente para resultar na formação de duas camadas líquidas – a fase de óleo que sobrepõe a fase de água inferior – se a mistura de reação não foi submetida à agitação. À medida que a reação de hidrólise prossegue, os produtos irão se dividir em duas fases, a fase de óleo que contém os produtos de ácido carboxílico e níveis baixos de impurezas de mono- e di-glicerídeos e a

fase de água que contém glicerol. Os impactos de separação no equilíbrio nas fases de óleo e água e contribuem para conduzir a reação à conclusão.

Para melhorar adicionalmente a taxa da reação de hidrólise, os triglicerídeos e água podem ser misturados sob condições de alta temperatura (250°C) e pressão (700 psi).

5 Entretanto, pode precisar utilizar equipamento dispendioso. As condições de reações preferidas são descritas na patente US número 4.218.386 (Proctor and Gamble) que está incorporada no presente documento a título de referência. Esta citação descreve o uso de um catalisador de ácido forte e de um catalisador de ácido por deslocamento para promover a reação de hidrólise. Neste caso, a quantidade de água empregada deve ser
10 suficiente para causar a formação mencionada acima de fases de óleo e água. (Qual será esta quantidade, irá depender do reagente de triglicerídeo e do catalisador de ácido por deslocamento.) Esta formação de fase é importante devido à função indicada acima para a fase de água que resulta na reação e formação completa relativamente rápida de glicerina em vez de glicerídeo (por exemplo, triacetina).

15 De preferência, o catalisador de ácido por deslocamento é selecionado a partir do grupo que consiste em ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico. Embora alguém versado nesta técnica possa ter conhecimento de inúmeros catalisadores de ácido forte adequados, prefere-se utilizar o ácido sulfúrico nesta capacidade.

O uso destes catalisadores permite que baixas temperaturas sejam empregadas na obtenção
20 de uma taxa de hidrólise útil. É preferível que a reação de hidrólise catalisada ocorre em uma temperatura entre cerca de 50°C e cerca de 180°C e, mais preferencialmente, entre cerca de 60°C e cerca de 150 °C.

Sem se ater à teoria, acredita-se que a água tem três funções nesta reação de hidrólise catalisada. Em primeiro lugar, a água pode atuar como um promotor para o catalisador
25 de ácido forte que conduz a acidólise dos triglicerídeos; em segundo lugar, contanto que esta apresente uma quantidade suficiente, a mesma serve para fornecer uma fase de água que atua para extrair glicerídeo solúvel em água e, deste modo, conduzir a reação de solubilização de triglicerídeo em direção à conclusão e, em terceiro lugar, a mesma reage para hidrolisar glicerídeo solúvel em água para produzir glicerina e ácidos
30 carboxílicos que correspondem às porções de ácido carboxílico de reagente de

triglicerídeo, e para liberar o ácido deslocado a fim de funcionar na etapa de solubilização de triglicerídeo.

nas reações de hidrólise descritas, a água é usada em uma quantidade, de modo que a porcentagem, em peso, de água baseada no reagente de triglicerídeo varie de cerca de 5 5% a cerca de 100%. Entretanto, é preferível que a água compreenda mais de 10%, em peso, da mistura de reação.

Com relação à hidrólise catalisada por ácido, a quantidade de água adicionada precisa ser controlada para evitar o excesso de diluição dos catalisadores. Alguém versado na técnica será capaz de selecionar as quantidades e concentrações apropriadas de catalisador 10 de ácido por deslocamento, catalisador de ácido forte e matéria-prima (fonte de triglicerídeo) a serem adicionadas em uma dada quantidade de água para causar a formação as fases de água e óleo requisitadas.

Após a reação de hidrólise, os ácidos carboxílicos – que têm entre 16 e 21 átomos de carbono – são prontamente obtidos a partir da camada de fase de óleo através de uma 15 destilação simples ou lavagem e destilação com água. Se o glicerol requerido – e quaisquer outros constituintes relevantes – podem ser recuperados a partir da fase de água através de neutralização seguida de destilação.

A etapa de hidrólise desta invenção pode ser realizada em qualquer um dos diversos padrões de contato diferentes. Os processos por lote, por exemplo, podem incluir tanto 20 processos de único estágio como processos de múltiplos estágios, sendo que o último envolve a reação de um primeiro triglicerídeo por lote em um tanque até que a taxa de hidrólise se torne lenta, separando a fase de óleo do mesmo e, então, renovando os reagentes. Para o processamento por lote, em geral, o equipamento adequado consiste em um tanque ou recipiente de reação equipado com um agitador. Para o processamento 25 contínuo, um reator adequado pode compreender um tubo com um comprimento suficiente para proporcionar o contato íntimo entre as fases de água e óleo para um tempo de permanência satisfatório. Os sistemas de processamento contínuo alternativo podem envolver uma série de reatores de tanque agitados, reatores de fluxo pistonado ou sistemas de corrente contrária. Tais sistemas contínuos podem incluir uma pluralidade de locais 30 nos quais se introduz os reagentes.

A reação de descarboxilação desta invenção, junto com a etapa de hidratação, onde utilizada, pode ser conduzida de uma maneira por lote ou contínua, com a reciclagem de materiais de partida não consumidos, se requerida. Em ambos os casos, é preferível empregar um meio adequado para introduzir e/ou ajustar as razões molares de quantidade e relativas dos materiais de partida.

As cetonas derivadas no processo desta invenção – se separadas por destilação a partir do produto de descarboxilação ou, de outro modo, - as próprias podem ser usadas para uma pluralidade de propósitos ou podem ser submetidas ao processamento adicional para derivar outros produtos úteis. As cetonas podem ter utilidade como solventes, flavorizantes e aromatizadores, por exemplo, mas o interesse é aumento o uso de cetonas no tratamento médico [no mal de Parkinson e diabetes, em particular], em superfícies biomiméticas [seguindo a realização de que as cetonas são predominantes na cera epicuticular de muitos angiospermas] e como um gênero alimentício a granel [na autodenominada dieta cetogênica].

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, as cetonas derivadas são submetidas ao processamento adicional que compreende pelo menos a hidroxidação das ditas cetonas.

O exemplo a seguir ilustra adicionalmente a preparação e o uso do sistema catalisador de acordo com a invenção.

EXEMPLO

A hidrotalcita que tem uma razão de MgO/Al_2O_3 de 3,7 foi usada como o catalisador de descarboxilação. O catalisador foi retido em um tubo eletricamente aquecido que tem um diâmetro de 3,4cm e altura de 153cm. A seção de leito de catalisador do tubo media aproximadamente 850ml e foi preenchida com aproximadamente 500g da hidrotalcita. Esta seção foi contida dentro de duas seções de pérola de vidro que mediam 15cm e 30cm de altura em todas as posições abaixo e acima do leito catalisador respectivamente. As pérolas tinham um diâmetro entre 3 e 4mm. Um primeiro termoacoplador foi retido na camada superior das pérolas de vidro logo acima do leito catalisador. Três termoacopladores adicionais foram divididos ao longo do leito catalisador.

A matéria-prima do ácido usada era ácido esteárico sob o nome de produto Kortacid

1895, disponível junto a Akzo Nobel Chemicals GmbH. 96,9 mol % do dito produto foi saturada com ácido carboxílico C18 e o constituinte total de ácidos carboxílicos C16 – C20 com 99,2 mol %.

- Antes da descarboxilação, o ácido graxo foi retido em um estado fundido em um tanque de armazenamento. A partir deste tanque o ácido graxo foi bombeado em um vaporizador enquanto era concomitantemente aquecido. Dentro do vaporizador o ácido graxo foi misturado com um fluxo de nitrogênio pré-aquecido que foi usado como o gás condutor para a evaporação do ácido. A temperatura do vaporizador foi controlada, de modo que existisse um fluxo de passo de 5 a 15%, sendo que o passo é extraído com uma bomba adequada. O fluxo de vapor, com o qual o fluxo também pode ser controlado pela temperatura do vaporizador, foi transportado para o leito catalisador através de um tubo eletricamente aquecido com o qual a temperatura se aproxima daquela do leito catalisador. A alimentação do diluente de ácido graxo e nitrogênio vaporizado foi, então, introduzida na parte superior do tubo que retém o catalisador.
- Em suma, as seguintes condições de processo foram empregadas:

TABELA 1

<u>Condição</u>	
Temperatura de Leito Catalisador (°C)	384
Fluxo de Alimentação (g/min)	4,0
Fluxo de Nitrogênio (Nl/min)	3,2
Passo (% de Alimentação)	15
Razão X*	10
WHSV (hr ⁻¹)	0,47

*Razão X: [(Número de mols de nitrogênio) / (Número de mols de ácido graxo)] no fluxo de gás que entra no leito catalisador.

- O ácido graxo foi convertido em cetona, água e dióxido de carbono. Após o leito catalisador, o produto foi parcialmente condensado em um primeiro condensador; parte do líquido resultante foi bombeada para um tanque de produto. O fluxo de vapor restante

(principalmente terminais de água e luz) foi passado através de um segundo condensador; a parte líquida foi coletada em um tanque, o gás ozônio não consumido na coluna (off-gas) foi lavado com água e ventilado. [Como a cetona C35 é um sólido à temperatura e pressão ambiente, o tanque de produto foi aquecido para reter o mesmo em um estado líquido (e evitar a obstrução do aparelho).]

O produto foi analisado usando três técnicas:

- a) Titulação de ácido graxo: O conteúdo de ácido graxo não reagido é analisado por titulação com NaOH. Para a análise, um peso molecular de 285 foi usado no ácido esteárico a fim de calcular a quantidade em porcentagem, em peso.
- 10 b) $^1\text{H-NMR}$: Isto é usado para determinar: i) a razão de $\text{CH}_2\text{-C=O}$ (cetonas): CH_3 (grupo terminal) para o rendimento de cetona e ii) a razão de $\text{CH}_2\text{-C=O}$ (ácido graxo): CH_3 (grupo terminal) para determinar a conversão de ácido graxo.
- c) HSPEC: Esta análise é uma separação baseada no peso molecular e é usada para determinar o conteúdo dos produtos com um peso molecular de cetona C35. A tabela a
- 15 seguir ilustra os resultados destas análises:

TABELA 2

Análise	Condição Analisada	Resultado
Titulação	Ácido Graxo Residual (em peso %)	7
HPSEC (todos os valores em área %)	Ácido graxo	3,6
	Cetona C35	86,9
	Oligômero e Polímero	5,6
	Produto desconhecido com peso molecular entre cetona e ácido graxo	1,2
	Produto desconhecido com peso molecular mais baixo ácido graxo	2.7

A partir do que foi dito acima, fica claro que a presente invenção proporciona um processo eficiente para a conversão de ácidos graxos em cetonas de cadeia mais longa e, em particular, um processo altamente eficiente para a conversão de ácido graxo em

5 cetonas simétricas.

Entende-se que diversas outras modalidades e modificações na prática da invenção tornar-se-ão aparentes, e podem ser prontamente produzidas por versados nessas técnicas sem abandonar o escopo e o espírito da invenção descrita acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de uma cetona que tem um número de carbono entre cerca de 20 e cerca de 40, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende colocar os ácidos graxos que contêm de cerca de 10 a cerca de 21 átomos de carbono em contato com um catalisador de hidrotalcita sob condições eficazes para descarboxilar os ditos ácidos.

2. Processo para a produção de uma cetona que tem um número de carbono entre cerca de 20 e cerca de 40, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

- hidrolisar um triglicerídeo que tem porções de ácido carboxílico constituintes que contêm de cerca de 10 a cerca de 21 átomos de carbono para formar glicerol e ácidos graxos que correspondem às ditas porções de ácido carboxílico, e

- colocar os ditos ácidos graxos em contato com um catalisador de hidrotalcita sob condições eficazes para descarboxilar os ácidos carboxílicos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende substancialmente os ácidos graxos saturados.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita reação de hidrólise ocorre na presença de um catalisador de ácido por deslocamento, um catalisador de ácido forte e água suficiente para formar fases de óleo e água.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador de ácido por deslocamento é selecionado a partir do grupo que consiste em ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de ácido forte compreende ácido sulfúrico.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita hidrólise ocorre em uma temperatura na faixa de cerca de 50°C a cerca de 180°C.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO**

pelo fato de que a dita reação de descarboxilação é caracterizada por obter uma conversão em porcentagem dos ácidos graxos em cetonas maior que cerca de 85%.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO**

5 pelo fato de que as ditas condições de descarboxilação compreendem: uma temperatura na faixa entre cerca de 300°C e cerca de 400°C; uma pressão na faixa entre cerca de 0,01 e cerca de 5 bar; e uma velocidade espacial medida de hora em hora (WHSV) de cerca de 0,1 a cerca de 10 hr⁻¹.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO**

10 pelo fato de que os ditos ácidos graxos são colocados em contato com o catalisador de hidrotalcita na presença de diluente gasoso inerte, sendo que a razão molar do dito diluente e do dito ácido graxo fica na faixa de cerca de 1 a cerca de 20.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO**

15 pelo fato de que o dito diluente é um gás selecionado a partir do grupo que consiste em nitrogênio, metano, hidrogênio, monóxido de carbono e misturas destes.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**

20 pelo fato de que os ditos ácidos graxos são colocados em contato com o catalisador de hidrotalcita na fase de gás na presença de diluente de gás nitrogênio, sendo que a razão molar do dito diluente e do dito ácido graxo fica na faixa de cerca de 5 a cerca de 15, e sendo que as ditas condições de descarboxilação compreendem: uma pressão de reação na faixa de cerca de 1 a cerca de 5 bar; uma temperatura na faixa de cerca de 300°C a cerca de 400°C; e
25 uma velocidade espacial medida de hora em hora (WHSV) de cerca de 0,1 a cerca de 3 hr⁻¹.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**

pelo fato de que o catalisador de hidrotalcita tem uma razão de Mg:Al na faixa de cerca de 3,5 a cerca de 4,0 e um espaçamento de camada intermediária na faixa
30 de cerca de 3 a cerca de 4 ângstroms.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de hidrotalcita suporta em sua superfície um componente de metal que compreendem metais selecionados a partir do grupo que consiste em Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt e misturas destes, tal como o dito
- 5 componente de metal compreende entre cerca de 0,1 e cerca de 5%, em peso, (calculados como óxidos) com base no peso total do componente de metal e na hidrotalcita.

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA CETONA”.

Trata-se de um processo para a produção de uma cetona que tem um número de carbono entre cerca de 20 e cerca de 40 que compreende colocar os ácidos graxos que contêm de cerca de 10 a cerca de 21 átomos de carbono em
5 contato com um catalisador de hidrotalcita sob condições eficazes para descarboxilar os ditos ácidos. Mais particularmente, as ditas condições de descarboxilação compreendem: uma temperatura na faixa entre cerca de 300°C e cerca de 400°C; uma pressão na faixa entre cerca de 0,01 e cerca de 5 bar; e uma velocidade espacial medida de hora em hora (WHSV) de cerca de 0,1 a cerca de
10 10 hr⁻¹.