

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 006**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07723429 .2**
96 Fecha de presentación: **20.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1996536**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2008**

54 Título: **Procedimiento para la descarboxilación de ácidos grasos**

30 Prioridad:
20.03.2006 EP 06075689

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.10.2012

73 Titular/es:
ALBEMARLE NETHERLANDS B.V. (100.0%)
BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10
3818 LH AMERSFOORT, NL

72 Inventor/es:
BREVOORD, EELKO;
JANBROERS, STEPHAN;
HARTE, MARK, HENDRIKUS y
MAS CABRE, FRANCISCO, RENÉ

74 Agente/Representante:
SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 389 006 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la descarboxilación de ácidos grasos.

Esta invención se refiere a la producción de cetonas a partir de ácidos carboxílicos. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para la producción de cetonas que tienen números de carbonos mayores que aproximadamente 20, poniendo en contacto ácidos grasos con un catalizador de hidrotalcita bajo condiciones eficaces para descarboxilar los ácidos grasos.

La atención comercial ha sido atraída recientemente hacia el uso de aceites vegetales y grasas animales como fuentes de productos hidrocarbonados útiles. La mayoría de las grasas y aceites naturales son mezclas complejas de triglicéridos individuales; estas especies químicas comprenden glicéridos en los que el glicerol está esterificado con tres ácidos grasos, la longitud de cadena de los cuales puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 22 átomos de carbono, pero está más comúnmente entre aproximadamente 16 y aproximadamente 18. El término "ácido graso" se emplea en la presente memoria para hacer referencia a ácidos carboxílicos que corresponden a los restos de ácido carboxílico de los triglicéridos reaccionantes. Los ácidos grasos naturales encontrados en las plantas y animales comprenden típicamente sólo números pares de átomos de carbono, debido a la manera en que son biosintetizados a partir de acetil CoA. Las bacterias, en contraste, poseen la capacidad de sintetizar ácidos grasos impares y de cadena ramificada. Por consiguiente, la grasa de los animales rumiantes puede contener proporciones significativas de ácidos grasos de cadena ramificada, debido a la acción de las bacterias en el rumen.

Históricamente, la reacción de los hidróxidos de metales alcalinos con triglicéridos (saponificación) se ha usado durante mucho tiempo para la fabricación de jabón y detergentes. Además, la transesterificación de triglicéridos para formar ésteres mono-alquílicos de las cadenas de los ácidos grasos es la reacción central en la producción de biodiésel, una alternativa al combustible diésel basado en petróleo empleada cada vez más. Aunque la química de hidrolización de los triglicéridos para liberar las cadenas de ácidos grasos constituyentes es generalmente conocida -siendo en efecto la reacción inversa a la biosíntesis enzimática de triglicéridos in vivo- el potencial para la conversión adicional de estos restos de ácido carboxílico no ha sido investigado ampliamente.

Una realización de la invención está dirigida a la derivación de cetonas útiles que tienen números de carbono mayores que aproximadamente 30 a partir de restos de ácido carboxílico por descarboxilación controlada. La descarboxilación de ácidos grasos en presencia de catalizadores homogéneos tales como tetracetato de plomo ha sido ampliamente propuesta en la bibliografía. La ruta heterogénea -que podría permitir la descarboxilación sin activación química de los ácidos grasos- no ha sido estudiada extensivamente, en comparación.

La solicitud de patente del Reino Unido N° 836.205 (Armour and Company) describe un método para descarboxilar catalíticamente ácidos grasos, que tienen entre 8 y 22 átomos de carbono, poniendo en contacto dichos ácidos con brucita que contiene al menos 5 por ciento en peso de sílice para formar tanto aldehídos como cetonas. Aunque se pueden formar estearona, palmitona y caprilona como productos de reacción, no constituyen más que 15 por ciento en peso de los productos totales, que están por otra parte dominados por metilcetonas altamente asimétricas que tienen de 13 a 18 átomos de carbono. Esta cita sugiere el uso de brucita como catalizador debido a su abundancia mineral natural, pero reconoce que no proporciona ninguna ventaja en términos de vida catalítica o eficacia de reacción en comparación con gránulos de óxido de magnesio.

La patente de EE.UU. N° 5.164.497 (King et al.) describe un procedimiento de dos etapas en el que i) un compuesto que contiene hidrógeno activo se pone en contacto con un sintón de dióxido de carbono bajo condiciones eficaces para producir un compuesto carboxilado, y ii) se pone en contacto dicho compuesto carboxilado con un catalizador de óxido metálico bajo condiciones eficaces para descarboxilar el compuesto carboxilado. El catalizador de óxido metálico para la etapa ii) puede comprender materiales arcillosos intercambiadores aniónicos tales como hidrotalcitas, y el procedimiento de dos etapas se puede usar para derivar cetonas (aunque no se describen longitudes de cadena de estas especies en este documento). Sin embargo, el compuesto de hidrógeno activo usado en la etapa i) es necesariamente un compuesto orgánico y preferiblemente un alcohol.

Parida et al. [Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 151 (2000) 185-192] describe el uso de hidrotalcita en la cetonización de ácido acético, en donde la actividad catalítica es optimizada controlando la relación Mg:Al de las hidrotalcitas. La enseñanza específica de este documento no se aplica a ácidos de cadena más larga ni, en particular, a ácidos de longitud de cadena y/o estructura comparable a los ácidos grasos. Además, Sels et al. [Catalysis Reviews, 43(4), 443-288 (2001)] cuestiona el valor y la aplicación futura de las enseñanzas de Parida et al.

Hay por lo tanto una necesidad en la técnica de proporcionar un procedimiento para la conversión eficaz de ácidos grasos en cetonas que tengan un número de carbonos mayor que 30.

Descripción de la invención

De acuerdo con una realización de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una cetona que tiene un número de carbonos entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40, que comprende poner en contacto ácidos grasos que contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 21 átomos de carbono con un

catalizador de hidrotalcita bajo condiciones eficaces para descarboxilar dichos ácidos. Se ha encontrado que el catalizador de hidrotalcita es muy resistente a la lixiviación de cationes por parte de ácidos grasos y agua bajo condiciones de descarboxilación.

5 Dichos ácidos grasos se pueden caracterizar por la fórmula general R—COOH, donde R constituye un residuo hidrocarbonado que tiene de aproximadamente 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 átomos de carbono. De acuerdo con una realización preferida de la invención, R constituye un hidrocarburo de baja olefinicidad, más preferiblemente un resto hidrocarbonado que tiene ≤ 2 dobles enlaces carbono-carbono.

10 Se ha encontrado que el procedimiento de la invención es altamente eficaz en la conversión de ácidos grasos en cetonas simétricas. Sin estar limitado por la teoría, la reacción que se produce sobre el catalizador constituye una dimerización en la que el dióxido de carbono y el agua son separados. La ecuación I a continuación ilustra este mecanismo propuesto para una única fuente de ácido graso:



[Ecuación I]

15 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la reacción de descarboxilación se caracteriza por conseguir un porcentaje de conversión de los ácidos carboxílicos a cetonas mayor que aproximadamente 70%, y más preferiblemente mayor que aproximadamente 85%.

20 Las condiciones de descarboxilación adecuadas para la realización de esta invención comprenden: una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 225°C y aproximadamente 500°C; una presión en el intervalo entre aproximadamente 1 kPa y 1 MPa, y una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 h⁻¹.

25 Además, es posible que dichos ácidos grasos sean puestos en contacto con el catalizador de hidrotalcita en presencia de un diluyente fluido inerte. Los diluyentes gaseosos a este respecto se pueden seleccionar del grupo que consiste en nitrógeno, metano, hidrógeno, monóxido de carbono o mezclas de los mismos, pero de los cuales el nitrógeno es el más preferido. Los diluyentes líquidos adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, anisol, heptano, octano, nonano, decano, éter dibutílico y mezclas de los mismos. Donde se emplea un diluyente, se prefiere que la relación molar de dicho diluyente a dicho ácido graso esté en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20.

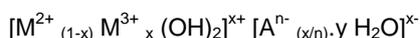
30 De acuerdo con una realización preferida de la invención, dichos ácidos grasos se ponen en contacto con el catalizador de hidrotalcita cuando están en fase gaseosa en presencia de un diluyente de gas nitrógeno, estando la relación molar de dicho diluyente a dicho ácido graso en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 15, y en donde dichas condiciones de descarboxilación comprenden: una presión de reacción en el intervalo de aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 500 kPa; una temperatura en el intervalo de aproximadamente 275°C a aproximadamente 450°C; y una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 h⁻¹.

35 De acuerdo con otra realización de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una cetona que tiene un número de carbonos entre aproximadamente 30 y aproximadamente 40, que comprende: a) hidrolizar un triglicérido que tiene restos de ácido carboxílico constituyentes que contienen de aproximadamente 16 a aproximadamente 21 átomos de carbono para formar glicerol y ácidos grasos que corresponden a dichos restos de ácido carboxílico; b) poner en contacto dichos ácidos grasos con un catalizador de hidrotalcita bajo condiciones eficaces para descarboxilar los ácidos carboxílicos.

40 De acuerdo con una realización preferida de la invención, dicha reacción de hidrólisis se produce en presencia de un catalizador ácido desplazante, un catalizador de ácido fuerte y agua suficiente para formar fases de agua y aceite. Preferiblemente, dicho catalizador ácido desplazante se selecciona del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Igualmente, se prefiere que el catalizador de ácido fuerte comprenda ácido sulfúrico.

45 Es muy preferido que dicha hidrólisis se produzca a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 180°C, en presencia de: un catalizador de ácido fuerte; y, un catalizador ácido desplazante seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico.

50 Las hidrotalcitas pertenecen a una clase de hidróxidos dobles en capas, que tienen una estructura que es capaz de recibir diversos aniones o moléculas en los espacios entre las capas respectivas. Se dice que exhiben una propiedad de intercambio aniónico. Según el Journal of the Chemical Society of Japan, 1995, N° 8, págs. 622 a 628, las hidrotalcitas se pueden representar por la fórmula general (de carga equilibrada):



en la que M^{2+} es un ión metálico divalente tal como Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} ; M^{3+} es un ión metálico trivalente tal como Al^{3+} , Fe^{3+} o Cr^{3+} ; A^{n-} es un anión n-valente tal como OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} o SO_4^{2-} ; y x es usualmente 0,1 a 0,33. Como tales, las hidrotalcitas tienen una estructura cristalina laminada que comprende capas principales bidimensionales -compuestas de octaedros regulares de hidróxido metálico que comparten bordes para formar láminas infinitas- que poseen una carga positiva, e intercapas que tienen cada una una carga negativa. De las posibles estructuras químicas para las partículas de hidrotalcita, las hidrotalcitas basadas en Mg-Al -que contienen capas de octaedros de hidróxido de magnesio y de aluminio- se han hecho prevaletientes debido a su estabilidad térmica y resistencia a la decoloración térmica.

Un método general para producir hidrotalcita comprende mezclar una disolución acuosa de una sal metálica que contiene los iones metálicos divalentes y trivalentes requeridos con una disolución acuosa de iones carbonato (a partir de los cuales se derivarán las intercapas aniónicas); la mezcla así obtenida se somete a una reacción de coprecipitación bajo condiciones controladas de temperatura, presión y pH. Para obtener partículas de hidrotalcita que tengan un diámetro superficial o grosor particulares, es necesario usar condiciones de reacción más específicas, tales como las empleadas en síntesis hidrotérmica y similares. Cavani, et al (Catalysis Today 11(2), 1991, 203), las solicitudes de patente internacional Nos. WO1993/03903 (Preston) y WO2004/056705 (Council of Scientific and Industrial Research), la solicitud de patente china N° CN 1600690 (Ying et al.) y la patente japonesa N° 2005060164 (Nittetsu Mining Company) describen métodos adicionales para la preparación de hidrotalcitas y el capeado bimetalico componente de las mismas usando una pluralidad de diferentes técnicas y/o fuentes de metales; sus descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la hidrotalcita se caracteriza por tener una relación Mg:Al en el intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4,0, más preferiblemente aproximadamente 3,7 a aproximadamente 3,9; y un espaciado intercapas en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4 angstroms. Además, es preferible que la porosidad del catalizador esté en el intervalo de aproximadamente 0,5 cm^3/g a aproximadamente 0,7 cm^3/g , más preferiblemente aproximadamente 0,7 a aproximadamente 0,8 cm^3/g , y la densidad del catalizador está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,6 g/cm^3 .

De acuerdo con una realización adicional de la invención, pueden estar soportados en la superficie de la hidrotalcita metales del Grupo VIII de la tabla periódica para proporcionar un componente metálico activo adicional. Dichos metales se proporcionan típicamente en su estado de óxido o sulfuro, y preferiblemente dichos metales se seleccionan del grupo que consiste en Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt y mezclas de los mismos. La inclusión de dicho componente adicional debe promover más que inhibir la ruta de descarboxilación y, donde sea aplicable, la ruta de "dimerización" mostrada en la Ecuación 1 anterior. Se prefiere que estos metales estén incluidos de tal modo que comprendan entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5% en peso (calculado como óxidos) en base al peso total de dichos metales y la hidrotalcita.

Los ácidos grasos que tienen entre aproximadamente 16 y aproximadamente 21 átomos de carbono son prevaletientes tanto en fuentes industriales como naturales. Se prevé que el procedimiento se pueda aplicar tanto a ácidos grasos saturados como insaturados, que a su vez pueden estar sustituidos o sin sustituir. Sin embargo, es preferible que los ácidos puestos en contacto con el catalizador de hidrotalcita comprendan más que aproximadamente 50%, más preferiblemente más que aproximadamente 75%, y lo más preferiblemente más que aproximadamente 90% de ácidos grasos saturados. Preferiblemente, los ácidos grasos saturados comprenden ácido palmítico, esteárico, araquídico, y mezclas de los mismos.

Cuando están presentes ácidos insaturados en la fuente (o "alimentación") de ácidos grasos, es preferible que tales ácidos sean monoinsaturados, tal como el ácido oleico. Preferiblemente, los ácidos grasos deben comprender menos que aproximadamente 10% en moles, más preferiblemente menos que aproximadamente 5% en moles, y lo más preferiblemente menos que aproximadamente 1% en moles de ácidos grasos poliinsaturados.

Los ácidos grasos pueden ser puestos en contacto con la hidrotalcita de Mg-Al en el estado líquido o de vapor o líquido supercrítico, o mezclas de los mismos. En este contexto, la reacción en fase de vapor pretende hacer referencia al estado de vapor general de los materiales de partida, y es el método preferido de realización de esta etapa de la invención.

La reacción de descarboxilación se puede realizar en presencia de al menos un diluyente gaseoso inerte. Los diluyentes gaseosos adecuados, que no deben impedir la preparación de las cetonas deseadas, incluyen nitrógeno, metano, hidrógeno y monóxido de carbono; de éstos, el nitrógeno y el hidrógeno son los más preferidos. En ciertas circunstancias, se ha demostrado que el nitrógeno y el hidrógeno son diluyentes útiles, bien en aumentar la selectividad de la reacción a los productos particulares deseados y/o bien en limitar la degradación del catalizador. Cuando se emplea un diluyente líquido, debe ser preferiblemente un buen disolvente para los materiales de partida, ser inerte bajo las condiciones de reacción, y ser fácilmente separable del producto de cetona. Si se va a realizar una separación por destilación, el diluyente puede ser un líquido que no forme una mezcla azeotrópica con la cetona, y el punto de ebullición del cual esté adecuadamente separado del de la cetona. A ese respecto, los diluyentes útiles incluyen benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, anisol, heptano, octano, nonano, decano, éter dibutílico y similares.

- El grado de dilución de los ácidos carboxílicos puede variar considerablemente, dependiendo de cualesquiera restricciones del procedimiento que restrinjan el uso del diluyente. Por ejemplo, el uso de grandes cantidades de diluyentes gaseosos puede ser desventajoso, debido al coste energético de bombear tales volúmenes y la dificultad aumentada en el aislamiento del producto de cetona. Por consiguiente, donde se usen diluyentes gaseosos, se prefiere que los ácidos carboxílicos constituyan entre aproximadamente 1 y aproximadamente 95 por ciento en moles de la alimentación del material de partida/vehículo, y más preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 por ciento en moles de la misma. Donde se usen diluyentes líquidos, se prefiere que el diluyente comprenda entre 1 y 90% en peso (en base al peso total del ácido carboxílico y diluyente) y más preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50% en peso del mismo.
- 5
- 10 Donde los ácidos son para contactar con la hidrotalcita de Mg-Al cuando estén en fase gaseosa, las materias primas se alimentan típicamente en un vaporizador, donde el ácido también será mezclado con cualquier diluyente gaseoso. Este diluyente actuará aquí para impulsar la evaporación del ácido graso. El ácido graso y/o diluyente se calientan preferiblemente antes de entrar en el vaporizador, y adicionalmente el flujo de salida de ácido graso y diluyente desde el vaporizador es preferiblemente calentado adicionalmente para impedir que se enfríe hasta una temperatura por debajo de la del vaporizador.
- 15
- La materia prima de ácido graso, junto con el diluyente cuando se usa, se pone en contacto con la hidrotalcita de Mg-Al en una llamada zona de reacción. Tal zona puede, por ejemplo, estar contenida dentro de un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluido, o un reactor de suspensión. Los procedimientos de descarboxilación también se pueden realizar en un equipo de reacción de acero inoxidable revestido con vidrio o de tipo similar. Es preferible que la zona de reacción pueda ser dotada de uno o más intercambiadores de calor internos y/o externos, a fin de controlar fluctuaciones de temperatura indebidas, e impedir cualesquiera posibles temperaturas de reacción "de escape".
- 20
- Las condiciones de la reacción de descarboxilación pueden oscilar de condiciones subatmosféricas o atmosféricas a superatmosféricas, es deseable ejecutar la etapa (ii) de reacción a una presión entre aproximadamente 10 kPa y aproximadamente 1 MPa, y preferiblemente entre aproximadamente 100 kPa y 500 kPa. La velocidad espacial horaria ponderal (WHSV), definida como el flujo de masa de ácido graso por hora por kilogramo de catalizador, está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 h⁻¹, más preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 h⁻¹.
- 25
- La temperatura de la etapa de descarboxilación se selecciona, de manera general, para que esté en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C, pero es preferiblemente de aproximadamente 225°C a aproximadamente 425°C, y más preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 400°C. A esta temperatura es posible que los ácidos grasos puedan sufrir craqueo o pirólisis; sin embargo estas reacciones no deseadas se minimizan mediante la elección de hidrotalcita como catalizador de descarboxilación (y la selección de las condiciones de procedimiento apropiadas, como sería evidente para una persona de experiencia habitual en la técnica).
- 30
- El tiempo de residencia será aquel periodo suficiente para producir los productos de compuestos descarboxilados, lo que es dependiente, entre otros, de la temperatura y presión de la reacción, el tipo de ácido carboxílico y la proporción de diluyentes en los materiales a ser puestos en contacto con la hidrotalcita. De manera general, el tiempo de reacción estará en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 horas, pero es preferiblemente de 1 a 10 horas.
- 35
- El producto de la descarboxilación se retira de la zona de reacción, preferiblemente como una corriente continua. Cualesquiera cetonas derivadas por descarboxilación pueden ser separadas de los subproductos (tales como especies oligoméricas o poliméricas y "fragmentos" de bajo peso molecular de las cadenas de ácidos grasos) por destilación. Por ejemplo, el producto de reacción en bruto puede ser sometido a una separación por destilación a presión atmosférica o reducida a través de una columna de destilación rellena.
- 40
- Las cetonas derivadas que tienen entre aproximadamente 31 y aproximadamente 41 átomos de carbono son sólidos a temperatura y presión ambientales. A fin de impedir el atascamiento del aparato en el que se realiza la descarboxilación, puede ser necesario calentar aquellos tubos por los que se retira el producto de la descarboxilación de la zona de reacción y cualquier recipiente en el que las cetonas vayan a ser recogidas.
- 45
- De acuerdo con una realización preferida de la invención, el reaccionante a ser descarboxilado se deriva hidrolizando un triglicérido que tiene restos de ácido carboxílico constituyentes que contienen de aproximadamente 16 a aproximadamente 21 átomos de carbono para formar glicerol y ácidos carboxílicos correspondientes a dichos restos de ácido carboxílico.
- 50
- Los triglicéridos reaccionantes son preferiblemente de origen biológico, y particularmente se derivan de grasas animales, de pescado y vegetales existentes en la naturaleza. Se sabe que los triglicéridos de aceites de pescado y animales contienen ácidos con longitudes de cadena que normalmente superan los 15 átomos de carbono, y contienen usualmente grandes cantidades de ácidos mono- y poli-insaturados. Igualmente, los triglicéridos de algunas especies de plantas contienen cantidades apreciables de ácidos de cadena más corta, que tienen 10, 12 o 14 átomos de carbono, que tienden a ser principalmente ácidos saturados. Una persona de experiencia habitual en la
- 55

técnica conocería por tanto los aceites animales, de pescado o vegetales apropiados para ser usados (solos o en combinación) para derivar los restos de ácido carboxílico requeridos por la presente invención.

5 A este respecto, las fuentes útiles (que se pueden usar solas o en combinación) incluyen aceite de coco, aceite de palma, aceite de semilla de palma, aceite de alazor, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de mostaza, aceite de girasol, grasa amarilla, grasa recuperada, manteca de cerdo, sebo comestible, sebo no comestible y mezclas de los mismos. De estas, la fuente más preferida es el aceite de colza.

10 La calidad de tales aceites y grasas como fuente de ácidos grasos está relacionada a menudo con la cantidad de ácido graso libre (FFA, por sus siglas en inglés) que está contenida dentro del aceite además de las moléculas de triglicéridos útiles. [Los ácidos grasos libres (FFA) pueden haberse escindido por sí mismos del triglicérido]. Sin embargo, también pueden estar presentes en tales aceites otras impurezas tales como metales traza, fosfatidas, carotenoides, aflotoxinas, biocidas e hidrocarburos policlorados. Por lo tanto, dependiendo de la calidad y preparación de los aceites animales y vegetales, puede ser necesario pretratarlos para retirar los ácidos grasos libres y estas impurezas.

15 El procedimiento de pretratamiento aplicado realmente dependerá, por supuesto, del tipo de aceite usado, pero comprenderá, de manera general, al menos un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en desgomado, desodorización (destilación a vacío), purificación por vapor, purificación cáustica, extracción con disolventes y blanqueo.

20 Cuando se mezclan triglicéridos y agua, la mezcla de reacción resultante es heterogénea, porque comprende fases de aceite y agua. Es imperativo para esta etapa de reacción que la cantidad de agua usada sea suficiente para dar como resultado la formación de las dos capas líquidas -estando la fase de aceite por encima de la fase acuosa del fondo- si la mezcla de reacción no fue sometida a agitación. Mientras tiene lugar la reacción de hidrólisis, los productos se repartirán entre las dos fases, conteniendo la fase del aceite los productos de ácidos carboxílicos y bajos niveles de impurezas de mono- y di-glicéridos, y conteniendo la fase del agua glicerol. Este reparto tiene un fuerte efecto sobre el equilibrio en las fases de agua y aceite, y contribuye a impulsar la reacción a su compleción.

25 Para aumentar adicionalmente la velocidad de la reacción de hidrólisis, los triglicéridos y el agua pueden ser mezclados bajo condiciones de alta temperatura ($\geq 250^{\circ}\text{C}$) y presión (4,82 MPa). Sin embargo, se necesitaría el uso de un equipo caro. Se describen condiciones de reacción preferidas en la patente de EE.UU. N° 4.218.386 (Proctor and Gamble) que se incorpora en la presente memoria por referencia. Esta cita describe el uso de un catalizador de ácido fuerte y un catalizador ácido desplazante para promover la reacción de hidrólisis. En este caso, la cantidad de agua empleada debe ser suficiente para causar la formación mencionada anteriormente de fases de aceite y agua. (Qué cantidad es esta es dependiente del triglicérido reaccionante y de catalizador ácido desplazante). Esta formación de fases es importante, debido a la función indicada anteriormente para la fase de agua, que da como resultado una reacción rápida y relativamente completa y la formación de glicerina en lugar de glicérido (p.ej., triacetina).

35 Preferiblemente, el catalizador ácido desplazante se selecciona del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Aunque una persona de experiencia habitual en esta técnica conocería varios catalizadores de ácido fuerte adecuados, se prefiere usar ácido sulfúrico en este papel.

El uso de estos catalizadores permite emplear temperaturas más bajas en la consecución de una velocidad útil de hidrólisis. Se prefiere que la reacción de hidrólisis catalizada se produzca a una temperatura entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 180°C , y más preferiblemente entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 150°C .

40 Sin estar limitado por la teoría, se cree que el agua tiene tres papeles en esta reacción de hidrólisis catalizada. En primer lugar, el agua puede actuar como promotor para el catalizador de ácido fuerte que impulsa la acidólisis de los triglicéridos; en segundo lugar, siempre que esté presente en una cantidad suficiente, sirve para proporcionar una fase acuosa que tiene la función de extraer glicérido soluble en agua y de este modo impulsar la reacción de solubilización del triglicérido hacia la compleción y, en tercer lugar, reacciona para hidrolizar el glicérido soluble en agua para producir glicerina y ácidos carboxílicos correspondientes a los restos de ácido carboxílico del reaccionante triglicérido, y liberar el ácido desplazante para que haga su función en la etapa de solubilización del triglicérido.

45 En las reacciones de hidrólisis descritas, se usa agua en una cantidad tal que el porcentaje en peso de agua en base al triglicérido reaccionante oscila de aproximadamente 5% a aproximadamente 100%. Sin embargo, es preferible que el agua comprenda más que aproximadamente 10% en peso de la mezcla de reacción.

50 Con respecto a la hidrólisis catalizada por ácido, la cantidad de agua añadida tiene que ser controlada para evitar un exceso de dilución de los catalizadores. Una persona de experiencia habitual en la técnica sería capaz de seleccionar las cantidades y concentraciones apropiadas de catalizador ácido desplazante, catalizador de ácido fuerte y alimentación (fuente de triglicérido) a ser añadidas a una cantidad dada de agua para causar la formación de las fases de aceite y agua requeridas.

55 Después de la reacción de hidrólisis, los ácidos carboxílicos -que tienen entre 16 y 21 átomos de carbono- se obtienen fácilmente de la capa de la fase oleosa, bien por destilación simple o bien por lavado con agua y destilación. Si

se requiere, el glicerol -y cualesquiera otros constituyentes relevantes- puede ser recuperado de la fase acuosa por neutralización seguida de destilación.

5 La etapa de hidrólisis de esta invención se puede llevar a cabo en uno cualquiera de varios patrones de contacto diferentes. Los procedimientos discontinuos, por ejemplo, pueden incluir procedimientos tanto de etapa única como multietapas, implicando estos últimos hacer reaccionar un primer lote de triglicérido en un recipiente hasta que la velocidad de hidrólisis se haga lenta, separar la fase de aceite de esto y reponer después los reaccionantes. Para el procesamiento discontinuo en general, un equipo adecuado consiste en un recipiente o frasco de reacción equipado con un agitador. Para el procesamiento continuo, un reactor adecuado puede comprender un tubo de suficiente longitud para proporcionar un contacto íntimo entre las fases de aceite y agua durante un tiempo de residencia satisfactorio. Unos sistemas de procesamiento continuo alternativos pueden implicar una serie de tanques reactores agitados, reactores de flujo en pistón o sistemas contracorriente. Tales sistemas continuos pueden incluir una pluralidad de ubicaciones en las que introducir los reaccionantes.

10 La reacción de descarboxilación de esta invención, junto con la etapa de hidrólisis, donde se utiliza, se puede realizar de un modo discontinuo o continuo, con un reciclado de los materiales de partida no consumidos si se requiere. En cada caso, es preferible emplear un medio adecuado para introducir y/o ajustar la cantidad y relaciones molares relativas de los materiales de partida.

15 Las cetonas derivadas en el procedimiento de esta invención -ya sean separadas por destilación del producto de descarboxilación o de otro modo- se pueden usar por sí mismas para una pluralidad de fines, o se pueden someter a un procesamiento adicional para derivar otros productos útiles. Las cetonas pueden encontrar uso como disolventes, aromatizantes y olores, por ejemplo, pero está creciendo el interés en el uso de cetonas en tratamiento médico [en enfermedad de Parkinson y diabetes en particular], en superficies biomiméticas [siguiendo la comprensión de que las cetonas son prevalecientes en la cera epicuticular de muchos angiospermas], y como producto alimenticio a granel [en la llamada dieta cetogénica].

20 De acuerdo con una realización preferida de la invención, las cetonas derivadas se someten a un procesamiento adicional que comprende al menos la hidrodesoxigenación de dichas cetonas.

25 El siguiente ejemplo ilustra adicionalmente la preparación y uso del sistema catalítico acorde con la invención.

EJEMPLO

30 Se usó una hidrotalcita que tenía una relación MgO/Al₂O₃ de 3,7 como catalizador de descarboxilación. El catalizador fue retenido en un tubo calentado eléctricamente que tenía un diámetro de 3,4 cm y una altura de 153 cm. La sección del lecho catalítico del tubo medía aproximadamente 850 ml, y se llenó con aproximadamente 500 g de la hidrotalcita. Esta sección estaba contenida dentro de dos secciones de cuentas de vidrio que tenían 15 cm y 30 cm de alto para las posiciones por debajo y por encima del lecho catalítico, respectivamente. Las cuentas tenían un diámetro entre 3 y 4 mm. Un primer termopar estaba retenido en la capa superior de las cuentas de vidrio, justo por encima del lecho catalítico. Tres termopares adicionales fueron divididos sobre el lecho catalítico.

35 El ácido usado como materia prima fue ácido esteárico, proporcionado bajo el nombre de producto Kortacid 1895, disponible en Akzo Nobel Chemicals GmbH. 96,9% en moles de dicho producto era ácido carboxílico C18 saturado, y el constituyente total de ácidos carboxílicos C16-C20 99,2% en moles.

40 Antes de la descarboxilación, el ácido graso fue retenido en estado fundido en un tanque de almacenamiento. Desde este tanque se bombeó el ácido graso hacia un vaporizador mientras era calentado al mismo tiempo. Dentro del vaporizador, el ácido graso se mezcló con un flujo precalentado de nitrógeno, que se usó como gas impulsor para la evaporación del ácido. La temperatura del vaporizador fue controlada de tal modo que hubo un flujo de brea de 5 a 15%, siendo la brea retirada con una bomba adecuada. La corriente de vapor, de la cual también se controló el flujo mediante la temperatura del vaporizador, fue transportada al lecho catalítico a través de un tubo calentado eléctricamente, la temperatura del cual se aproximaba a la del lecho catalítico. La alimentación de ácido graso vaporizado y diluyente de nitrógeno se introdujo después en la parte superior del tubo que retenía el catalizador.

45 En resumen, se emplearon las siguientes condiciones de procesamiento:

TABLA 1

<u>Condición</u>	
Temperatura del lecho catalítico (°C)	384
Flujo de alimentación (g/min)	4,0
Flujo de nitrógeno (NI/min)	3,2

Brea (% de alimentación)	15
Relación X *	10
WHSV (h ⁻¹)	0,47

* relación X: [(Nº de moles de nitrógeno / (Nº de moles de ácido graso))] en la corriente gaseosa que entra en el lecho catalítico.

5 El ácido graso se convirtió en cetona, agua y dióxido de carbono. Después del lecho catalítico, el producto se condensó parcialmente en un primer condensador; la parte líquida resultante se bombeó a un tanque de producto. La corriente de vapor restante (principalmente agua y extremos ligeros) se hizo pasar a través de un segundo condensador; la parte líquida se recogió en un tanque, el gas emitido se lavó de impurezas con agua y se purgó. [Como la cetona C35 es un sólido a temperatura y presión ambientales, el tanque de producto fue calentado para retenerla en estado líquido (y evitar el atascamiento del aparato)].

10

El producto se analizó usando tres técnicas:

- a) Titulación de ácidos grasos: El contenido de ácidos grasos sin reaccionar se analiza por titulación con NaOH. Para el análisis, se usó un peso molecular de 285 para el ácido esteárico a fin de calcular la cantidad en % en peso.
- 15 b) ¹H-NMR: Esto se usa para determinar: i) la relación de CH₂-C=O (cetonas):CH₃ (grupo terminal) para el rendimiento de cetona y ii) la relación de CH₂-C=O (ácido graso):CH₃ (grupo terminal) para determinar la conversión del ácido graso.
- c) HSPEC: Este análisis es una separación basada en el peso molecular, y se usa para determinar el contenido de los productos con un peso molecular de cetona C35.

20 La siguiente tabla ilustra los resultados de estos análisis:

TABLA 2

Análisis	Condición analizada	Resultado
Titulación	Ácido graso residual (% en peso)	7
HPSEC (todos los valores en % de área)	Ácido graso	3,6
	Cetona C35	86,9
	Oligómero y polímero	5,6
	Productos desconocidos de peso molecular entre cetona y ácido graso.	1,2
	Productos desconocidos con peso molecular más bajo que el ácido graso	2,7

A partir de lo que precede, es claro que la presente invención proporciona un procedimiento eficaz para la conversión de ácidos grasos en cetonas de cadena más larga, y en particular un procedimiento altamente eficaz para la conversión de ácidos grasos en cetonas simétricas.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de una cetona que tiene un número de carbonos entre 20 y 40, que comprende poner en contacto ácidos grasos que contienen de 10 a 21 átomos de carbono con un catalizador de hidrotalcita bajo condiciones eficaces para descarboxilar dichos ácidos.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 para la producción de una cetona que tiene un número de carbonos entre 20 y 40, que comprende:
- a) hidrolizar un triglicérido que tiene restos de ácidos carboxílicos constituyentes que contiene de 10 a 21 átomos de carbono para formar glicerol y ácidos grasos que corresponden a dichos restos de ácidos carboxílicos, y
 - b) poner en contacto dichos ácidos grasos con un catalizador de hidrotalcita bajo condiciones eficaces para descarboxilar los ácidos carboxílicos.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos ácidos grasos comprenden sustancialmente ácidos grasos saturados.
- 20 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha reacción de hidrólisis se produce en presencia de un catalizador ácido desplazante, un catalizador de ácido fuerte y suficiente agua para formar fases de agua y aceite.
- 25 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho catalizador ácido desplazante se selecciona del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico.
- 30 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el catalizador de ácido fuerte comprende ácido sulfúrico.
- 35 7. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha hidrólisis se produce a una temperatura en el intervalo de 50°C a 180°C.
- 40 8. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha reacción de descarboxilación se caracteriza por conseguir un porcentaje de conversión de los ácidos grasos a cetonas mayor que 85%.
- 45 9. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dichas condiciones de descarboxilación comprenden: una temperatura en el intervalo entre 300°C y 400°C; una presión en el intervalo entre 1 kPa y 500 kPa; y una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) de 0,1 a 10 h⁻¹.
- 50 10. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dichos ácidos grasos se ponen en contacto con el catalizador de hidrotalcita en presencia de un diluyente gaseoso inerte, estando la relación molar de dicho diluyente a dicho ácido graso en el intervalo de 1 a 20.
- 55 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho diluyente es un gas seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, metano, hidrógeno, monóxido de carbono o mezclas de los mismos.
12. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos ácidos grasos se ponen en contacto con el catalizador de hidrotalcita cuando están en fase gaseosa en presencia de un diluyente de gas nitrógeno, estando la relación molar de dicho diluyente a dicho ácido graso en el intervalo de 5 a 15, y en el que dichas condiciones de descarboxilación comprenden: una presión de reacción en el intervalo de 100 kPa a 500 kPa; una temperatura en el intervalo de 300°C a 400°C; y una velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) de 0,1 a 3 h⁻¹.
13. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrotalcita tiene una relación Mg:Al en el intervalo de 3,5 a 4,0 y un espaciado intercapa en el intervalo de 3 a 4 angstroms.
14. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrotalcita soporta en su superficie un componente metálico que comprende metales seleccionados del grupo que consiste en Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt y mezclas de los mismos, de tal modo que dicho componente metálico comprende entre 0,1 y 5% en peso (calculado como óxidos) en base al peso total del componente metálico y la hidrotalcita.