

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97 498

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC NUTRITION ANIMALE, francesa, com
sede em Rue Marcel Lingot, 03600 Commentry,
França

EPÍGRAFE: "Processo de preparação de citral"

INVENTORES: Roland Jacquot e Claude Mercier

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França em 27 de Abril de 1990 sob o nº 90 05380

72 298
ST 90030



PATENTE Nº 97 498

"Processo de preparação de citral"

para que
RHÔNE-POULENC NUTRITION ANIMALE,
pretende obter privilégio de
invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo de preparação de citral por cisão do acetal diprenílico do prenal, em fase vapor, na presença de um catalisador do tipo heterogéneo ácido.



MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a um processo de preparação de citral. Mais particularmente, refere-se a um processo de preparação de citral por cisão do acetal diprenílico do prenal em fase vapor.

O citral assim obtido constitui um intermediário na síntese da vitamina A e pode, portanto, ser utilizado para tal. Ele pode igualmente ser utilizado pelas suas propriedades aromáticas.

Era já anteriormente conhecido na arte o processo de preparação do citral por cisão do acetal diprenílico do prenal em fase líquida, mas nenhum processo da arte anterior descreve esta cisão em fase gasosa.

Em particular é conhecido, da patente francesa nº 72 40678 publicada sob o número 2 160 125, o processo de preparação de aldeídos com ligações α,β -etilénicas, por reacção a temperatura elevada, em fase líquida, de um aldeído com ligação α,β -etilénica e de um álcool alílico. O aldeído com ligação α,β -etilénica pode ser a 3,3-dimetilacroleína, conhecida sob o nome de prenal, e o álcool etilénico pode ser o 3-metil-3-buteno-1-ol, conhecido sob a denominação de prenil.

A reacção de condensação é realizada de preferência na presença de um catalisador ácido, a temperaturas compreendidas entre 100 e 250°C. O ácido utilizado como catalisador é seleccionado de entre os ácidos não orgânicos, tais como sulfúricos, fosfóricos, halogenados, nítricos, sulfurosos, fosforosos, perclórico, bórico, silicico, e os sais de ácidos com hidrogénio dissociável. Podem também utilizar-se os ácidos orgânicos. A quantidade de ácido utilizada, no caso de um ácido mineral apresentando um pK de 0 a cerca de 3, está compreendida entre 0,01 e 0,5%. Outras patentes, como a patente francesa FR 1 582 515, descrevem variantes e aperfeiçoamentos deste tipo de processos.



É ainda conhecido, da patente americana 4 288 636, o processo de preparação do citral por aquecimento de um acetal diprenílico em presença de ácido fosfórico e de um líquido inerte possuindo, à pressão reaccional, um ponto de ebulição superior ao do prenol e inferior ao do citral. O líquido inerte é de preferência o 3,3,7-trimetil-4-oxa-octa-1,6-dieno.

A quantidade de ácido fosfórico utilizada está compreendida entre 0,001 e 0,5% em peso e, de preferência entre 0,005 e 0,05% em peso.

No entanto, estes processos de preparação em fase líquida apresentam diversos inconvenientes. Em particular, devido aos importantes volumes de líquidos a manipular, à dificuldade, leia-se impossibilidade, de realizar as reacções em contínuo e, igualmente, ao custo elevado destas operações, estes processos são difíceis de explorar a nível industrial. Para remediar estes inconvenientes, o presente invento tem por objecto um processo de preparação de citral por cisão de acetal diprenílico em fase vapor, em presença de um catalisador ácido de tipo heterogéneo.

Um dos pontos essenciais do invento reside na escolha do catalisador que é determinante na eficácia da reacção. Com efeito, constatou-se que, em presença de catalisadores apresentando uma acidez muito elevada, o citral era transformado em produtos secundários de ciclização, tais como o para-cimeno. Esta reacção de degradação do citral tinha já sido observada por Clarte e col.; Tetrahedron, vol 33 pg 2187, (1977); que identificaram 14 compostos de ciclização, obtidos em meio ácido a partir do citral. Mais precisamente, estes autores estudaram os produtos de degradação do citral em presença de ácido clorídrico, a valores de pH compreendidos entre 2,4 e 3,2. Eles puseram, assim, em evidência a existência de produtos novos e propuseram um esquema reaccional. No entanto, é evidente que a lista de produtos obtidos não é exhaustiva e que se devem formar produtos



ainda não identificados.

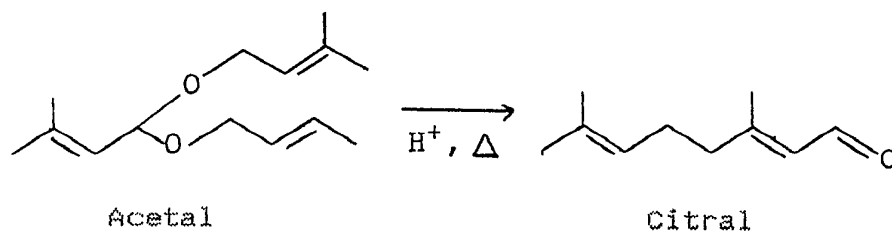
Para obter taxas importantes de citral, é pois necessário efectuar a reacção em presença de catalisadores que apresentem uma acidez suficientemente elevada para realizar a cisão do acetal, mas não demasiadamente elevada para não transformar o citral em produtos secundários. Nestas condições, os catalisadores utilizados são catalisadores ácidos do tipo heterogéneo, seleccionados em função do seu comportamento numa reacção teste de transformação do citral em produtos de ciclização.

Esta reacção consiste em introduzir, num reactor, 1 ml de catalisador entre dois leitos de 5 ml de quartzo. Activa-se, seguidamente, o catalisador por aquecimento a 300°C durante uma hora sob uma corrente de azoto de 3 litros por hora. Por fim, injecta-se, durante uma hora, o citral a um caudal de 4 ml por hora, condensando o gás liberto pela reacção. O condensado assim obtido é analisado por cromatografia em fase gasosa.

Os catalisadores possuindo a acidez adequada, utilizáveis no presente invento, não transformam, nas condições definidas acima, mais do que 30% do citral em produtos secundários.

O presente invento tem pois por objecto um processo de preparação de citral por cisão de acetal diprenílico do prenal, caracterizado por a referida cisão ser efectuada em fase vapor, na presença dum catalisador ácido de tipo heterogéneo que, colocado durante 1 hora num reactor à razão de 1 ml entre dois leitos de 5 ml de quartzo, em presença de uma corrente de citral de 4 ml/h, sob uma corrente de azoto de 3 l/h e a uma temperatura de 300°C, não transforma mais do que 30% de citral em produtos secundários.

A reacção pode ser esquematizada da maneira seguinte:



Num modo de realização do presente invento, utilizam-se catalisadores possuindo uma capacidade de permuta de catiões, tais como, em particular, os zeólitos. Podem-se utilizar para este fim os zeólitos comerciais, aos quais, caso se justifique, se realizam certas modificações. Preferivelmente, utiliza-se o peneiro molecular 3A ou a mordenite substituída com sódio.

Num outro modo de realização, podem-se utilizar como catalisador os óxidos de metais pertencentes aos grupos 3b a 6b da tabela periódica dos elementos. Os óxidos preferidos são, em particular, os óxidos de zircônio, molibdênio, vanádio ou cério.

Ainda de acordo com o presente invento, os catalisadores ácidos heterogêneos podem ser sais, tais como, em particular, os fosfatos, os silicatos, ou os cromitos. De preferência utiliza-se o silicato de cálcio, o fosfato de lítio ou o cromito de cobre.

O processo de cisão de acetal de acordo com o presente invento é realizado a uma temperatura compreendida entre a temperatura de ebulição do acetal diprenílico do prenal, isto é cerca de 230°C e cerca de 400°C e de preferência, entre 250°C e 350°C. Além disso, pode-se operar sob pressão reduzida ou à pressão atmosférica. O processo permite a obtenção de rendimentos de citral muito bons.

Uma maneira prática de pôr em prática o processo do presente invento consiste em introduzir num reactor uma quantidade desejada de catalisador, eventualmente entre dois leitos de quartzo para favorecer o contacto dos reagentes. A temperatura do reactor é, seguidamente, elevada até um valor determinado, compreendido entre a temperatura de ebulição do acetal e cerca de 400°C, de



forma a activar o catalisador. Injecta-se, em seguida, ao caudal desejado, o acetal em presença de um gás inerte como o hélio, o árgon ou o azoto, condensando-se os gases e analisam-se os produtos.

Vantajosamente, para 1 ml de catalisador o gás inerte é injectado a um caudal compreendido entre 0,1 e 10 litros por hora e o acetal, a um caudal líquido compreendido entre 0 e 10 ml por hora e, de preferência, entre 0 e 5 ml por hora.

O presente invento será descrito em maior detalhe com o auxílio dos exemplos que se seguem, que devem ser considerados como ilustrativos e não limitativos.

EXEMPLO 1

Teste de acidez de catalisadores.

Num reactor cilíndrico de vidro, com 18 mm de diâmetro, introduz-se 1 ml de catalisador entre dois leitos de 5 ml de quartzo. Activa-se este catalisador a 300°C durante uma hora, sob corrente de azoto a 3 litros por hora. O aquecimento é assegurado por um forno eléctrico. Injecta-se, em seguida, o citral a 4 ml por hora durante uma hora, com o auxílio de uma seringa. O gás é condensado e analisa-se por cromatografia em fase gasosa.

TT = Taxa de Transformação: corresponde ao número de moles de citral presentes no início, menos o número de moles de citral restantes no final, dividido pelo número de moles de citral presentes no início.

RR = Rendimento Real: corresponde ao número de moles obtidas sobre o número de moles introduzidas.

Q = Catalisador cuja acidez corresponde às exigências do processo do invento.

N = Catalisador possuindo uma acidez muito elevada para o processo do presente invento.



Catalisador	TT % citrál	RR % p-cimeno	ciclizado por outro	Acidez S/N
Fosfato de lítio	14	0-1	10	S
Peneiro molecular 3A	22	0-1	20	S
ZrO ₂ hidratado	13	0-1	12	S
Mordenite Na ⁺	28	0-1	21	S
Mordenite H	54	14	21	N
Cromite de Cu	20	0-1	12	S
ZM 980 Zeocat	81	26	18	N
HZSM 5	47	6	14	N

Os catalisadores que transformam menos do que 30% do citral introduzido em produtos secundários, correspondem à acidez tal como definida no processo de acordo com o invento. Por seu turno, os outros catalisadores ácidos de tipo heterogéneo que transformam mais do que 30% do citral em produtos secundários não podem ser utilizados no processo.

EXEMPLO 2

Num reactor tubular de vidro, com 18 mm de diâmetro dispõem-se 1 ml de catalisador entre dois leitos de 5 ml de quartzo. Pré-aquece-se o leito catalítico durante 1 hora a 350°C sob corrente de azoto de 8 litros por hora. Por meio de uma seringa injecta-se o acetal diprenílico do prenal a um caudal líquido de

72 298
ST 90030

-8-

2 ml por hora. Após uma hora de reacção em fase vapor, a análise do condensado por cromatografia em fase gasosa dá o TT em acetal e o RR em citral.

Catalisador	TT % acetal	RR % citral
Mordenite Na ⁺	100	30
Peneiro molecular 3Å	80	30
óxido de vanádio	84	22
Fosfato de lítio	96	30
Silicato de cálcio	95	27
Cromite de cobre	100	24
Zircónio	100	30
óxido de molidénio	80	25
óxido de cério	95	25
ZrO ₂ + Cr	75	22

EXEMPLO 3

Num reactor tubular de vidro, com 18 mm de diâmetro, dispoem-se 10 ml de catalisador. Pré-aquece-se o leito catalítico a 250°C sob corrente de azoto de 0,6 litros por hora. Por meio de uma seringa, injecta-se o acetal diprenílico do prenal a um caudal líquido de 2 ml por hora. Após uma hora de reacção em fase gasosa, a análise do condensado por cromatografia em fase gasosa dá a TT em acetal e o RR em citral.

72 298
ST 90030

-9-

Catalisador	TT % acetal	RR % cital
Peneiro 3Å	100	85
Mordenite Na ⁺	85	36
Zircônio	100	54

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo de preparação de citral, por cisão do acetal diprenílico do prenal, caracterizado por a referida cisão ser efectuada em fase vapor, na presença de um catalisador de tipo heterogéneo, ácido, que, colocado durante 1 hora num reactor à razão de 1 ml entre dois leitos de 5 ml de quartzo, em presença de uma corrente de citral de 4 ml/h, sob uma corrente de azoto de 3 l/h e a uma temperatura de 300°C, não transforma mais do que 30% de citral em produtos secundários.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador do tipo heterogéneo, ácido, ser um zeólito.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o zeólito ser seleccionado de entre a Mordenite substituída com sódio e o peneiro molecular de 3Å.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador de tipo heterogéneo, ácido, ser um óxido de um metal pertencente aos grupos 3b a 6b da tabela periódica dos elementos.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o óxido ser seleccionado de entre os óxidos de zircónio, de molibdénio, de vanádio e de cério.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador de tipo heterogéneo ácido ser um sal, seleccionado de preferência de entre o silicato de cálcio, o fosfato de lítio ou o cromito de cobre.

7 - Processo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado por ser efectuada a uma temperatura compreendida entre a temperatura de ebulição do acetal diprenílico do prenal e cerca de 400°C e, de preferência, entre 250°C e 350°C.

72 298
ST 90030

-11-

8 - Processo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado por ser efectuado a uma pressão inferior ou igual à pressão atmosférica.

9 - Processo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo facto de, para 1 ml de catalisador, o acetal diprenílico do prenal ser introduzido a um caudal líquido compreendido entre 0 e 10 ml por hora e, de preferência entre 0 e 5 ml por hora.

10 - Processo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo facto de, para 1 ml de catalisador, o gás inerte ser introduzido a um caudal compreendido entre 0,1 e 10 litros por hora.

Lisboa,

26. ABR. 1991

Por RHÔNE-POULENC NUTRITION ANIMALE

=O AGENTE OFICIAL=

