

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 962**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2012 E 12705314 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2665714**

54 Título: **Proceso para epoxidación de aceites vegetales**

30 Prioridad:

18.01.2011 FI 20115047

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.08.2016

73 Titular/es:

**RAISIO PLC (100.0%)
Raisonkaari 55
21200 Raisio, FI**

72 Inventor/es:

**LÄMSÄ, MERJA y
KOSONEN, KAISA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 580 962 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

Proceso para epoxidación de aceites vegetales

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo proceso para epoxidación de aceites vegetales.

10 Antecedentes

10 Tradicionalmente, muchos productos de la industria química han estado basados en aceites minerales. A medida que aumenta la demanda de productos basados en materias primas renovables, los aceites vegetales se han convertido en una materia prima importante en la industria química. Sin embargo, para varias aplicaciones, son necesarias muchas reacciones químicas y bioquímicas a fin de convertir los aceites vegetales brutos en productos
15 funcionales. La epoxidación se encuentra entre tales reacciones que han sido utilizadas ampliamente para modificación de aceites insaturados.

La producción industrial de compuestos orgánicos epoxidados requiere usualmente la presencia de peróxido de hidrógeno, ácidos percarboxílicos y ácidos fuertes y se lleva a cabo en un disolvente orgánico. El aceite más
20 extensamente epoxidado es aceite de soja, que se produce generalmente con ácido peroxifórmico o peroxiacético generados in situ a partir de peróxido de hidrógeno y el ácido alcanico apropiado, y a veces en presencia de un disolvente. Conforme a GB927048, el aceite de soja se epoxida por reacción del aceite con un agente epoxidante que es una mezcla de sacárido o polialcohol y peróxido de hidrógeno, en presencia de un activador ácido. En DE19.903.700, la epoxidación de aceite de colza requiere ácido fórmico, peróxido de hidrógeno y ácido fosfórico. El
25 peróxido de hidrógeno es necesario también en una catálisis bifásica con compuestos organometálicos para epoxidación de aceites vegetales (Jiang et al., J. Am. Oil Chem. Soc. 2010, 87, 83-91).

En altas concentraciones, el peróxido de hidrógeno es un oxidante agresivo y corroerá muchos materiales. El uso industrial de este material peligroso implica por tanto riesgos y no es aceptable ambientalmente. Los ácidos
30 percarboxílicos, que son también agentes oxidantes fuertes, así como los ácidos fuertes implicados en los procesos de epoxidación actuales tienen las mismas propiedades problemáticas del peróxido de hidrógeno, causando así preocupaciones de seguridad y problemas de corrosión.

US 6051725 da a conocer la epoxidación de aceite de ricino y un derivado insaturado del mismo llamado aceite Castung®. La epoxidación se realiza principalmente utilizando peróxido de hidrógeno, pero también pueden utilizarse como agentes oxidantes compuestos monopersulfato, tales como Oxone®, que es monoperoxisulfato de potasio. La patente enseña el uso de catalizadores de transferencia de fase tales como diperoxotungstosfato de metiltri-n-octilamonio y éteres corona para llevar a cabo la reacción de epoxidación. La purificación del producto final es, por tanto, complicada. El grado de epoxidación se mantiene también muy bajo. Preferiblemente se utilizan
40 disolventes orgánicos tales como tolueno, hexano e hidrocarburos clorados se utilizan.

Por consiguiente, existe necesidad de un proceso de epoxidación de aceites vegetales mejorado y ambientalmente aceptable en el cual se evite el uso de ácidos fuertes y peróxido de hidrógeno. El proceso debería ser también económicamente factible y proporcionar rendimientos satisfactorios, siendo además capaz de producir una
45 conversión suficientemente alta de los enlaces dobles carbono-carbono en grupos epóxidos.

Sumario de la invención

Se ha encontrado ahora que la epoxidación de aceites vegetales se realiza eficientemente con peroximonosulfato en una solución acuosa de pH controlado en presencia de una cetona, pero en ausencia de un catalizador de
50 transferencia de fase. Esta reacción es selectiva sin reacciones secundarias adversas y el grado de epoxidación (el porcentaje de enlaces doble epoxidados) puede controlarse. Además, el proceso puede realizarse muy favorablemente dado que el uso de compuestos químicos diferentes y disolventes orgánicos puede reducirse, o incluso evitarse por completo comparado con los métodos conocidos anteriormente.

55 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para epoxidación de aceite vegetal en el cual el aceite vegetal se hace reaccionar con peroximonosulfato en una solución acuosa de cetona de pH controlado sin el uso de un catalizador de transferencia de fase.

60 Otro objeto de la invención es un proceso para preparar un producto total o cuasi-totalmente epoxidado, de color claro y puro, utilizando como materia prima aceite vegetal, especialmente aceite de colza bruto.

Otros objetos, características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada que sigue. Debería entenderse, sin embargo, que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si
65 bien indican realizaciones preferidas de la invención, se dan únicamente para ilustración.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a un nuevo proceso para epoxidación de aceites vegetales. El proceso de epoxidación conforme a la presente invención se caracteriza porque un aceite vegetal se hace reaccionar con peroximonosulfato en una solución acuosa de pH controlado en presencia de una cetona pero en ausencia de un catalizador de transferencia de fase.

10 Cualquier aceite vegetal que tenga un contenido de ácidos grasos insaturados de al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, y muy preferiblemente al menos 90% puede utilizarse como material de partida en el proceso conforme a la invención. El número de yodo del aceite vegetal puede variar desde 75 a 200, preferiblemente desde 80 a 200. Los aceites vegetales, que pueden utilizarse como sustrato en la epoxidación incluyen por ejemplo aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de manzanilla (aceite de *Camelina sativa*, conocida también como lino falso, cúscuta de linaza o "gold-of-pleasure"), aceite de linaza (conocido también como aceite de semilla de lino), aceite de girasol rico en oleico, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de maíz y aceite de oliva. El aceite vegetal más preferido para uso en el proceso conforme a la invención es aceite de colza, preferiblemente aceite de colza bruto. Versiones brutas de los otros aceites vegetales adecuados son también aplicables como material de partida. Otros aceites vegetales preferidos para uso en el proceso de la presente invención son aceite de manzanilla y aceite de girasol rico en oleico. Pueden utilizarse también mezclas de aceites.

20 El aceite de colza es rico en ácidos grasos insaturados, tales como ácido oleico, ácido linoleico y ácido alfa-linolénico. El mismo está recomendado como aceite nutritivo sano debido a su perfil beneficioso de ácidos grasos. El aceite de colza tiene también muchos usos no alimentarios, por ejemplo en lubricantes industriales y biocombustibles. El aceite de colza bruto (no refinado) difiere del aceite de colza refinado con álcali, blanqueado y desodorizado en que contiene pequeñas cantidades de proteína u otros sólidos, fosfátidos, sabores y olores naturales indeseables, ácidos grasos libres, pigmentos, ceras y compuestos que contienen azufre.

30 El aceite de manzanilla puede procesarse utilizando tratamientos de refinado normales. El aceite de manzanilla es muy rico en ácidos grasos insaturados, siendo el contenido de ácidos grasos insaturados en el aceite aproximadamente 90%. El ácido linoleico y el ácido alfa-linolénico constituyen más del 50% de los ácidos grasos totales. Al contrario que la mayoría de los aceites vegetales, el aceite de manzanilla es más rico en ácido linoléico que en ácido linoleico. El aceite de manzanilla es una fuente excelente de ácidos grasos omega-3 esenciales. El aceite de manzanilla se utiliza en cosméticos y jabones, y tiene potencial como biocombustible.

35 El aceite de girasol rico en oleico tiene un contenido muy alto de ácidos grasos monoinsaturados que tienen un mínimo de 75%, preferiblemente de 80% de ácido oleico, y muy preferiblemente al menos 90% de ácido oleico. La investigación ha venido orientándose al desarrollo de variedades que pueden sobrepasar el 95% de contenido de ácido graso oleico. El aceite de girasol rico en oleico contiene aproximadamente 2-9% de ácido linoleico y cantidades muy pequeñas de ácido linoléico.

40 En la epoxidación del aceite vegetal, los enlaces dobles del aceite vegetal forman anillos epóxido con átomos de oxígeno. En la presente invención, se forma *in situ* un compuesto intermedio epoxidante (dioxirano) por reacción de una cetona con peroximonosulfato a un valor de pH adecuado, v.g., en condiciones tamponadas. Dicho compuesto intermedio se utiliza para transferencia de oxígeno a los enlaces dobles carbono-carbono, formándose un producto epoxidado y regenerándose la cetona inicial. Dependiendo de la cantidad de enlaces dobles epoxidados, se obtienen aceites vegetales epoxidados con diversos grados de epoxidación (es decir, la ratio de enlaces dobles carbono-carbono epoxidados después de la reacción al total de enlaces dobles carbono-carbono disponibles antes de la reacción). El grado de epoxidación puede controlarse finalmente por ajuste de las condiciones de reacción tales como temperatura, cantidad de reactivos y tiempo de reacción.

50 El grado de epoxidación deseado depende de la aplicación de uso del aceite epoxidado. Los aceites vegetales epoxidados se utilizan, v.g. como plastificantes y estabilizadores de PVC y son materiales valiosos en la ciencia de los polímeros con posibilidades de aplicación tales como cauchos, resinas y revestimientos. El grado de epoxidación influirá en las propiedades del polímero, tales como viscosidad y temperatura de fusión. El proceso conforme a la presente invención proporciona preferiblemente grados de epoxidación de 50 a 100%, más preferiblemente de 70 a 100%, todavía más preferiblemente de 80 a 100%, aún más preferiblemente de 90 a 100% y muy preferiblemente de 95 a 100%.

60 En el proceso conforme a la presente invención, se utiliza como agente oxidante peroximonosulfato. Un peroximonosulfato preferido es peroximonosulfato de potasio (KHSO_5). Dado que el peroximonosulfato de potasio es bastante inestable como tal, el mismo está presente preferiblemente como componente de una sal triple, estando constituida preferiblemente la sal triple por peroximonosulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio y sulfato de potasio. Una sal triple de este tipo está disponible comercialmente v.g. bajo los nombres comerciales Oxone® y Caroat®. Son aplicables también otros peroximonosulfatos tales como peroximonosulfato de sodio y

peroximonosulfato de amonio que pueden formarse *in situ*. El peroximonosulfato de potasio puede producirse también *in situ*.

5 La epoxidación de los aceites vegetales conforme a la presente invención requiere la presencia de una cetona. En presencia de una cetona, el peroximonosulfato genera *in situ* dioxiranos, que se sabe son especies de epoxidación potentes. La cetona es preferiblemente una cetona C₃-C₄. Entre las cetonas C₃-C₄, es decir CH₃COCH₃, CH₃CH₂COCH₃ y CH₃COCOCH₃, es muy preferida la acetona para los propósitos de la presente invención. La cantidad de acetona en la mixtura de reacción tiene un impacto directo en el grado de epoxidación.

10 La reacción se lleva a cabo en una solución acuosa de pH controlado, preferiblemente sin un disolvente orgánico. Las proporciones de los reactivos pueden variar, pero generalmente la ratio molar de peroximonosulfato a enlaces dobles carbono-carbono en el sustrato puede variar desde 0,50:1 a 2,0:1, y más preferiblemente la misma es al menos 0,60:1. La ratio molar de cetona a peroximonosulfato se selecciona preferiblemente de modo que esté comprendida entre 1,0:1 y 12:1, siendo más preferiblemente de 2,0:1 a 12:1, y muy preferiblemente de 2,0:1 a 5,0:1.

15 Sin ajuste del pH, el pH de la mixtura de reacción es demasiado ácido para que tenga lugar la reacción. A valores de pH más altos (pH > 9), el peroximonosulfato se descompone en solución, y a valores de pH más bajos su reactividad puede disminuir. Por consiguiente es importante controlar y ajustar el valor de pH de la mixtura de reacción e inhibir así las reacciones secundarias de apertura del anillo que afectan desfavorablemente a la estabilidad de los anillos oxirano. El pH de la mixtura de reacción se ajusta por tanto a pH 6-9, preferiblemente a pH 7-8. Materias primas adecuadas para tampones con objeto de ajustar el pH son por ejemplo carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, hidrogenofosfatos de metal alcalino, dihidrogenofosfatos de metal alcalino, y mixturas de los mismos. Tampones preferidos incluyen hidrogenofosfatos de metal alcalino, dihidrogeno-fosfatos de metal alcalino y mixturas de los mismos. Sin embargo, no es necesario el uso de tampón. El valor de pH puede mantenerse al nivel óptimo por adición de un agente neutralizante tal como un hidróxido de metal alcalino durante la reacción de un hidrogenocarbonato de metal alcalino preferiblemente ya antes o cuando comienza la reacción. Asimismo, puede utilizarse una combinación de estos dos tipos de agentes neutralizantes.

20 25 30 La reacción no requiere alta presión, sino que puede realizarse a presión normal (101 kPa). La reacción se realiza a una temperatura de 10 a 40°C, preferiblemente de 15 a menos de 30°C o a 30°C y muy preferiblemente desde 15 a 25°C. Se ha comprobado ahora que el grado de epoxidación obtenido depende acusadamente de la temperatura de reacción.

35 40 La presencia de un catalizador de transferencia de fase no es necesaria en el proceso conforme a la presente invención, es decir, el proceso está exento de catalizador de transferencia de fase. Además del aumento de costes, el uso de catalizadores de transferencia de fase conduce a pasos adicionales de purificación al final del proceso con objeto de separar el catalizador. Ejemplos de catalizadores típicos de transferencia de fase son éteres corona, sales cuaternarias de amonio o fosfonio, tales como cloruro de metil-trioctil-amonio o (diperxotungsto)fosfato de metil-tri-n-octil-amonio.

45 50 Adicionalmente, dado que el proceso conforme a la invención está preferiblemente exento de disolvente, se evitan también los costes y pasos de purificación causados por el uso de un disolvente orgánico. El proceso puede realizarse por tanto en ausencia de un disolvente orgánico, es decir, está exento de disolvente o sustancialmente exento de disolvente. "Sustancialmente exento de disolvente" o "sustancialmente sin un disolvente orgánico" significan que no se introduce activamente un disolvente orgánico en la mixtura de reacción para propósitos disolventes, pero puede estar presente en cantidades menores como impureza, v.g. en una proporción de 2% en peso como máximo de disolvente de la mixtura de reacción. Sin embargo, la cetona C₃-C₄ que funciona como un precursor del reactivo de epoxidación y no como disolvente en el proceso conforme a la invención se excluye en esta descripción de la definición de disolvente orgánico. Ejemplos típicos de disolventes orgánicos como se entienden en la presente invención son tolueno, hexano, hidrocarburos clorados tales como diclorometano y triclorometano, alcoholes tales como metanol y etanol, y acetonitrilo. Así, esta clase de disolventes orgánicos no se utilizan preferiblemente en la presente invención.

55 El tiempo de reacción en el proceso conforme a la invención depende del grado deseado de epoxidación del producto final, y puede variar por ejemplo entre 2 y 8 horas, dependiendo de la escala de producción y del equipo utilizado. Un tiempo de reacción preferido es aproximadamente 6 horas.

60 La conversión en epóxidos puede monitorizarse por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier, espectrometría NMR y un método de titulación (contenido de oxígeno de oxirano).

La agitación de la mixtura de reacción es muy importante para el resultado apropiado de la reacción. La finalidad de la agitación en la presente invención es maximizar el área de reacción de los componentes por dispersión de las gotitas de grasa del aceite vegetal tan eficazmente como sea posible entre la solución acuosa de cetona. En escala

de laboratorio, esto se consigue por agitación mecánica enérgica. Para que tenga lugar la reacción, v.g. es relevante una mezcladura convencional eficiente de la mixtura de reacción.

5 Se ha encontrado también que es ventajoso añadir el peroximonosulfato continuamente o en varias porciones (típicamente al menos 10, más típicamente al menos 50 y muy típicamente al menos 100 adiciones) durante el proceso. En la práctica, el aceite vegetal (el sustrato a epoxidar) y la cetona se mezclan uno con otro y el pH se ajusta con una cantidad suficiente de tampón y/o álcali para inhibir las reacciones secundarias de apertura de anillo durante la epoxidación. El peroximonosulfato se añade luego lentamente a una mixtura agitada a la temperatura ambiente. La reacción puede continuar todavía después del final de la adición del agente oxidante. Las fases se 10 dejan sedimentar después de ello, separándose por último la capa superior. La capa superior que contiene principalmente (v.g. más de 90% en peso) el producto epoxidado se lava después, preferiblemente con agua, secándose finalmente. En caso necesario, antes del secado se separan cualesquiera residuos sólidos por ejemplo por filtración, centrifugación o decantación. El secado puede realizarse por cualquier técnica conocida tal como por destilación, o evaporación, v.g. por aplicación de vacío. Preferiblemente no hay necesidad alguna de extracciones de 15 disolvente de la fase de aceite para refinar el producto epoxidado.

Con el proceso conforme a la invención es posible obtener productos cuasi-totalmente epoxidados (grado de epoxidación de 97-99,9%) o incluso totalmente epoxidados, puros y de color claro, utilizando aceites vegetales, especialmente aceite de colza bruto, como materia prima. Aun cuando se utilice v.g. aceite de colza bruto, 20 peroximonosulfato, acetona y el agua son capaces de purificar el aceite vegetal epoxidado durante el proceso para obtener un producto puro y de aspecto agradable.

Muy preferiblemente, el proceso conforme a la invención se realiza en una mixtura de reacción constituida por los componentes siguientes: aceite vegetal, agua, uno o más agentes reguladores del pH, una cetona, y una 25 composición que contiene o produce peroximonosulfato. La recuperación no precisa productos típicos adicionales, utilizándose preferiblemente solo agua. La utilización de tan pocos compuestos en la reacción de epoxidación y en la recuperación del aceite vegetal epoxidado hace que el proceso sea muy simple como un todo y fácil de realizar en escala industrial.

30 La selectividad y los buenos rendimientos del proceso conforme a la invención se deben a los reactivos específicos seleccionados y preferiblemente también a las condiciones de reacción del proceso. Se obtienen buenos rendimientos dado que pueden evitarse pasos de proceso y/o de purificación innecesarios. La ausencia de un catalizador de transferencia de fase y preferiblemente también la ausencia de un disolvente orgánico como se definen en esta memoria hace fácil la separación del producto. Se evitan las reacciones secundarias indeseables. El 35 proceso de epoxidación conforme a la invención es extremadamente limpio y no produce prácticamente sub-producto alguno. Los reactivos son baratos, están disponibles comercialmente y son ambientalmente benignos. La manipulación peligrosa de ácidos, peróxido de hidrógeno y ácidos fuertes se evita satisfactoriamente en el presente proceso de epoxidación. Se evita también satisfactoriamente el uso engorroso de catalizadores de transferencia de fase. El proceso conforme a la presente invención es por tanto eficaz en costes, técnicamente sencillo, fácil de 40 realizar industrialmente, es capaz de producir aceites vegetales epoxidados con altas conversiones de los enlaces dobles carbono-carbono en grupos epoxi, y pueden obtenerse rendimientos excelentes de aceite vegetal epoxidado.

Ejemplo 1

45 20 g de aceite de colza bruto y 10,4 g de NaHCO_3 se suspendieron en 14,4 g de metiletilcetona con agitación enérgica en un matraz de 1 L con 3 bocas. El matraz estaba equipado con agitador mecánico, condensador y embudo de adición que contenía una solución acuosa de peroximonosulfato (30,4 g de $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ en 350 mL de agua). Se continuó la agitación enérgica a la temperatura ambiente y se añadió gota a gota solución de peroximonosulfato durante el transcurso de 3,5 horas. Se separó la capa orgánica superior, se lavó con agua y se 50 secó sobre Na_2SO_4 anhidro. Finalmente se separó por destilación la metiletilcetona a 65°C y 70 mmHg durante 20 minutos. El contenido de oxígeno de oxirano (AOCS Cd9-57) era 3,6% (54% del teórico). El espectro ^1H NMR del producto revelaba que había tenido lugar 53% de conversión de los enlaces dobles carbono-carbono en grupos epóxido, sin reacción secundaria alguna. El aceite de colza epoxidado obtenido era puro y de color claro.

55 Ejemplo 2

20 g de aceite de manzanilla refinado y 69,1 g de acetona se cargaron en un matraz de 1 L con 3 bocas que contenía solución tampón de fosfato (16,7 g de KH_2PO_4 y 83,1 g de K_2HPO_4 en 600 mL de agua). El matraz estaba 60 equipado con agitador mecánico, condensador y embudo de adición que contenía una solución acuosa de peroximonosulfato (73,2 g de $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ en 320 mL de agua). La mixtura se agitó enérgicamente a la temperatura ambiente. Se continuó la agitación enérgica y se añadió gota a gota solución de peroximonosulfato durante el transcurso de 2 horas. Se continuó la agitación durante 3 horas más. Se separó la capa superior, se lavó con agua y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. El contenido de oxígeno de oxirano (AOCS Cd9-57) era 7,7% (89% del teórico). El espectro ^1H NMR del producto reveló que había tenido lugar 90% de conversión de los enlaces dobles

carbono-carbono en grupos epóxido, sin reacción secundaria alguna. El aceite de manzanilla epoxidado obtenido era puro y de color claro.

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, se siguió el procedimiento del Ejemplo 2. Por tanto, las ratios molares de peroximonosulfato a enlaces dobles carbono-carbono y acetona a peroximonosulfato eran las mismas que en el Ejemplo 2. Como sustrato se utilizó aceite de girasol rico en oleico, en lugar de aceite de manzanilla, y la mixtura de reacción se agitó a 35°C en lugar de a 22°C. Se cargaron 20 g de aceite de girasol refinado rico en oleico y 38,4 g de acetona en un
10 matraz de 1 L con 3 bocas que contenía solución tampón de fosfato (16,7 g de KH_2PO_4 y 83,1 g de K_2HPO_4 en 600 mL de agua). El matraz estaba equipado con agitador mecánico, condensador y embudo de adición que contenía una solución acuosa de peroximonosulfato (40,6 g de $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ en 180 mL de agua). La mixtura se agitó enérgicamente a 35°C. Se continuó agitando enérgicamente y se añadió gota a gota la solución de peroximonosulfato durante el transcurso de 2 horas. Se continuó agitando durante 3 horas más. Se separó la capa superior, se lavó con agua caliente (50°C) y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. La conversión fue 74% de la teórica (el contenido de oxígeno de oxirano era 3,7%). El espectro ^1H NMR del producto confirmó que había tenido lugar 73% de conversión de los enlaces dobles carbono-carbono en grupos epóxido, sin reacción secundaria alguna. El aceite de girasol rico en oleico epoxidado obtenido era puro y de color claro.

Ejemplo 4

20 Se realizaron dos reacciones similares, pero a temperaturas diferentes (a 5°C y a 22°C). En ambas reacciones, se cargaron 20 g de aceite de colza bruto y 38,9 g de acetona en un matraz de 1 L con 3 bocas que contenía una solución tampón de fosfato (78 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 8,6 g de NaOH en 450 mL de agua). El matraz estaba
25 equipado con agitador mecánico, condensador y embudo de adición. El contenido del matraz se mantuvo a 5°C con un baño de hielo. Se añadió gota a gota una solución acuosa refrigerada (4°C) de peroximonosulfato (41,1 g de $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ en 90 mL de agua) a la mixtura de reacción agitada enérgicamente durante el transcurso de 1,5 horas, y se continuó la agitación durante 4 horas más a 5°C. La otra reacción se realizó a la temperatura ambiente con todos los reactivos a temperatura ambiente. Se separaron las capas, se lavó la capa superior con
30 agua y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. Se midieron los contenidos de oxígeno de oxirano (AOCS Cd9-57). Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de una comparación entre el proceso a dos temperaturas diferentes

Temperatura (°C)	Contenido de oxígeno de oxirano %	% del teórico
5	1,9	29
22	5,7	86

35 Como puede verse por los resultados, una temperatura de reacción próxima a 0°C no conduce a un grado de epoxidación aceptable. Sin embargo, a la temperatura ambiente la reacción procede de modo satisfactorio.

Ejemplo 5

40 Se añadieron a un matraz de 1 L con 3 bocas 40 g de aceite de colza bruto, 200 mL de agua y 103,6 g de acetona, y la mixtura se agitó enérgicamente a la temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución acuosa de peroximonosulfato (54,8 g de $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ en 240 mL de agua) durante el transcurso de 4 horas, continuándose la agitación durante 2 horas más. Para ajustar el pH a 7, se añadió gota a gota una solución 2 M de KOH a la mixtura agitada, y se continuó la adición durante el tiempo de reacción. Se separó la capa superior, se lavó
45 y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. El contenido de oxígeno de oxirano (AOCS Cd9-57) era 5,3% (97% del teórico). El aceite de colza epoxidado obtenido era puro y de color claro.

Ejemplo 6

50 En este ejemplo se siguió el procedimiento del Ejemplo 2. Por tanto, las ratios molares de peroximonosulfato a enlaces dobles carbono-carbono y acetona a peroximonosulfato eran las mismas que en el Ejemplo 2. Como sustrato se utilizó aceite de colza en lugar de aceite de manzanilla. Se cargaron 20 g de aceite de colza bruto y 51,7 g de acetona en un matraz de 1 L con 3 bocas que contenía solución tampón de fosfato (16,7 g de KH_2PO_4 y 83,1 g de K_2HPO_4 en 600 mL de agua). El matraz estaba equipado con agitador mecánico, condensador y embudo de
55 adición que contenía una solución acuosa de peroximonosulfato (54,7 g de $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ en 250 mL de agua). La mixtura se agitó enérgicamente a la temperatura ambiente. Se continuó agitando enérgicamente y se añadió gota a gota solución de peroximonosulfato a lo largo del transcurso de 2 horas. Se continuó la agitación durante 4 horas más a la temperatura ambiente. La capa superior se separó, se lavó con agua y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. El contenido de oxígeno de oxirano (AOCS Cd9-57) era 6,6% (99% del teórico). El aceite de colza
60 epoxidado obtenido era puro y de color claro.

Este ejemplo en comparación con los Ejemplos 2 y 3 muestra que el presente proceso es especialmente adecuado para la producción de aceite de colza epoxidado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para epoxidación de aceite vegetal en el cual el aceite vegetal se hace reaccionar con peroximonosulfato en una mixtura de reacción que comprende una solución acuosa de cetona de pH controlado, en donde la mixtura de reacción tiene un valor de pH de 6 a 9 y tiene una temperatura de 10 a 40°C, **caracterizado por que** la mixtura de reacción está exenta de un catalizador de transferencia de fase.
- 10 2. El proceso conforme a la reivindicación 1, en el cual el peroximonosulfato se selecciona del grupo constituido por peroximonosulfato de potasio, peroximonosulfato de sodio y peroximonosulfato de amonio.
3. El proceso conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el cual la cetona es una cetona C₃-C₄, preferiblemente acetona.
- 15 4. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se selecciona un aceite vegetal del grupo constituido por aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de manzanilla, aceite de linaza, aceite de girasol rico en oleico, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de maíz y aceite de oliva, preferiblemente aceite de colza.
- 20 5. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la mixtura de reacción tiene un valor de pH de 7 a 8.
6. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la reacción de epoxidación se lleva tan lejos que se epoxidan 50 a 100% de los enlaces dobles del aceite vegetal.
- 25 7. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la ratio molar de peroximonosulfato a enlaces dobles carbono-carbono en el aceite vegetal es de 0,50:1 a 2,0:1.
8. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la ratio molar de cetona a peroximonosulfato es de 1,0:1 a 12:1.
- 30 9. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual la temperatura de la mixtura de reacción es de 15 a 25°C.
10. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el tiempo de reacción es de 2 a 8 horas.
- 35 11. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual la mixtura de reacción no comprende sustancialmente disolvente orgánico alguno.
- 40 12. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el aceite vegetal epoxidado se recupera de la mixtura de reacción utilizando al menos los pasos siguientes:
- 45 - separación de la fase de aceite que comprende aceite vegetal epoxidado,
 - lavado de la fase de aceite con agua,
 - separación opcional de cualesquiera residuos sólidos de la fase de aceite,
 - separación de cualesquiera residuos de cetona y/o agua de la fase en aceite, para obtener el aceite vegetal epoxidado.
- 50 13. El proceso conforme a la reivindicación 12, en el cual la fase de aceite está sustancialmente exenta de disolvente.
14. El proceso conforme a la reivindicación 12 ó 13, en el cual el paso de recuperación no incluye extracción con disolvente del aceite vegetal epoxidado de la fase de aceite.