

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 132**

51 Int. Cl.:

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 51/16 (2006.01)

C07C 51/353 (2006.01)

C07C 51/245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.12.2010 PCT/EP2010/070843**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11080296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2010 E 10803252 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2519489**

54 Título: **Procedimiento continuo de escisión oxidativa de aceites vegetales**

30 Prioridad:

30.12.2009 IT MI20092360

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

22.03.2017

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**BIESER, ARNO;
BORSOTTI, GIAMPIETRO;
DIGIOIA, FRANCESCA;
FERRARI, ADRIANO y
PIROCCO, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 606 132 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 continuo de escisión oxidativa de aceites vegetales.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la escisión oxidativa de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados para obtener ácidos carboxílicos saturados, que comprende las etapas siguientes:

10 a) suministrar a un primer reactor por lo menos un aceite vegetal, un compuesto oxidante y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación del doble enlace olefínico para obtener un compuesto intermedio que contiene dioles vecinales, y

15 b) suministrar a un segundo reactor dicho compuesto intermedio, un compuesto que contiene oxígeno y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales a grupos carboxílicos, para obtener ácidos saturados monocarboxílicos (i) y triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii);

20 c) separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los triglicéridos que presentan más de una función ácido (ii);

d) hidrolizar en un tercer reactor los triglicéridos con más de una función ácido (ii) para obtener glicerol y ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido,

25 teniendo lugar las operaciones de suministro de reactivos y retirada de productos simultáneamente durante todo el procedimiento, y permaneciendo las condiciones de procedimiento sustancialmente invariables en cada etapa del procedimiento.

30 En la bibliografía se conocen procedimientos para la escisión oxidativa de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados.

Por ejemplo, la solicitud de patente WO2008/138892 describe un procedimiento por lotes para la escisión oxidativa de aceites vegetales, caracterizado por que las reacciones de oxidación se llevan a cabo sobre aceites no modificados, sin la adición de disolventes orgánicos y en presencia de cantidades limitadas de agua (agua:diol < 1:1).

35 El documento US nº 4.606.863 describe un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos que comprende someter un producto de reacción de oxidación, producido mediante la reacción de peróxido con un compuesto insaturado, a una reacción de oxidación por oxígeno o un gas que contiene oxígeno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal pesado junto con un compuesto de bromo y/o cloro.

40 El documento WO 2007/039481 da a conocer un procedimiento de escisión oxidativa en dos etapas para la producción de ácidos carboxílicos y sus derivados, caracterizado por la ausencia de disolvente orgánico y por una relación de agua/diol en la etapa b) menor de 1:1.

45 El documento WO 94/10122 da a conocer un procedimiento que comprende una reacción de oxidación de ácidos grasos insaturados o sus correspondientes derivados para obtener un diol como producto intermedio, y una reacción de oxidación de dicho diol con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, catalizada por un compuesto de cobalto. El producto intermedio no necesita ningún tratamiento de purificación antes de añadir agua, catalizador y agente oxidante a fin de llevar a cabo la segunda reacción de oxidación. El agua se añade con el fin de obtener una relación de pesos de agua/diol comprendida entre 5:1 y 1:1.

50 Las reacciones de oxidación descritas son significativamente exotérmicas y requieren un control constante, junto con la eliminación adecuada del calor generado a fin de evitar un aumento excesivo de la temperatura.

55 En particular, la fase de oxidación de los átomos de carbono insaturados para formar dioles vecinales está sujeta a un riesgo de descomposición explosiva del peróxido utilizado como agente oxidante, dado que el peróxido es muy inestable en condiciones de temperatura elevada.

60 Por otra parte, otro límite del procedimiento en su conjunto está relacionado con la acumulación accidental de agente oxidante, que puede causar una aceleración repentina de la reacción, con el consiguiente aumento descontrolado de la temperatura. Dicha acumulación puede depender de una velocidad de reacción baja o de la dificultad de mezclar los agentes de oxidación con los reactivos.

65 En la etapa de escisión oxidativa de los dioles vecinales, por ejemplo, surgen importantes dificultades en el mezclado, dado que, en las condiciones utilizadas, los reactivos forman una fase líquida que se caracteriza por una viscosidad elevada, mientras que el agente oxidante se encuentra en fase gaseosa.

Además, el mecanismo de la reacción de escisión oxidativa de los dioles vecinales con oxígeno ha demostrado ser de tipo radicalario. Este tipo de reacción presenta un tiempo de inducción, en el que debe alcanzarse la concentración adecuada de radicales antes de iniciarse la reacción; tras este período, la reacción empieza a propagarse exponencialmente y sin control, con la formación de subproductos con diferentes longitudes de cadena debido a la falta de selectividad.

Para superar los inconvenientes mencionados anteriormente, se ha desarrollado el presente procedimiento continuo para la producción de ácidos carboxílicos a partir de aceites vegetales. En dicho procedimiento, cada una de las reacciones de oxidación se lleva a cabo de forma continua y no en un procedimiento por lotes.

El término "continuo" se refiere a un procedimiento en el que las operaciones llevadas a cabo para suministrar los reactivos y para extraer los productos tienen lugar simultáneamente durante todo el procedimiento y en el que, en todas las etapas, las condiciones del procedimiento (es decir, temperatura, presión, caudal, etc.) permanecen sustancialmente invariables.

El procedimiento continuo según la presente invención se puede controlar de forma más efectiva que los procedimientos conocidos, por lo que es posible suministrar concentraciones elevadas de agente oxidante en condiciones seguras durante la etapa a) del procedimiento.

Además, el procedimiento continuo según la presente invención resuelve las dificultades de mezclado del agente oxidante durante la reacción de escisión oxidativa de los dioles, derivadas de la elevada viscosidad de la mezcla de reacción. De hecho, en dicho procedimiento, durante toda la etapa b), la mezcla de reacción contiene un alto porcentaje de productos de reacción que, como son más fluidos que los reactivos, contribuyen a disminuir significativamente la viscosidad del sistema.

En el procedimiento continuo según la presente invención, también es posible mantener la concentración de radicales durante la etapa b) constante y baja, lo que limita la formación de subproductos y hace aumentar el rendimiento de la reacción.

A continuación se describe el procedimiento según la presente invención con mayor detalle haciendo referencia a las figuras 1-2, en las que:

- La figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento según la presente invención; y
- La figura 2 es un diagrama de la planta en la que se lleva a cabo el procedimiento.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la escisión oxidativa de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados a fin de obtener ácidos carboxílicos saturados, que comprende las siguientes etapas:

- suministrar a un primer reactor continuo (1), por lo menos, un aceite vegetal y un compuesto oxidante en presencia de un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación del doble enlace olefínico para obtener un compuesto intermedio que contiene dioles vecinales; y
- suministrar a un segundo reactor continuo (2) dicho compuesto intermedio, oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno, y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de dichos dioles a grupos carboxílicos, para obtener ácidos saturados monocarboxílicos (i) y triglicéridos que contienen ácidos monocarboxílicos saturados con más de una función ácido (ii);
- transferir el producto de la etapa b) a un aparato (3) adecuado para separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los triglicéridos que tienen más de una función ácido (ii);
- hidrolizar en un tercer reactor (4) dichos triglicéridos (ii) para obtener glicerol y ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido.

El material de partida para el procedimiento según la presente invención es un aceite vegetal, o una mezcla de aceites vegetales, que contiene triglicéridos de ácidos grasos insaturados. Estos aceites vegetales se refieren a productos prensados no modificados o a un aceite que ha sido sometido a modificaciones químicas o quimicofísicas, tales como tratamientos de depuración u operaciones enzimáticas de enriquecimiento. Entre los ejemplos de aceites vegetales se incluyen: aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatrofa, aceite de cufea, aceites de brasicáceas, tal como *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), *Lesquerella*, y otros aceites con un alto contenido de ácido monoinsaturado. Resulta particularmente ventajoso el uso de aceite de girasol y de aceites de brasicáceas. Resulta aún más ventajoso el uso de aceite de girasol con un alto contenido de ácido oleico y de aceites de brasicáceas con un alto contenido de ácido erúico.

Los triglicéridos pueden contener ácidos carboxílicos tanto monoinsaturados como poliinsaturados. Entre los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados se incluyen: ácido 9-tetradecenoico (ácido miristoleico), ácido 9-hexadecenoico (ácido palmitoleico), ácido 9-octadecenoico (ácido oleico), ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico (ácido ricinoleico), ácido 9-eicosenoico (ácido gadoleico), ácido 13-docosenoico (ácido erúxico), ácido 15-tetracosenoico (ácido nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (ácido linoleico) y ácido 9,12,15-octadecatrienoico (ácido linolénico).

Son particularmente preferidos los ácidos carboxílicos monoinsaturados. En el procedimiento según la presente invención, resulta particularmente ventajoso utilizar ácido oleico y ácido erúxico. En estos casos, como ácido monocarboxílico saturado se obtiene ácido pelargónico con rendimientos elevados.

En el procedimiento según la presente invención, los reactores 1 y 2 utilizados para llevar a cabo las etapas a) y b) son reactores continuos preferentemente conectados entre sí mediante una bomba de engranajes. La utilización de estos reactores continuos permite una reducción de los volúmenes de reacción, lo que facilita el intercambio de calor.

En una forma de realización preferida del procedimiento, los reactores 1 y 2 son de tipo CSTR (reactor continuo de tanque agitado). Ventajosamente, cada uno de los CSTR 1 y 2 puede sustituirse por diversos reactores del mismo tipo dispuestos en serie, lo que determina un aumento de la relación superficie/volumen (y facilita aún más, en consecuencia, el intercambio de calor durante la reacción) y la reducción del volumen de reacción total.

En la etapa b) se utilizan ventajosamente reactores continuos de tipo gas/líquido. Preferentemente, se utilizan reactores de bucle de chorro (bucle CSTR), que facilitan el contacto entre el agente oxidante en fase gaseosa y la mezcla de reacción en fase líquida.

Las dos etapas a) y b) se llevan a cabo preferentemente sin la adición de disolventes orgánicos. El producto intermedio obtenido como salida del reactor (1) se suministra de forma continua, preferentemente mediante una bomba de engranajes, al reactor (2), donde se deja reaccionar con oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno sin necesidad de llevar a cabo ningún tratamiento previo de purificación.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, al final de la etapa a) no se elimina el catalizador.

En una forma de realización preferida del procedimiento, la etapa b) se lleva a cabo sin adición de agua, exceptuando el agua en la que está disuelto el catalizador. Ventajosamente, durante toda dicha etapa b), la relación de pesos fase acuosa/fase orgánica se mantiene por debajo de 1:3.

La sustancia oxidante utilizada para llevar a cabo la etapa a) del procedimiento según la presente invención se selecciona preferentemente entre tetróxido de osmio, permanganatos, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo y ácidos percarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido perfórmico, ácido peracético o ácido perbenzoico. Más preferentemente, dicha sustancia oxidante es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en una concentración comprendida entre el 30% y el 80% (p/p), preferentemente entre el 40% y el 70%, y aún más preferentemente entre el 49% y el 65%.

En el procedimiento continuo según la presente invención, es posible utilizar soluciones de peróxido de hidrógeno incluso en concentraciones muy altas. De hecho, la naturaleza continua del procedimiento permite que la concentración de peróxido se mantenga constante durante la reacción, lo que evita los peligrosos fenómenos de acumulación del mismo que, en cambio, pueden darse durante las reacciones por lotes. Sorprendentemente, el presente solicitante ha descubierto que la concentración de H_2O_2 durante el procedimiento continuo según la presente invención es incluso menor que la observada durante un procedimiento por lotes llevado a cabo con una concentración inicial menor de peróxido de hidrógeno.

La utilización de soluciones de peróxido de hidrógeno a concentraciones elevadas tiene la ventaja de que se introducen menores cantidades de agua de dilución en la mezcla de reacción.

El diol resultante de la etapa a) y que sale del reactor 1 se suministra al reactor 2, donde se hace reaccionar, en la etapa b), con oxígeno o con un compuesto que contiene oxígeno. Resulta particularmente ventajoso utilizar aire. También se puede utilizar aire enriquecido en oxígeno.

El catalizador de la etapa a) pertenece al grupo de los elementos de transición. Ventajosamente, se utilizan Fe, Mn, Mo, Nb, Os, Re, Ti, V, W, Zr y sus ácidos, sales alcalinas y complejos como catalizadores en fase homogénea o heterogénea, opcionalmente en una forma soportada o nanoestructurada. Resulta particularmente preferida la utilización de ácido tungstíco o ácido fosfotungstíco. Dicho catalizador está presente en cantidades comprendidas entre el 0,03% y el 3% en moles, preferentemente entre el 0,05% y el 1,8% en moles, y aún más preferentemente entre el 0,06% y el 1,5% en moles con respecto a los moles totales de insaturaciones. En una forma de realización preferida del procedimiento, el catalizador se puede suministrar en forma de solución en un disolvente no orgánico.

- 5 Con respecto al catalizador de la etapa b), pertenece al grupo de los elementos de transición. Ventajosamente, se utilizan Ce, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Re, Os, V y W y sus ácidos, sales alcalinas y complejos como catalizadores en fase homogénea o heterogénea, opcionalmente en una forma soportada o nanoestructurada. Resulta particularmente preferida la utilización de sales de cobalto, tales como acetato, cloruro, sulfato, bromuro y nitrato, que se utilizan en cantidades comprendidas entre el 0,05% y el 3% en moles, preferentemente entre el 0,1% y el 2% en moles e incluso más preferentemente entre el 0,3% y el 1,5% en moles con respecto al diol producido en la etapa a). Resulta particularmente preferida la utilización de acetato de cobalto y cloruro de cobalto.
- 10 Se puede añadir un ácido inorgánico al catalizador de la etapa b). Entre los ejemplos de ácidos inorgánicos se incluyen el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido perclórico, y sus mezclas.
- 15 La fase de inicio del procedimiento continuo según la presente invención se puede llevar a cabo mediante la adición de una pequeña cantidad del compuesto intermedio obtenido en la etapa a), dado que los dioles contenidos en el mismo facilitan la activación de la reacción. Dicho compuesto intermedio se puede añadir en una cantidad $\leq 5\%$, preferentemente $\leq 3\%$ en peso con respecto al aceite de partida.
- 20 Ventajosamente, durante la etapa a) del procedimiento según la presente invención, se hacen fluir nitrógeno o aire para eliminar una parte del agua producida en el procedimiento. De este modo se evita la dilución excesiva del H_2O_2 . Una alternativa al flujo de estos gases es la evaporación con vacío.
- 25 La temperatura de reacción de la etapa a) y la etapa b) del presente procedimiento está comprendida ventajosamente entre $45^\circ C$ y $95^\circ C$, preferentemente entre $50^\circ C$ y $90^\circ C$.
- La temperatura de reacción de la etapa a) está comprendida ventajosamente entre $55^\circ C$ y $80^\circ C$.
- La temperatura de reacción de la etapa b) está comprendida ventajosamente entre $55^\circ C$ y $90^\circ C$, y aún más ventajosamente entre $60^\circ C$ y $70^\circ C$.
- 30 Ventajosamente, para llevar a cabo la etapa a) y la etapa b) del presente procedimiento, el tiempo medio de retención en el reactor está comprendido entre 2 y 8 horas.
- 35 En una forma de realización preferida del procedimiento, el producto intermedio obtenido en la etapa a) se suministra directamente al reactor en el que se lleva a cabo la etapa b). De hecho, se ha descubierto, sorprendentemente, que suministrando el producto intermedio directamente al reactor de escisión oxidativa, este tiempo de reacción se reduce con respecto a la reacción por lotes debido a la mayor reactividad de este producto intermedio. Este aumento de la reactividad también determina un aumento significativo del rendimiento de la reacción.
- 40 El procedimiento según la presente invención se puede llevar a cabo ventajosamente a presión atmosférica o, en cualquier caso, a presiones parciales de oxígeno bajas, con lo que resulta particularmente ventajoso en términos de producción industrial.
- 45 Preferentemente, la etapa a) se lleva a cabo a presión atmosférica o bajo un ligero vacío.
- Preferentemente, la etapa b) se lleva a cabo con aire a una presión $\leq 50 \times 10^5$ Pa, preferentemente $\leq 25 \times 10^5$ Pa.
- Ventajosamente, la fase acuosa del producto obtenido como salida de la etapa b) se separa de la fase orgánica.
- 50 Ventajosamente, la separación de la fase orgánica se puede llevar a cabo por centrifugación continua con un separador de discos u otras técnicas de separación establecidas.
- 55 Opcionalmente, puede añadirse una pequeña cantidad de disolvente orgánico para mejorar la separación de las dos fases.
- 60 La fase acuosa contiene los catalizadores de las etapas a) y b), que se pueden recuperar y opcionalmente reciclar como catalizadores para la etapa b). La fase orgánica es un aceite transparente que consiste en una mezcla que comprende esencialmente ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, ácidos monocarboxílicos saturados presentes en la mezcla de partida y diol vecinal, formado durante la etapa a).
- 65 En una forma de realización preferida del procedimiento, en la que se utiliza aceite con alto contenido de ácido oleico como material de partida, la fase orgánica está compuesta sustancialmente por ácido pelargónico y triglicéridos de ácido azelaico, palmítico, esteárico y dihidroxiesteárico.

En otra forma de realización preferida del procedimiento, en la que se utilizan aceites con alto contenido de ácido erúxico como material de partida, la fase orgánica está compuesta sustancialmente por ácido pelargónico y triglicéridos de ácido azelaico, brasilico, palmítico, esteárico, dihidroxiesteárico y dihidroxihebénico.

5 En la etapa c) del procedimiento según la presente invención, la fase orgánica obtenida como producto de escisión oxidativa se suministra a un aparato (3) adecuado para separar los ácidos monocarboxílicos saturados de los triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados con más de una función carboxílico. La separación se lleva a cabo ventajosamente por procesos de destilación. Resultan preferidos los procesos de destilación que no someten la mezcla obtenida en la etapa b) a una tensión térmica elevada, tal como la destilación en corriente de vapor, la
10 destilación en película fina, la destilación de película descendente o la destilación molecular. Ventajosamente, la mezcla de ácidos monocarboxílicos evaporados se puede someter a una destilación fraccionada adicional para obtener ácidos monocarboxílicos con un mayor grado de pureza.

15 En una forma de realización preferida del procedimiento, los ácidos monocarboxílicos se separan de los triglicéridos por destilación utilizando evaporadores de película fina.

Los triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, presentes en la fase orgánica residual, se hidrolizan a su vez para formar glicerol y ácidos carboxílicos saturados en la etapa d) del procedimiento (reactor 4). La reacción de hidrólisis se puede llevar a cabo por diferentes técnicas, tales como
20 únicamente con agua, con resinas de intercambio iónico de ácido fuerte o catalizando la reacción con enzimas.

En el caso de la hidrólisis con agua, la reacción tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 150°C y 350°C, preferiblemente entre 180°C y 320°C, a la correspondiente presión de equilibrio de vapor, con o sin la adición de un catalizador y con una relación agua/aceite comprendida preferentemente entre 0,5:1 y 5:1.

25 La hidrólisis con resinas de intercambio iónico de ácido fuerte se lleva a cabo a una temperatura de 100-140°C. Son ejemplos de resinas adecuadas las de tipo Amberlyst® y Amberlite® (ambas producidas por Rohm y Haas Co.).

30 En el caso de una reacción catalizada por enzimas (lipasas), resulta ventajoso utilizar lipasas seleccionadas dentro del grupo que comprende: *Candida cylindracea*, *Candida antarctica*, *Pseudomonas sp.*, lipasa pancreática porcina, *Candida rugosa*, *Geotrichum candidum*, *Aspergillus niger*, *Mucor miehei*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Chromobacterium viscosum*, *Thermomyces lanuginosus*, *Penicillium cyclopium*.

35 En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, la reacción de hidrólisis se lleva a cabo en régimen continuo utilizando únicamente agua a 260-300°C, en un reactor de flujo de pistón tubular, con un tiempo de reacción comprendido preferentemente entre 1 minuto y 1 hora, preferentemente entre 3 minutos y 30 minutos. La relación fase acuosa/fase orgánica está comprendida entre 1:1 y 3:1.

40 Tras la hidrólisis, se obtienen una fase orgánica y una fase acuosa que contiene glicerol. Ventajosamente, la fase acuosa se separa y se concentra para recuperar el glicerol mediante técnicas de separación bien establecidas.

La fase orgánica contiene principalmente ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido. También están contenidos en la fase orgánica ácidos monocarboxílicos, liberados tras la reacción de hidrólisis, un diol y un residuo de reacción que consiste en oligómeros.

45 Ventajosamente, los ácidos carboxílicos se separan del diol y el residuo por destilación en un evaporador de película fina o por destilación molecular.

50 El diol y el residuo separados se pueden utilizar, por ejemplo, como biocombustible, o reciclarse hacia el reactor de escisión oxidativa 2 (etapa b).

A continuación, los ácidos carboxílicos evaporados se someten ventajosamente a destilación en columna para separar los ácidos monocarboxílicos de bajo peso molecular, purificándose de este modo los ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido.

55 En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, estos ácidos carboxílicos se purifican adicionalmente de los ácidos monocarboxílicos con alto peso molecular por extracción con agua.

60 En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, estos ácidos carboxílicos se purifican adicionalmente por cristalización fraccionada mediante una columna de lavado (cristalización por fusión)

Según el tipo de aceites vegetales utilizados como material de partida, se pueden obtener diferentes ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, tales como: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido brasilico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido pentadecanodicarboxílico.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, se obtiene principalmente ácido azelaico a partir de la reacción de escisión oxidativa de aceites con alto contenido de ácido oleico.

- 5 En otra forma de realización preferida del procedimiento, se obtiene principalmente ácido brasílico a partir de la reacción de escisión oxidativa de aceites con alto contenido de ácido erúxico.

A continuación se describe el procedimiento de la presente invención según los siguientes ejemplos no limitativos y las figuras 3-5, en las que:

- 10
- la figura 3 es un diagrama que representa la concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción durante la etapa a) del ejemplo 1 (procedimiento continuo según la presente invención con una concentración inicial de H₂O₂ del 60%);
- 15
- la figura 4 es un diagrama que representa la concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 2 comparativo (procedimiento por lotes con una concentración inicial de H₂O₂ del 60%);
- 20
- la figura 5 es un diagrama que representa la concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 3 comparativo (procedimiento por lotes con una concentración inicial de H₂O₂ del 50%).

La concentración (p/p) de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción se puede determinar por técnicas bien conocidas en la técnica. La concentración de peróxido de hidrógeno de los ejemplos 1-3 se determinó de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente WO 02/063285.

Ejemplo 1

Etap a)

30 Las siguientes sustancias se suministraron continuamente a un CSTR con una capacidad de trabajo de 100 l, equipado con un agitador y con un sistema adecuado de regulación de la temperatura:

- 35
- aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico (82% ácido oleico, 10% ácido linoleico, 3,5% ácido esteárico; caudal de 12,5 kg/h)
 - solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 60% (caudal de 2,9 kg/h);
 - ácido tungstíco (H₂WO₄) (caudal de 38 g/h; 0,35% en moles con respecto a los moles de insaturaciones).
- 40

La reacción se llevó a cabo a una temperatura constante de 62°C y con vacío (presión absoluta de 0,10-0,20 x 10⁵ Pa) para evaporar el agua suministrada junto con el peróxido de hidrógeno; el gas evaporado se recogió y se condensó (aproximadamente 1,25 kg/h de agua).

45 La figura 3 representa la concentración global de peróxido de hidrógeno durante la etapa a).

Como puede apreciarse en la figura 3, la concentración global de peróxido de hidrógeno en el reactor fue constante y de aproximadamente 2 g/kg.

50 El producto intermedio que contenía dioles vecinales se descargó continuamente del reactor y se suministró a la etapa b) mediante una bomba de engranajes ajustada para mantener un nivel constante en el reactor, con un caudal de aproximadamente 14 kg/h.

Etap a b)

55 La etapa b) se llevó a cabo en un reactor de bucle de chorro con una capacidad de trabajo de 100 l, equipado con una bomba de recirculación de 4 m³/h y un intercambiador de calor. El producto intermedio de la etapa a) se suministró continuamente con un caudal de 14 kg/h junto con:

- 60
- acetato de cobalto (Co(CH₃COOH)₂·4H₂O) disuelto en una corriente acuosa (caudal de 4 kg/h) procedente en parte del reciclaje de la solución catalítica (aproximadamente 2 kg/h);
 - aire a presión (20 x 10⁵ Pa; caudal de 13 kg/h a 16 kg/h).

65 El caudal de aire se ajustó para mantener un contenido de O₂ constante (aproximadamente 10-12%) a la salida del reactor.

La reacción se llevó a cabo a 72°C y a una presión de 20×10^5 Pa, manteniendo constante el volumen de reacción en 60 l.

- 5 La viscosidad del producto intermedio de la etapa a) a 72°C fue de 300 cP. La viscosidad de la mezcla de reacción durante la etapa b) se mantuvo constante a aproximadamente 35 cP.

La reacción comenzó instantáneamente; el tiempo de reacción fue de aproximadamente 3 h y 30 min.

- 10 La mezcla de reacción de la etapa b) se descargó de forma continua del reactor de bucle de chorro y se suministró a una centrífuga líquido/líquido para separar la fase oleosa de la fase acuosa. Se obtuvieron aproximadamente 16 kg/h de un producto oleoso.

Etapa c)

- 15 La fase oleosa separada se secó y se desgasificó, y a continuación se transfirió a un evaporador de película fina. La fase de vapor producida en el evaporador contenía esencialmente ácidos monocarboxílicos y se fraccionó en una columna de rectificación a fin de separar el ácido pelargónico de los ácidos monocarboxílicos más ligeros. El componente principal de la fracción de ácidos monocarboxílicos más ligeros (subproductos de la reacción de escisión oxidativa) fue el ácido octanoico.

- 20 Se obtuvieron aproximadamente 4,5 kg/h de fase de vapor que contenía ácidos monocarboxílicos (ácido pelargónico bruto), de los que 4,2 kg/h eran ácido pelargónico con un título de más del 99%. La corriente de 4,5 kg/h de ácido pelargónico bruto contenía aproximadamente 0,13 kg/h de ácido octanoico.

- 25 En la parte inferior del evaporador se extrajo una corriente orgánica de aproximadamente 10,3 kg/h, que contenía como componentes principales triglicéridos con más de una función carboxílica.

Etapa d)

- 30 La corriente orgánica se bombeó a presión elevada a un reactor de hidrólisis de tipo de flujo de pistón tubular, donde se mezcló con una corriente de agua precalentada. El caudal total de la mezcla agua/aceite fue de aproximadamente 33 kg/h.

- 35 El reactor funciona en condiciones de 300°C y 105×10^5 Pa, con un tiempo de reacción de 20 min.

La mezcla de reacción hidrolizada se enfrió a 2-5°C. Se obtuvo una suspensión sólido/líquido, de la que se separó la fase acuosa que contenía glicerol mediante una centrífuga continua de filtración sólido/líquido.

- 40 Tras el secado y la desgasificación, la fase orgánica, rica en ácido azelaico, se transfirió a un evaporador de película fina. En la parte inferior del evaporador se extrajo una corriente de líquido de 2,8 kg/h que consistía en una mezcla de productos saturados.

- 45 La fase de vapor se suministró a una columna de rectificación, en la que se destiló una corriente de 0,8 kg/h, que consistía en una mezcla de ácidos monocarboxílicos ligeros con un contenido de ácido pelargónico de aproximadamente el 70% en peso. Se obtuvieron aproximadamente 6,6 kg/h de una mezcla de ácidos dicarboxílicos (principalmente, ácido azelaico) con un contenido de ácidos monocarboxílicos pesados comprendido entre el 10% y el 12% (esencialmente, ácido palmítico y ácido esteárico) en la parte inferior de la columna de rectificación.

50 **Ejemplo 2 comparativo:**

Etapa a) llevada a cabo en régimen discontinuo frente a continuo con un 60% de H₂O₂

Se llevó a cabo un procedimiento por lotes introduciendo en un reactor de 100 l las siguientes sustancias:

- 55
- 80 kg de aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico (composición como en el ejemplo 1),
 - 400 g de ácido túngstico (0,7% en moles con respecto al ácido graso insaturado),
- 60
- 4 kg de aceite hidroxilado en bruto (producto intermedio obtenido al final de la etapa (a) procedente de una reacción anterior, denominado activador de reacción).

La temperatura se aumentó a 60°C - 65°C y se añadieron 18,5 l de una solución al 60% de H₂O₂ a lo largo de 4 h.

- 65 Durante la reacción, se hizo pasar nitrógeno a fin de destilar una parte del agua del procedimiento y evitar la dilución excesiva del H₂O₂.

Una vez completada la adición de H_2O_2 , la reacción se prosiguió a $65^\circ C$ durante 2 h para obtener el producto intermedio que contenía dioles vecinales.

5 La figura 4 muestra la concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 2 comparativo. Como puede apreciarse en la figura 4, la concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción varió notablemente, alcanzando un pico dos veces superior al del ejemplo 1 (figura 3).

10 En el procedimiento continuo según el ejemplo 1 (figura 3), la concentración de H_2O_2 se mantuvo constante y en un nivel significativamente inferior, lo que dio lugar a un procedimiento más seguro.

Ejemplo 3 comparativo

Efecto de la concentración de H_2O_2 en la etapa a) llevada a cabo en régimen discontinuo

15 Se llevó a cabo la etapa a) de un procedimiento por lotes según el ejemplo 2 comparativo con la misma cantidad total de H_2O_2 , pero con una concentración inicial menor.

20 Se introdujeron en el reactor 22,4 l de una solución de H_2O_2 al 50% a lo largo de 6 h.

Una vez completada la adición de H_2O_2 , la reacción se prosiguió a $65^\circ C$ durante 4 h. Debido a la menor concentración inicial de peróxido de hidrógeno, se requirió un tiempo de reacción más prolongado que en el ejemplo 2 comparativo.

25 La figura 5 representa la concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 3 comparativo. Puede apreciarse que la concentración de peróxido de hidrógeno fue considerablemente mayor que la concentración de H_2O_2 en el ejemplo 1 (figura 3), a pesar de que la concentración inicial de peróxido de hidrógeno era menor.

30 Ejemplo 4 comparativo

Etapa b) llevada a cabo en régimen discontinuo frente a continuo

35 Se descargó la mezcla formada al final de la etapa de reacción (a) del ejemplo 2 comparativo. Se transfirieron 70 kg de este producto intermedio a un reactor de bucle de chorro.

40 Se añadieron 19 kg de una solución acuosa de acetato de cobalto al 1% (0,4% en moles con respecto al diol producido en la etapa (a)). El reactor se llevó a $72^\circ C$ y a una presión de 22×10^5 Pa con aire para llevar a cabo la etapa (b). Se hizo pasar aire continuamente a fin de proporcionar un suministro suficiente de oxígeno. Tras un período de inducción de 1 h y 30 min, comenzó la reacción. El comienzo de la misma se puso de manifiesto por el aumento de temperatura de la mezcla, debido a la exotermia de la escisión oxidativa. La reacción por lotes duró 5 h.

45 Al final de la etapa (b) se llevó a cabo la separación en caliente de la fase acuosa y la fase orgánica. A continuación, la fase orgánica se destiló mediante destilación por arrastre con vapor y se separaron 22,6 kg de ácido pelargónico bruto y ácidos monocarboxílicos libres de cadena corta (subproductos de la reacción de escisión oxidativa), de los que aproximadamente 2 kg eran ácido octanoico. El residuo de destilación (49,7 kg) comprendía principalmente triglicéridos de ácido azelaico. El rendimiento correspondiente para la reacción de escisión oxidativa (etapa b)) fue de aproximadamente el 70% con respecto a los moles teóricamente obtenibles.

50 La conversión alcanzada tras 3 h y 30 min de reacción de la etapa b) en el procedimiento continuo según el ejemplo 1 fue mayor que el rendimiento final alcanzado tras 5 h de reacción en el procedimiento por lotes (ejemplo 4 comparativo), tal como puede observarse en la tabla 1:

Tabla 1		
Rendimientos de la reacción de escisión oxidativa (% en moles de la cantidad teórica)	Ejemplo 1	Ejemplo 4 comparativo
Ácido pelargónico	79,2	69,9
Ácido azelaico	80,1	72,8

55 La selectividad de la reacción de escisión oxidativa en el procedimiento continuo según el ejemplo 1 también fue más alta que en el procedimiento por lotes, tal como puede apreciarse en la tabla 2, que pone de manifiesto que la relación subproducto/producto fue menor.

Tabla 2		
Subproducto/producto (% p/p)	Ejemplo 1	Ejemplo 4 comparativo
Ácido octanoico/ácido pelargónico bruto	2,9	8,8

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento continuo para la escisión oxidativa de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados para obtener ácidos carboxílicos saturados, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- 10 a) suministrar a un primer reactor continuo por lo menos un aceite vegetal y un compuesto oxidante en presencia de un catalizador que puede catalizar la reacción de oxidación del doble enlace olefínico para obtener un compuesto intermedio que contiene dioles vecinales;
- 15 b) suministrar a un segundo reactor continuo dicho compuesto intermedio, oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno, y un catalizador que puede catalizar la reacción de oxidación de dichos dioles a grupos carboxílicos, para obtener ácidos monocarboxílicos saturados (i) y triglicéridos que contienen ácidos monocarboxílicos saturados con más de una función ácido (ii);
- 20 c) transferir el producto de la etapa b) a un aparato adecuado para separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los triglicéridos que presentan más de una función ácido (ii); y
- d) hidrolizar en un tercer reactor dichos triglicéridos (ii) para obtener glicerol y ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido;
- 25 teniendo lugar las operaciones para suministrar reactivos y para retirar los productos simultáneamente durante la duración completa del procedimiento, y permaneciendo las condiciones de procedimiento sustancialmente inalteradas en cada etapa del procedimiento.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los aceites vegetales pertenecen al grupo de aceites que presentan un contenido elevado de ácidos monoinsaturados, tales como aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatrofa, aceite de cufea, aceites de brasicáceas y mezclas de los mismos.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el aceite que presenta un contenido elevado de ácidos monoinsaturados es aceite de girasol, aceite de brasicáceas y mezclas de los mismos.
- 40 4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que los ácidos carboxílicos insaturados de los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal pertenecen al grupo que consiste en ácido 9-tetradecenoico (ácido miristoleico), ácido 9-hexadecenoico (ácido palmitoleico), ácido 9-octadecenoico (ácido oleico), ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico (ácido ricinoleico), ácido 9-eicosenoico (ácido gadoleico), ácido 13-docosenoico (ácido erúcido), ácido 15-tetracosenoico (ácido nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (ácido linoleico) y ácido linolénico (ácido 9,12,15-octadecatrienoico).
- 45 5. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el ácido carboxílico insaturado es un ácido carboxílico monoinsaturado, preferentemente ácido 9-octadecenoico (ácido oleico) o ácido 13-docosenoico (ácido erúcido).
- 50 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de la etapa a) se utiliza en una fase homogénea o heterogénea, opcionalmente en una forma soportada o nanoestructurada, y pertenece al grupo de los elementos de transición y ácidos, sales y complejos de los mismos.
7. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el catalizador de la etapa a) se selecciona de entre el grupo de derivados de tungsteno y molibdeno o mezclas de los mismos, estando presente dicho catalizador en una cantidad entre 0,03% y 3% en moles con respecto a los moles totales de insaturaciones.
- 55 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de la etapa b) se utiliza en una fase homogénea o heterogénea, opcionalmente en una forma soportada o nanoestructurada, y pertenece al grupo de los elementos de transición y ácidos, sales y complejos de los mismos.
9. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el catalizador de la etapa b) se selecciona de entre el grupo de los derivados de cobalto y manganeso, incluyendo los acetatos, cloruros, sulfatos, bromuros y nitratos, estando presente dicho catalizador en una cantidad entre 0,05% y 3% en moles con respecto al diol.
- 60 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto oxidante de la etapa (a) es peróxido de hidrógeno presente en disolución acuosa en concentraciones entre 30 y 80%, y siendo el compuesto oxidante de la etapa (b) aire.
- 65 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una presión igual o ligeramente inferior a la presión atmosférica, mientras que la etapa b) se lleva a cabo a una presión superior a la presión atmosférica.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción de la etapa a) y la etapa b) está comprendida entre 45 y 95°C.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa c) se lleva a cabo por destilación, preferentemente por destilación en capa fina.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa d) se lleva a cabo utilizando únicamente agua, resinas ácidas de intercambio iónico o lipasas.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa d) se lleva a cabo con agua a 260-300°C en un reactor tubular de flujo de pistón.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en el que el ácido carboxílico saturado que presenta más de una función ácido se purifica por destilación en capa fina seguida de destilación y extracción con agua.

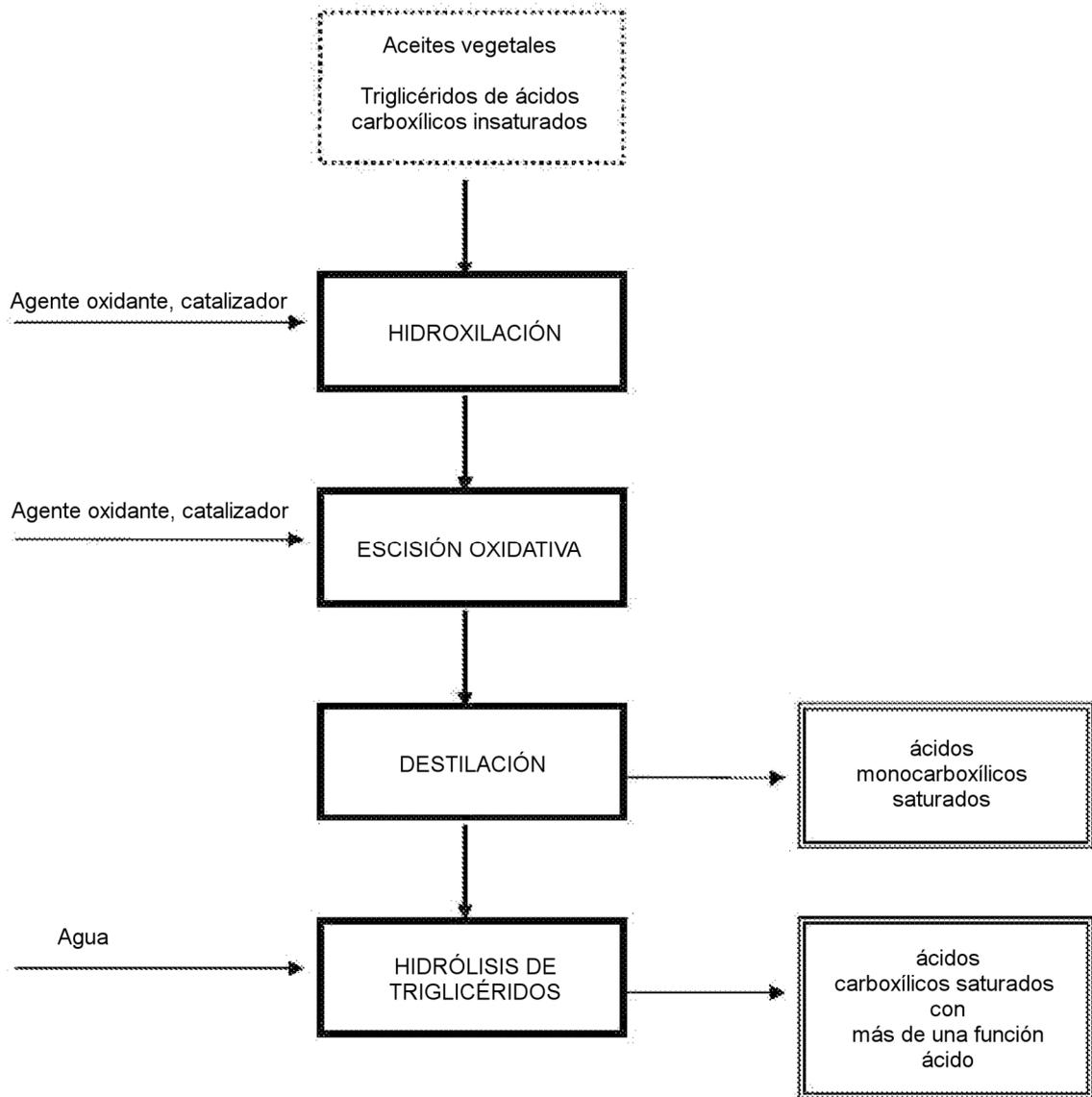


FIG. 1: Diagrama de flujo del procedimiento según la presente invención

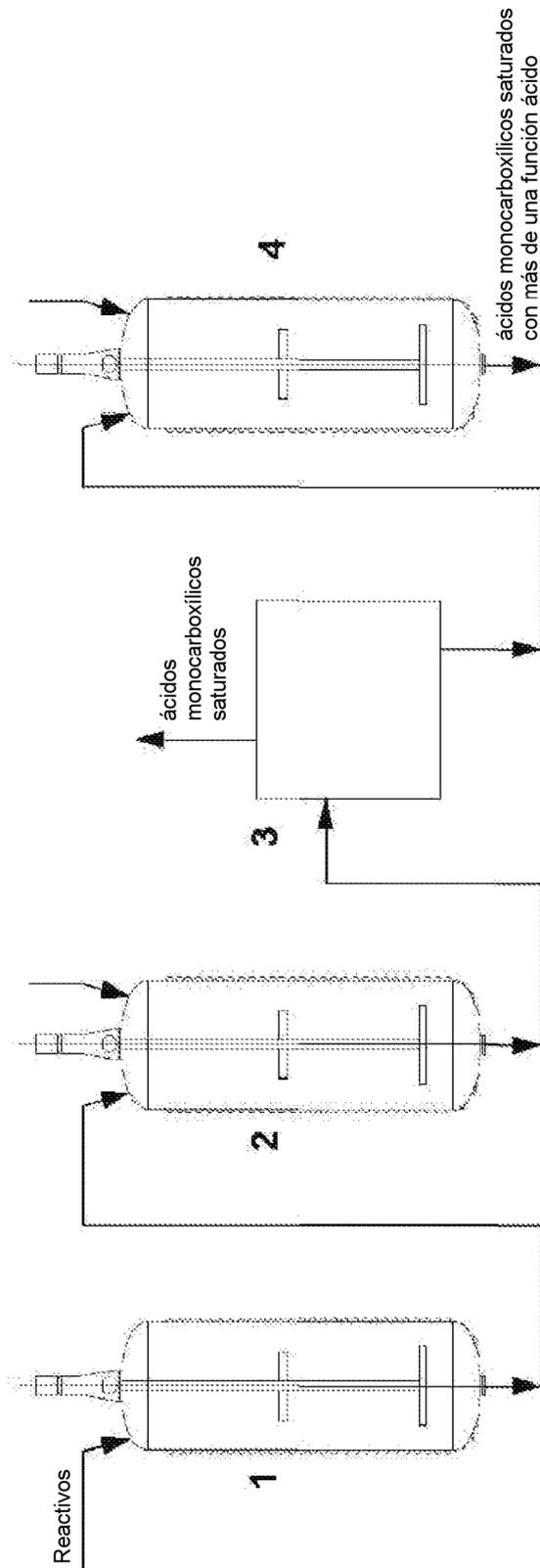


FIG. 2: Diagrama de la planta en la que tiene lugar el procedimiento

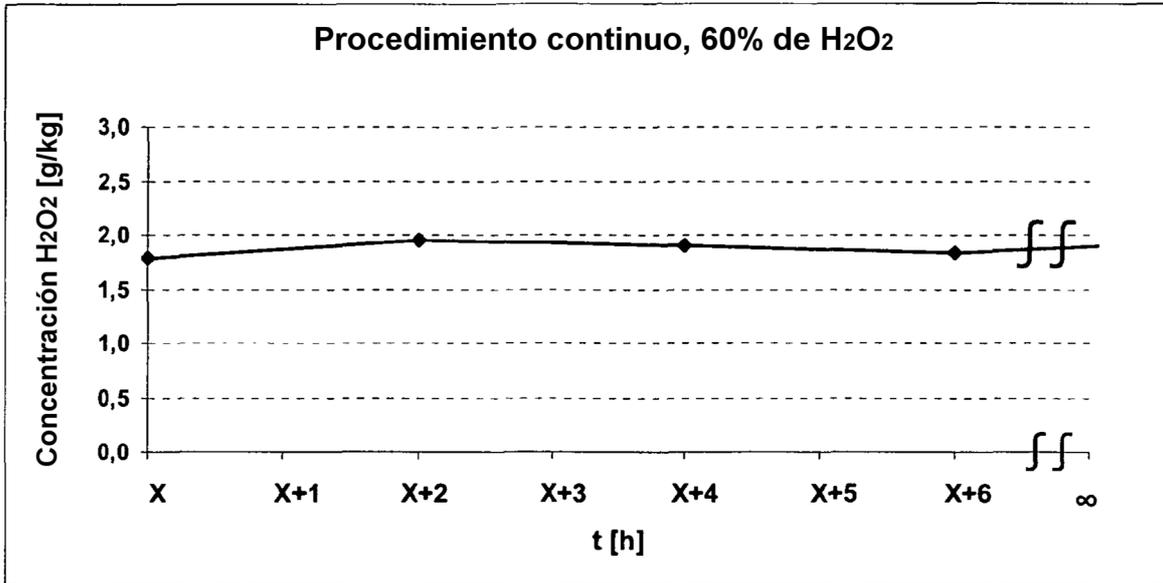


FIG. 3: Concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción durante la etapa a) del ejemplo 1 (procedimiento continuo según la presente invención con una concentración inicial de H₂O₂ del 60%)

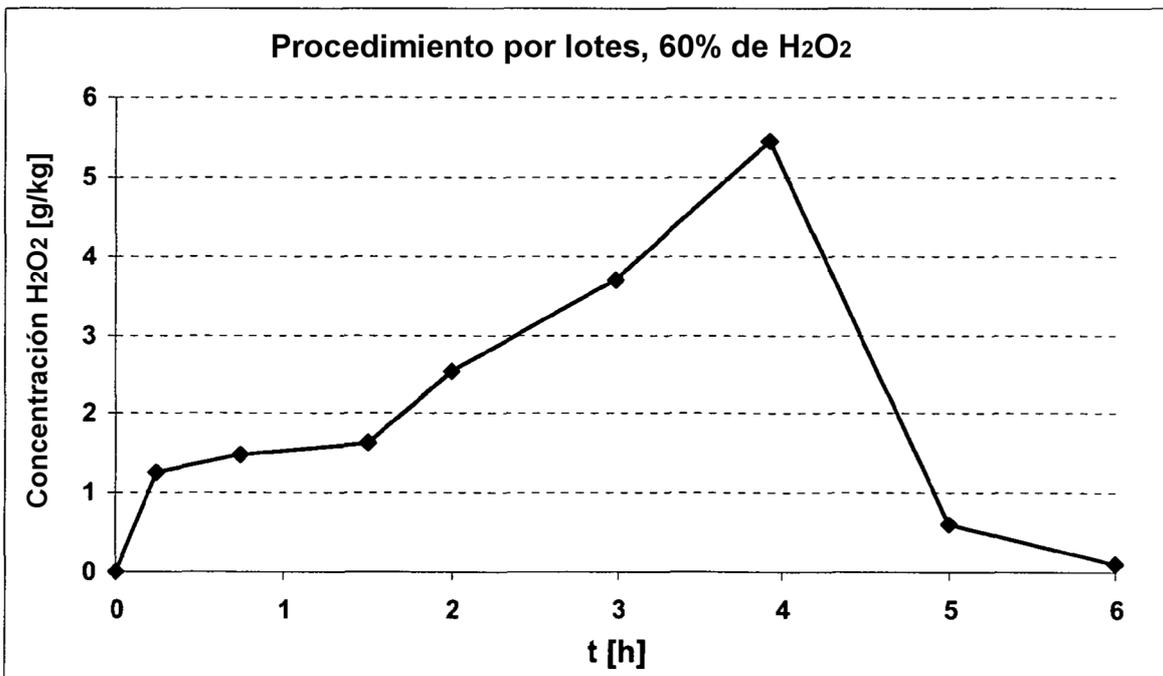


FIG. 4: Concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 2 comparativo (procedimiento por lotes con una concentración inicial de H₂O₂ del 60%)

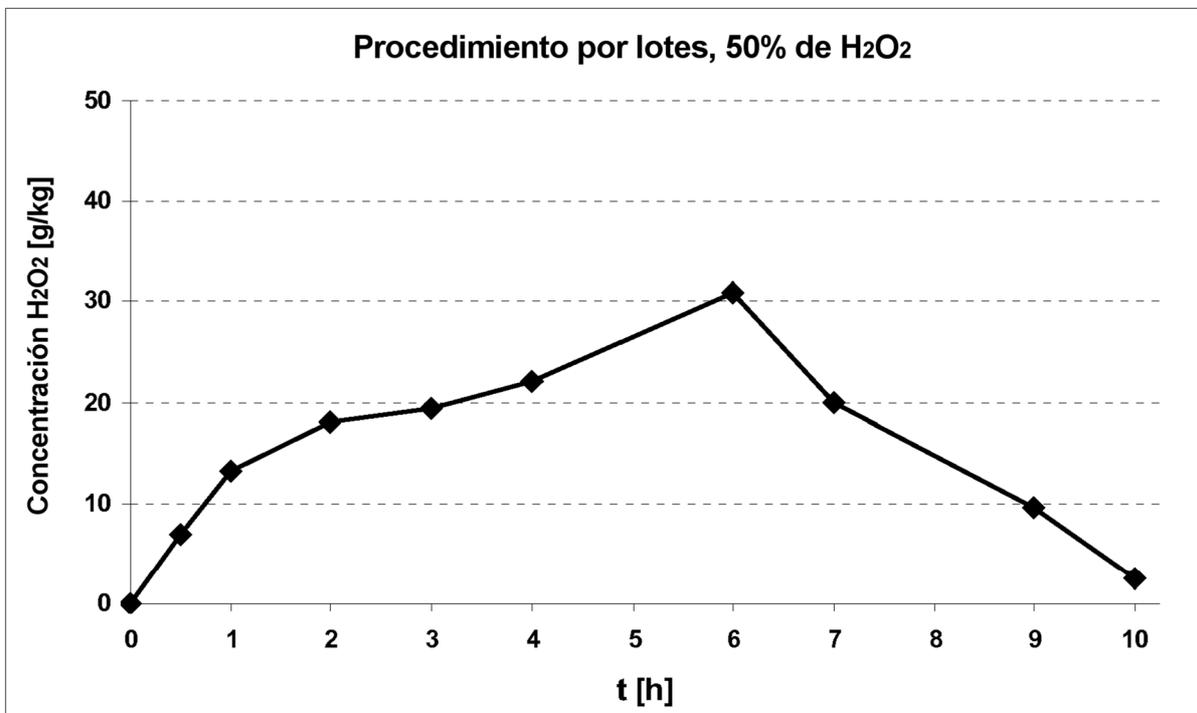


FIG. 5: Concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 3 comparativo (procedimiento por lotes con una concentración inicial de H₂O₂ del 50%)