

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 630**

51 Int. Cl.:

C07C 51/44 (2006.01)
B01D 15/36 (2006.01)
C07C 67/42 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 51/245 (2006.01)
C07C 51/353 (2006.01)
C07C 67/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.12.2010 PCT/EP2010/070844**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11080297**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2010 E 10805790 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2519490**

54 Título: **Procedimiento continuo para la producción de derivados de ácidos carboxílicos saturados**

30 Prioridad:

30.12.2009 IT MI20092361

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2017

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

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 642 630 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 para la producción de derivados de ácidos carboxílicos saturados.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la escisión oxidativa de derivados de ácidos carboxílicos insaturados para la producción de ácidos carboxílicos saturados y derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

10 a) suministrar a un primer reactor, por lo menos, un derivado de un ácido carboxílico, un compuesto oxidante y un catalizador que puede 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 que puede catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales a grupos carboxílicos, para obtener ácidos saturados monocarboxílicos (i) y derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii);

20 c) separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los derivados de ácidos carboxílicos con más de una función ácido (ii);

teniendo lugar las operaciones de suministro de reactivos y extracción de productos simultáneamente durante todo el procedimiento, y permaneciendo sustancialmente invariables las condiciones del procedimiento en todas las etapas del mismo.

25 El documento US 4606863 describe un procedimiento para preparar un ácido carboxílico, particularmente un ácido carboxílico alifático, mediante la escisión del doble enlace del ácido alifático monocarboxílico insaturado o su éster u olefina alifática cíclica y/o acíclica mediante oxidación. En dicho procedimiento, se lleva a cabo una primera reacción de oxidación como reacción por lotes: se añaden primero los disolventes y/o los catalizadores al material insaturado, luego se mezclan con el agente oxidante y luego se hacen reaccionar con agitación durante
30 entre 2 y 8 horas. A continuación, la mezcla de reacción se separa para obtener el producto de oxidación oleoso. A continuación, dicho producto oleoso se extrae y se coloca en un reactor junto con los catalizadores y oxígeno, o un gas que contenga oxígeno, para llevar a cabo la segunda etapa de reacción de escisión oxidativa. Este documento no describe la posibilidad de llevar a cabo cada etapa del procedimiento en régimen continuo, ya que únicamente se lleva a cabo en régimen continuo la segunda etapa de preparación de ácidos carboxílicos.
35 Tampoco existe ninguna descripción de la posibilidad de llevar a cabo en régimen continuo la tercera etapa de separación de ácidos monocarboxílicos de los derivados de ácidos carboxílicos con más de una función ácido.

En la bibliografía son conocidos los procedimientos para la producción de ácidos carboxílicos saturados y sus derivados.

40 Por ejemplo, la solicitud de patente WO2007/039481 describe un procedimiento por lotes para la producción de derivados de ácidos carboxílicos saturados, caracterizado porque las reacciones de oxidación se llevan a cabo sobre derivados de ácidos carboxílicos insaturados, sin la adición de disolventes orgánicos y en presencia de cantidades limitadas de agua (agua:diol < 1:1).

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

65 Además, el mecanismo de la reacción de escisión oxidativa de los dioles vecinales con oxígeno ha demostrado ser de tipo radical. 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 de forma exponencial y descontrolada, formándose 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 saturados y sus derivados. En dicho procedimiento, todas las reacciones de oxidación se llevan a cabo en régimen continuo y no en un procedimiento por lotes.

El término “continuo” se refiere a un procedimiento en el que las operaciones de suministro de los reactivos y de extracción de 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, etcétera) 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 adjuntas, 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.

La presente invención se refiere particularmente a un procedimiento continuo para la escisión oxidativa de derivados de ácidos carboxílicos insaturados para la producción de ácidos carboxílicos saturados y derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) suministrar a un primer reactor continuo (1), por lo menos, un derivado de un ácido carboxílico, 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
- b) suministrar a un segundo reactor continuo (2) dicho compuesto intermedio, oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno y un catalizador que puede catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales a grupos carboxílicos, para obtener ácidos saturados monocarboxílicos (i) y derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii);
- c) transferir el producto de la etapa b) a un aparato adecuado para separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los derivados de ácidos carboxílicos con más de una función ácido (ii);

teniendo lugar las operaciones de suministro de reactivos y extracción de productos simultáneamente durante todo el procedimiento, y permaneciendo sustancialmente invariables las condiciones del procedimiento en todas las etapas del mismo.

El material de partida para el procedimiento según la presente invención es un derivado de un ácido carboxílico insaturado. El término “derivado de ácido carboxílico insaturado” se refiere a un ácido carboxílico en el que el grupo carboxílico se hace reaccionar de modo que se evite o se minimice cualquier otra reacción de este grupo carboxílico modificado de este modo en el transcurso del procedimiento.

El ácido carboxílico insaturado puede ser monoinsaturado o poliinsaturado. 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 erúcico), ácido 15-tetracosenoico (ácido nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (ácido linoleico) y ácido 9,12,15-octadecatienoico (ácido linoléico).

También pueden utilizarse mezclas de los derivados de ácidos carboxílicos insaturados. Son mezclas de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, los presentes en aceites vegetales 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 cuphea, aceites de brasicáceas, tal como *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), *Lesquerella*, y otros aceites con un alto contenido de ácido monoinsaturado.

5 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.

10 Los derivados de ácidos carboxílicos pueden obtenerse haciendo reaccionar el grupo carboxílico con un alcohol (dando un éster), una amina (dando amida, nitrilo), un tiol (dando un tioéster), etcétera. En el caso de la reacción con un alcohol, los ésteres obtenidos comprenden preferentemente los grupos alquilo C1-C9, más preferentemente los grupos metilo, etilo y propilo.

15 Es particularmente ventajosa la utilización de ésteres metílicos y etílicos, en particular los obtenidos por transesterificación de metanol y etanol con los triglicéridos comprendidos en el aceite de girasol con contenido elevado de ácido oleico y/o en aceites de brasicáceas con un contenido elevado de ácido erúxico.

20 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.

25 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.

30 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.

35 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 en peso.

40 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%.

45 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 H₂O₂ 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.

55 El diol resultante de la etapa a) se suministra de forma continua, preferentemente mediante una bomba de engranajes, al reactor 2, donde se deja 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.

60 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 túngstico o ácido fosfotúngstico. 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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 al vacío.
- 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 $70^\circ C$.
- 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.
- 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.
- 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.
- La etapa a) se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica o a una presión ligeramente inferior a la presión atmosférica.
- 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. En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, al final de la etapa a), el catalizador se puede retirar de la mezcla de reacción y recuperarse mediante técnicas conocidas.
- Ventajosamente, la fase acuosa del producto obtenido como salida de la etapa b) se separa de la fase orgánica. 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.
- Opcionalmente, puede añadirse una pequeña cantidad de disolvente orgánico para mejorar la separación de las dos fases.
- La fase acuosa contiene el catalizador de la etapa b) y, si no se ha eliminado, también el catalizador de la etapa a). Estos catalizadores pueden recuperarse y opcionalmente reciclarse como catalizadores de la etapa b). La fase orgánica es un aceite transparente que consiste en una mezcla que comprende esencialmente ácidos monocarboxílicos saturados y derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, derivados de ácidos monocarboxílicos saturados presentes en la mezcla de partida y del diol vecinal formado durante la etapa a), que comprende un residuo de reacción que consiste en ésteres del diol con ácidos carboxílicos saturados con una o más funciones ácido.
- En una forma de realización preferida del procedimiento, en la que se utilizan como material de partida ésteres

metílicos de ácidos carboxílicos obtenidos por transesterificación de aceite de girasol, la fase orgánica está compuesta esencialmente por ácido pelargónico y azelato monometílico, palmitato de metilo, estearato de metilo y dihidroxiestearato de metilo, este último en su forma libre o esterificado con ácido pelargónico y/o azelato monometílico.

5 En otra forma de realización preferida del procedimiento, en la que se utilizan como material de partida ésteres metílicos de ácidos carboxílicos obtenidos por transesterificación de aceites de brasicáceas, la fase orgánica está compuesta esencialmente por ácido pelargónico y azelato monometílico, brasilato monometílico, palmitato de metilo, estearato de metilo, dihidroxiestearato de metilo y dihidroxibehenato de metilo, estos últimos en su forma libre o esterificados con ácido pelargónico y/o azelato monometílico y/o brasilato monometílico.

10 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 derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función carboxílico. La separación se lleva a cabo ventajosamente por procesos de destilación en una columna de rectificación. Son 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 destilación en película fina, la destilación de película descendente o la destilación molecular.

15 A continuación, los componentes individuales del residuo de destilación pueden purificarse mediante técnicas convencionales. Antes de iniciar dicho proceso de purificación, los ácidos que constituyen la mezcla de los productos pueden esterificarse.

20 En una forma de realización preferida del procedimiento en el que se utilizan como material de partida ésteres de los ácidos carboxílicos insaturados, los monoésteres de los ácidos carboxílicos saturados presentes en la fase orgánica residual pueden hidrolizarse ventajosamente en alcohol y ácidos carboxílicos saturados. La reacción de hidrólisis se puede llevar a cabo por diferentes técnicas, tales como únicamente con agua, con resinas de intercambio iónico de ácido fuerte o catalizando la reacción con enzimas.

25 En caso de llevar a cabo una hidrólisis con agua, la reacción tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 150°C y 350°C, preferentemente 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.

30 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.).

35 En caso de llevar a cabo una reacción catalizada por enzimas (lipasas), resulta ventajoso utilizar lipasas seleccionadas de entre el 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*.

40 La reacción de hidrólisis se lleva a cabo ventajosamente a 100°C, suministrando continuamente una emulsión de aceite/agua a una o más columnas que contienen resinas ácidas de intercambio iónico. Dicha emulsión de aceite/agua se obtiene mezclando los monoésteres de ácidos carboxílicos saturados presentes en la fase orgánica residual con agua en un emulsionante, con una relación de pesos fase acuosa/fase orgánica comprendida preferentemente entre 5:1 y 2:1, posiblemente en presencia de un tensioactivo para facilitar la emulsión entre las dos fases. Ventajosamente, cada columna está provista de una columna de fraccionamiento en la parte superior con el fin de separar el metanol del agua y obtener un metanol de alta pureza.

45 Tras la hidrólisis, se obtienen una fase orgánica y una fase acuosa, que contienen posiblemente alcohol. 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, dioles y un residuo de reacción compuesto por oligómeros. Ventajosamente, los ácidos carboxílicos se separan de los dioles y el residuo por destilación en un evaporador de película fina.

50 Los dioles y el residuo separados de este modo se pueden utilizar, por ejemplo, como biocombustible, o reciclarse hacia el reactor de escisión oxidativa (etapa b).

55 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.

60 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.

Según el tipo de derivados de ácidos carboxílicos insaturados 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 sebácico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido brasílico, 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 derivados de ácido oleico.

En otra forma de realización preferida del procedimiento, se obtiene principalmente ácido brasílico a partir de la reacción de escisión oxidativa de derivados 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:

- la figura 3 es un diagrama que muestra 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 H_2O_2 del 60%);
- la figura 4 es un diagrama que muestra 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 H_2O_2 del 60%);
- la figura 5 es un diagrama que muestra 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 H_2O_2 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 determina de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente WO 02/063285.

Ejemplo 1

Etapa a)

Las siguientes sustancias se suministraron continuamente a un CSTR con una capacidad de trabajo de 80 l, provisto de un agitador y con un sistema adecuado de regulación de la temperatura:

- oleato de metilo (pureza técnica de aproximadamente 85%; caudal de 10 kg/h);
- solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 60% (caudal de 2,3 kg/h);
- ácido túngstico (H_2WO_4) (caudal de 48 g/h).

La reacción se llevó a cabo a una temperatura constante de 62°C al 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 kg/h de agua).

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

Como puede apreciarse a partir de la figura 3, la concentración total de peróxido de hidrógeno en el reactor fue constante y de aproximadamente 1,5 g/kg.

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 de modo que se mantuviera un nivel constante en el reactor, con un caudal de aproximadamente 11,4 kg/h.

Etapa b)

La etapa b) se llevó a cabo en un reactor de bucle de chorro con una capacidad de trabajo de 80 l, provisto de una bomba de recirculación de 3 m³/h y un intercambiador de calor. El producto intermedio de la etapa a) se suministró continuamente con un caudal de 11,4 kg/h junto con:

- acetato de cobalto ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 4H_2O$, disuelto al 1,5% en una corriente acuosa (aproximadamente 2 kg/h);

- aire a presión (20 x 10⁵ Pa; caudal de 12 kg/h a 15 kg/h).

El caudal de aire se ajustó de modo que se mantuviera un contenido de O₂ constante (aproximadamente del 10%) a la salida del reactor.

5 La reacción se llevó a cabo a 60°C, manteniendo constante el volumen de reacción en 50 l. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 3,5 h.

10 La mezcla de reacción de la etapa b) se descargó de forma continua del reactor de bucle de chorro y se suministró a un decantador para separar la fase oleosa de la fase acuosa. Se obtuvieron aproximadamente 13 kg/h de producto oleoso.

Etapa c)

15 La fase oleosa separada se secó y se desgasificó, y a continuación se transfirió a una columna de destilación que permitió el fraccionamiento de los ácidos monocarboxílicos para 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 3,8 kg/h de fase de vapor que contenía ácidos monocarboxílicos (ácido pelargónico bruto), de los que 3,5 kg/h eran ácido pelargónico con un título de más del 99%. La corriente de 3,8 kg/h de ácido pelargónico bruto contenía aproximadamente el 3,3% de ácido octanoico.

25 En el fondo de la columna de destilación se extrajo una corriente orgánica de aproximadamente 9 kg/h, que contenía como componente principal azelato de monometilo, junto con palmitato de metilo, estearato de metilo y ésteres de dihidroxiestearato de metilo.

30 A continuación, dicha corriente orgánica se suministró continuamente a un emulsionador junto con 18 kg/h de agua. La emulsión se hidrolizó suministrándola a tres columnas consecutivas rellenas con una resina ácida de intercambio iónico y se calentó a una temperatura de 100°C. El tiempo total de reacción fue de 6 h.

35 Cada columna se equipó con una columna de fraccionamiento en su parte superior para separar 1,1 kg/h de metanol del agua. Se obtuvieron aproximadamente 8,5 kg/h de ácidos carboxílicos en el fondo de la columna, de los cuales aproximadamente 4,3 kg fueron ácido azelaico.

Ejemplo 2 comparativo:

Comparación entre la etapa a) llevada a cabo por lotes y en régimen continuo con un 60% de H₂O₂

40 Se llevó a cabo un procedimiento por lotes introduciendo las siguientes sustancias en un reactor de 80 l:

- 60 kg de oleato de metilo (pureza técnica de aproximadamente el 85%, la misma utilizada en el ejemplo 1),
- 45 - 300 g de ácido túngstico (0,7% en moles con respecto al ácido graso insaturado)
- 3 kg de estearato de 9,10-dihidroximetilo (producto intermedio obtenido al final de la etapa a) procedente de una reacción anterior, denominado activador de reacción).

50 La temperatura se aumentó a 60-65°C y se añadieron 13,6 kg de una solución al 60% de H₂O₂ a lo largo de 4 h.

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

55 Una vez completada la adición de H₂O₂, la reacción se prosiguió a 65°C durante 3 h para obtener el producto intermedio que contenía dioles vecinales.

60 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 observarse en la figura 4, la concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción varió, alcanzando picos hasta dos veces más altos que en el ejemplo 1 (figura 3).

En el procedimiento continuo según el ejemplo 1 (figura 3), la concentración de H₂O₂ se mantuvo constante y en un nivel significativamente inferior, lo que dio lugar a un procedimiento más seguro.

Ejemplo 3 comparativoEfecto de la concentración de H₂O₂ en la etapa a) llevada a cabo por lotes

5 Se llevó a cabo la etapa a) de un procedimiento por lotes según el ejemplo 2 comparativo con la misma cantidad total de H₂O₂, pero con una concentración inicial menor.

10 Se introdujeron en el mismo reactor 16,3 kg de una solución de H₂O₂ al 50% a lo largo de 4 h. Una vez completada la adición de H₂O₂, la reacción se continuó a 65°C durante 4 h. Debido a la menor concentración inicial de peróxido de hidrógeno, fue necesario un tiempo de reacción más prolongado que en el ejemplo 2 comparativo.

15 La figura 5 muestra la concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 3 comparativo. Puede observarse que la concentración de peróxido de hidrógeno fue considerablemente mayor que en el ejemplo 1 (figura 3), a pesar de que la concentración inicial de H₂O₂ era menor.

Ejemplo 4 comparativoComparación entre la etapa b) llevada a cabo por lotes y en régimen continuo

20 Se transfirieron 56 kg de la fase oleosa (producto intermedio formado al final de la etapa de reacción a) del ejemplo 2 comparativo) a un reactor de bucle de chorro. Se añadieron 14 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 60-62°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.

La reacción por lotes duró 6 h.

30 Al final de la etapa b) se llevó a cabo la separación en caliente de la fase acuosa y la fase orgánica.

La fase orgánica separada se secó y se desgasificó, y luego se transfirió a una columna de destilación que permitió el fraccionamiento de los ácidos monocarboxílicos para separar el ácido pelargónico de los ácidos monocarboxílicos más ligeros (subproductos de la reacción de escisión oxidativa).

35 Se obtuvieron aproximadamente 16,8 kg de ácidos monocarboxílicos (ácido pelargónico bruto), de los que 14,4 kg eran ácido pelargónico con un título de más del 99% y aproximadamente 1,5 kg de ácido octanoico.

40 El residuo de destilación contenía aproximadamente 19 kg de azelato de monometilo. El correspondiente rendimiento de la reacción de escisión oxidativa (etapa b)) fue de aproximadamente el 66% con respecto a los moles teóricamente obtenibles.

45 La conversión alcanzada tras 3,5 h de la reacción de la etapa b) en el procedimiento continuo según el ejemplo 1 fue mayor que el rendimiento final alcanzado tras 6 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	77,3	65,1
Ácido azelaico	79,8	67,2

50 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 observarse en la tabla 2, lo 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	3,3	8,9

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la escisión oxidativa de derivados de ácidos carboxílicos insaturados para la producción de ácidos carboxílicos saturados y derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- suministrar a un primer reactor continuo por lo menos un derivado de un ácido carboxílico insaturado, un compuesto oxidante y un catalizador que puede 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 dicho compuesto intermedio, un compuesto que contiene oxígeno y un catalizador que puede catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales a grupos carboxílicos, para obtener ácidos monocarboxílicos saturados (i) y derivados de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii);
 - separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los derivados de ácidos carboxílicos que presentan más de una función ácido (ii);
- teniendo lugar las operaciones para suministrar los reactivos y extraer los productos simultáneamente durante la duración completa del procedimiento, y permaneciendo sin modificar sustancialmente las condiciones del procedimiento en cada etapa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el derivado del ácido carboxílico insaturado es un éster que comprende un grupo alquilo C1-C9.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho éster comprende un grupo alquilo que es etilo o propilo.
4. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el éster es el oleato de metilo.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos ácidos carboxílicos insaturados están presentes en aceites vegetales que 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 cuphea, aceites de brasicáceas y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, 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.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos ácidos carboxílicos insaturados 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 erúxico), ácido 15-tetracosenoico (ácido nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (ácido linoleico) y ácido linoléico (ácido 9,12,15-octadecatrienoico).
8. 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 erúxico).
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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 o de manganeso, que incluyen 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.
13. 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%, siendo el compuesto oxidante de la etapa (b) aire.

5 14. 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.

10 15. 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.

16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa c) se lleva a cabo por destilación, preferentemente por destilación en capa fina.

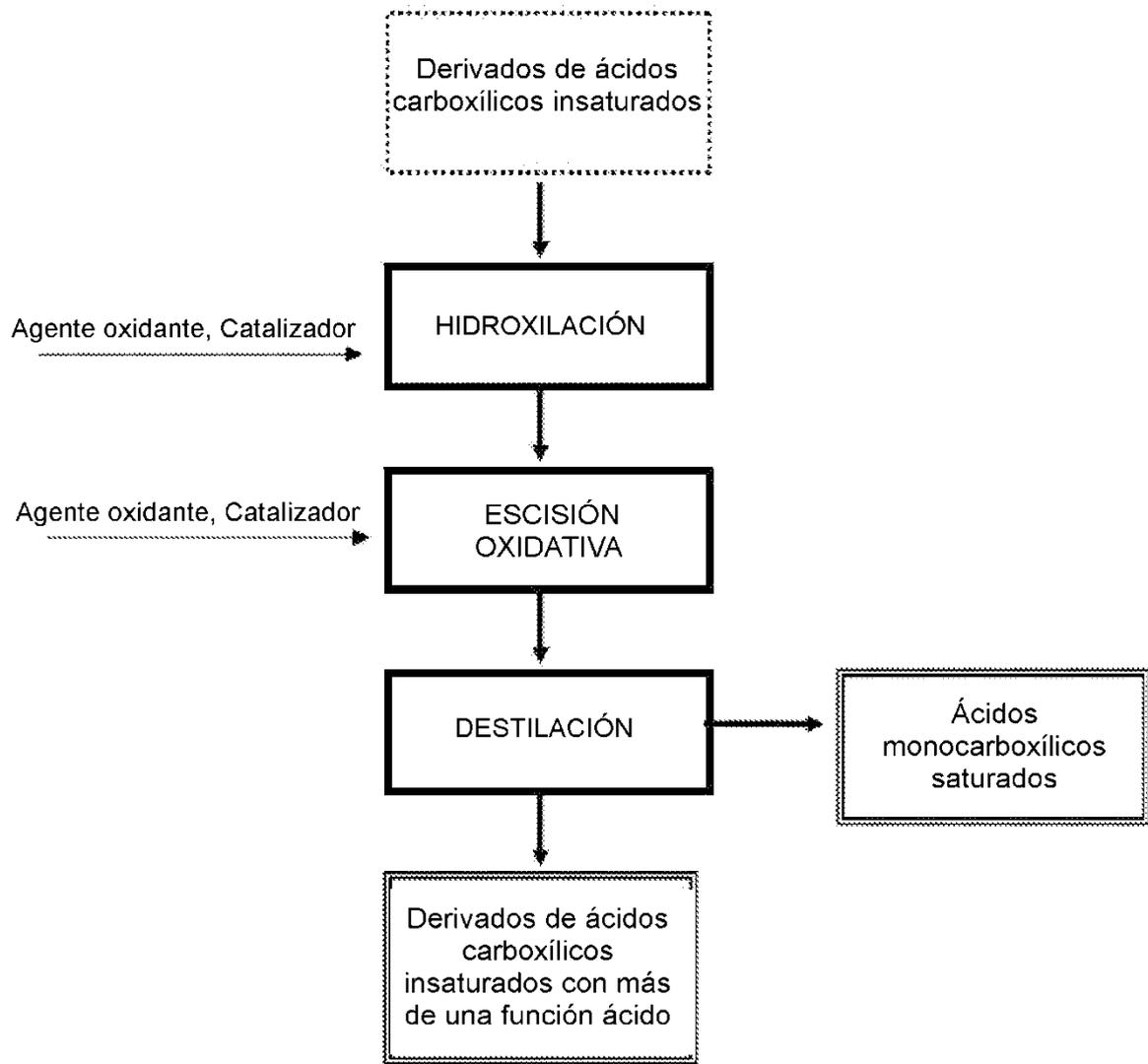


Fig. 1: Diagrama de flujo del procedimiento según la presente invención

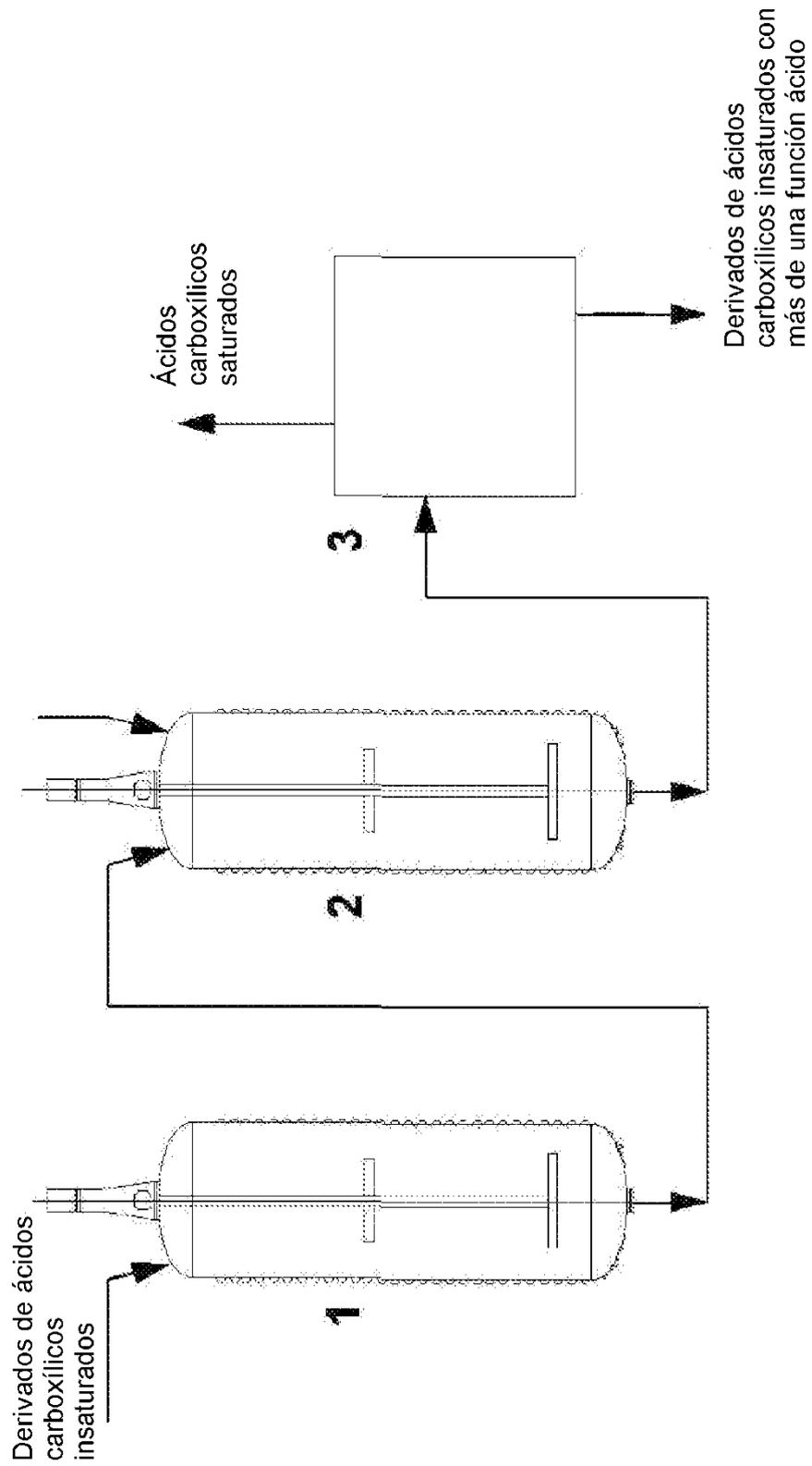


Fig. 2: Diagrama de la planta en la que tiene lugar el procedimiento.

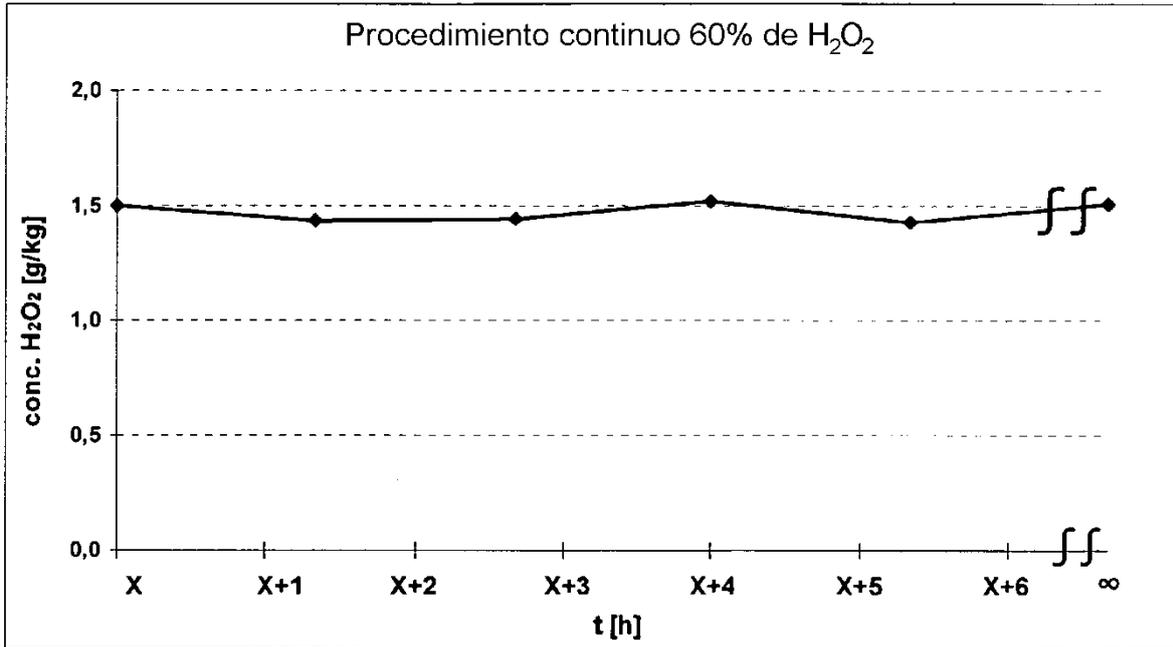


Fig. 3: Concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción durante la etapa a) del ejemplo 1 (procedimiento continuo según la presente invención con una concentración inicial de H₂O₂ del 60%).

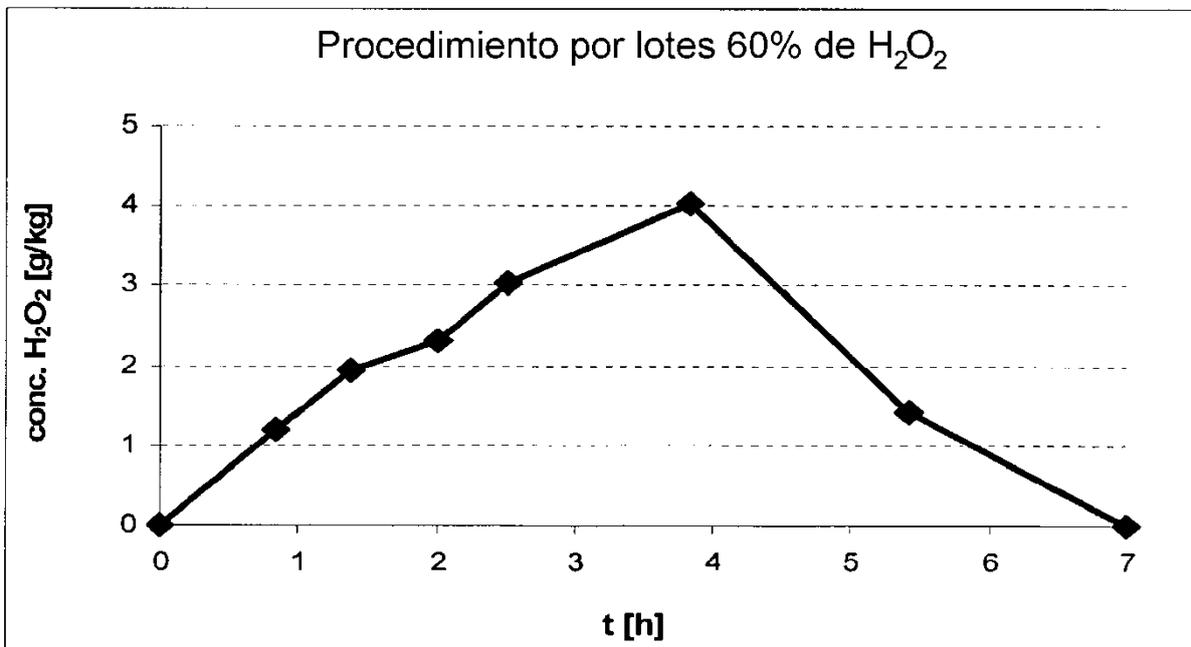


Fig. 4: Concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 2 comparativo (procedimiento por lotes con una concentración inicial de H₂O₂ del 60%).

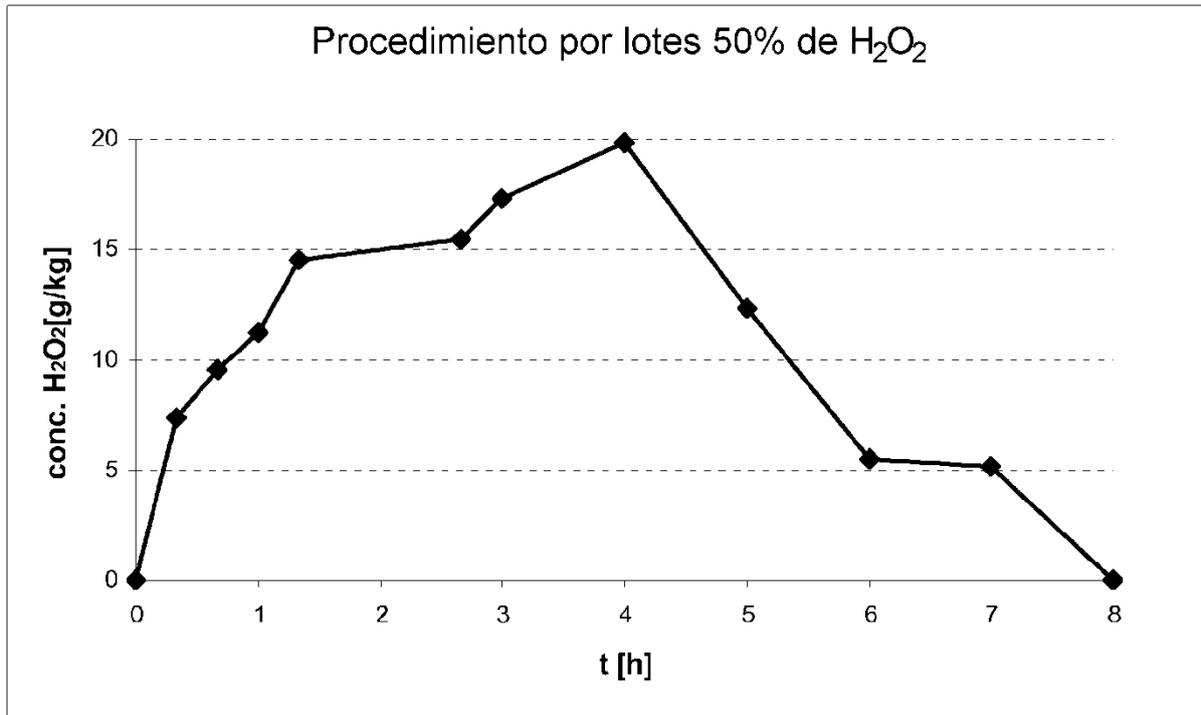


Fig. 5: Concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo durante la etapa a) del ejemplo 3 comparativo (procedimiento por lotes con una concentración inicial de H_2O_2 del 50%).