(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 710 799**

(51) Int. CI.:

C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 67/31 (2006.01)
C07C 67/313 (2006.01)
C07C 51/245 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2015 PCT/EP2015/054938**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15135929**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2015 E 15712542 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3116847**

(54) Título: **Procedimiento para la síntesis de ésteres dialquílicos alifáticos a partir de aceites vegetales**

(30) Prioridad:

11.03.2014 IT MI20140374

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BASTIOLI, CATIA;
CAPUZZI, LUIGI y
DIGIOIA, FRANCESCA

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis de ésteres dialquílicos alifáticos a partir de aceites vegetales

Esta invención se refiere a un procedimiento para obtener ésteres dialquílicos alifáticos saturados que comprende la etapa 1) de hacer reaccionar una mezcla de triglicéridos que contiene al menos un triglicérido de al menos un ácido dicarboxílico saturado con un alcohol alifático en presencia de uno o más catalizadores capaces de catalizar las reacciones de esterificación y transesterificación, y la etapa 2) de separar los ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos de la mezcla de reacción obtenida al final de la etapa 1), en donde el procedimiento se define en las reivindicaciones.

El procedimiento según esta invención hace posible obtener derivados de ácidos dicarboxílicos saturados altamente puros a partir de aceites vegetales, que se pueden usar ventajosamente para la polimerización, de manera simple y económica.

Las solicitudes de patentes WO 2008/138892 y WO 2011/080296 describen procedimientos por lotes y procedimientos continuos para obtener ácidos dicarboxílicos, en particular ácido azelaico, a partir de aceites vegetales. En estos procedimientos, una vez que han sido separados los ácidos monocarboxílicos obtenidos por la escisión oxidativa de los dobles enlaces, los triglicéridos que contienen ácido azelaico se someten a hidrólisis y tratamientos subsiguientes para separar el ácido azelaico de la glicerina y los ácidos monocarboxílicos saturados de cadena larga inicialmente presentes. en los triglicéridos que se liberan durante la reacción de hidrólisis.

El documento WO 2008/138892 describe una serie de extracciones con agua caliente para separar el ácido azelaico y la glicerina de los ácidos monocarboxílicos saturados, seguido por la cristalización del ácido enfriando la solución acuosa. En el documento WO 2011/080296, la glicerina se separa por centrifugación de la fase acuosa y, posteriormente, la fase orgánica que contiene ácido azelaico se somete a una evaporación en película fina y destilación en una columna para separar el ácido azelaico de los ácidos monocarboxílicos saturados.

Sin embargo, el primer procedimiento tiene la desventaja de que requiere cantidades muy grandes de agua para la extracción de ácido azelaico, cuya solubilidad no despreciable en el agua, incluso a temperatura ambiente, ayuda a reducir el rendimiento de la recuperación del producto; el segundo procedimiento requiere operaciones complejas y costosas para purificar el ácido azelaico de los ácidos monocarboxílicos saturados de cadena larga, tales como los ácidos palmítico y esteárico, que interfieren, en caso de que se utilizara en reacciones de polimerización.

Los procedimientos de esterificación de mezclas de triglicéridos que contienen triglicéridos de ácidos dicarboxílicos están descritos para preparar estructuras oligoméricas en las solicitudes de patentes WO 2012/085012 y WO 2013/189915. Se obtienen en esos procedimientos cantidades limitadas de ésteres alquílicos como subproductos.

En cambio, con el procedimiento según esta invención, es posible obtener derivados de ácido dicarboxílico tales como ésteres dialquílicos alifáticos a partir de aceites vegetales con altos rendimientos y con alta pureza, y estos se pueden usar fácilmente para reacciones de polimerización.

Estos ésteres dialquílicos alifáticos se separan fácilmente de la glicerina y de los monoésteres de ácidos de cadena larga, lo que simplifica notablemente las operaciones de separación de los productos. Esto también hace posible recuperar altas concentraciones de glicerina obtenida como un subproducto.

Esta invención se refiere en particular a un procedimiento para la producción de ésteres dialquílicos alifáticos en el cual los triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos se someten a una reacción que esterifica los grupos carboxilo libres y a una reacción que transesterifica los grupos carboxilo unidos al glicerol. Dependiendo de los catalizadores seleccionados, es posible que estas reacciones se realicen de forma simultánea o por separado en dos fases sucesivas.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento según la invención.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de una realización preferida del procedimiento según la invención que incluye tres etapas preliminares para obtener triglicéridos que contienen al menos un ácido dicarboxílico (etapas a), b), c)).

Es objeto de la presente invención un procedimiento para preparar ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos saturados a partir de una mezcla de triglicéridos que contiene

- al menos un triglicérido de al menos un ácido dicarboxílico saturado y
- al menos un 65 % de glicéridos de la fórmula R_x-O-CH_2-CH(OR_y)-CH_2-O-R_z,

en donde R_x, R_y, R_z se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, residuos de ácido monocarboxílico C_6-C_{24} y residuos de ácido dicarboxílico C_6-C_{24}, y en donde al menos uno de R_x, R_y, R_z es un residuo de ácido dicarboxílico C_6-C_{24},

que comprende las etapas de:

1) hacer reaccionar con un alcohol alifático dicha mezcla de triglicéridos, en presencia de uno o más catalizadores capaces de catalizar las reacciones de esterificación y/o transesterificación;

2) separar los ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos saturados de la mezcla de reacción obtenida al final de la etapa 1).

El contenido en porcentaje de los glicéridos mencionados anteriormente se entiende como el % del área medida por análisis de HPLC-MS operando en modo de gradiente con ionización ESI (+/−), utilizando un espectrómetro de masas equipado con una columna Kinetex Phenomenex 2,6 µm C8 100 Á 100 × 2,1 mm a 40 ºC y detector PDA, con ácido fórmico al 1 % (A) y CH_3CN (B) como disolvente y el siguiente gradiente: 0 min (A/B = 80/20), 2 min (A/B = 80/20), 40 min (A/B = 5/95), 50 min (A/B = 5/95), 55 min (A/B = 80/20); caudal 0,5 ml/min; barrido completo 100-2000 Da.

La mezcla de reacción obtenida al final de la etapa 1) contiene glicerina, ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos y posiblemente ésteres alifáticos de ácidos monocarboxílicos presentes en los triglicéridos de partida. La etapa 2) está destinada a separar dichos ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos de la glicerina y de dichos ésteres alifáticos de ácidos monocarboxílicos.

La composición peculiar de la mezcla de triglicéridos de partida permite proporcionar los ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos saturados separados con rendimientos particularmente altos. De manera ventajosa, dicho rendimiento es igual o superior al 60 % en peso con respecto al contenido teórico de ácido dicarboxílico de la mezcla de triglicéridos de la etapa 1). Más ventajosamente, dicho rendimiento es igual o superior al 70 % en peso.

El al menos un triglicérido de al menos un ácido dicarboxílico que se somete a las reacciones de esterificación y transesterificación de la etapa 1) de este procedimiento es un triglicérido en el que uno o más de los oxígenos de los grupos hidroxilo del residuo de glicerol están unidos a un residuo de ácido dicarboxílico alifático.

Cuando una molécula de triglicérido contiene dos o tres residuos de ácido dicarboxílico, estos residuos de ácido dicarboxílico pueden ser iguales o diferentes.

Dichos ácidos dicarboxílicos son saturados y son preferiblemente del tipo alfa-omega.

En la etapa 1) del procedimiento, se hace que los triglicéridos de al menos un ácido dicarboxílico reaccionen con uno o más alcoholes alifáticos.

Son ejemplos típicos de alcoholes alifáticos los monoalcoholes C_1-C_{10} de cadena lineal o ramificada. Son preferidos los alcoholes C_1-C_8 y son aún más preferidos los alcoholes C_1-C_4. De manera ventajosa se utilizan alcoholes primarios. Son ejemplos de alcoholes preferidos metanol, etanol, n-propanol y n-butanol. Más preferiblemente se utiliza n-butanol.

Las reacciones de esterificación y transesterificación realizadas en el curso de la etapa 1) de este procedimiento se pueden realizar simultáneamente en una sola fase o en dos fases sucesivas.

Cuando la reacción de esterificación de los grupos ácidos libres y la reacción de transesterificación de los grupos ácidos unidos al glicerol se realizan simultáneamente, se utiliza un ácido fuerte como catalizador para la etapa 1).

Para los fines de esta invención, el ácido fuerte se selecciona preferiblemente entre ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilsulfónicos, resinas sulfónicas o tierras ácidas tales como montmorillonitas del tipo KSF, y los ácidos inorgánicos u orgánicos de Bronsted que tienen una constante de disociación Ka > 55 (pKa < -1,74) a 25 ºC. El catalizador se selecciona más preferiblemente entre ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilsulfónicos, resinas sulfónicas o tierras ácidas tales como montmorillonitas del tipo KSF.

La cantidad de catalizador puede variar dependiendo del tipo de ácido preseleccionado y, en general, comprende entre 0,1 y 5 % en peso con respecto a la mezcla que se tiene que esterificar.

La reacción simultánea de esterificación y transesterificación se realiza utilizando un exceso de alcohol alifático con respecto a los grupos carboxílicos presentes en la mezcla a una temperatura interna preferiblemente comprendida entre 80 ºC y la temperatura de reflujo del alcohol en la mezcla de reacción, que normalmente es hasta un máximo de 200 ºC, y eliminando el agua que se forma en el curso de la esterificación.

Los expertos en la técnica serán capaces de identificar las condiciones de temperatura adecuadas en función de la cantidad y el tipo de alcohol presente. En el caso de n-butanol, se usa una temperatura entre 80 y 160 ºC, preferiblemente entre 120 ºC y 150 ºC.

Una vez completa la reacción, el exceso de alcohol se separa por destilación a vacío a una temperatura preferiblemente entre 50-100 ºC.

Cuando la reacción para la esterificación de los grupos ácidos libres se realiza por separado con respecto a la reacción para la transesterificación de los grupos ácidos unidos al glicerol, es necesario utilizar un ácido débil como catalizador para la primera fase en la etapa 1) (es decir, la reacción de esterificación de los grupos ácidos libres).

Para los fines de esta invención, el ácido débil es diferente de los ácidos fuertes y se selecciona preferiblemente entre ácido fosfórico, ácido túngstico, ácido molíbdico, ácido fosfotúngstico, montmorillonitas débilmente ácidas (por ejemplo del tipo K-10) y ácidos orgánicos o inorgánicos de Bronsted que tienen una constante o constantes de disociación $Ka \leq 1 \times 10^{-2}$ ($pKa \geq 2$) a 25 ºC.

Preferiblemente, el catalizador de esterificación se selecciona entre ácido fosfórico, ácido túngstico, ácido molíbdico, ácido fosfotúngstico o montmorillonitas débilmente ácidas (por ejemplo del tipo K-10).

La cantidad de catalizador puede variar dependiendo del tipo de ácido preseleccionado y, en general, se encuentra entre el 0,1 y el 5 % en peso con respecto a la mezcla que se tiene que esterificar.

La reacción de esterificación se realiza utilizando una cantidad de alcohol alifático que es suficiente para esterificar los grupos carboxílicos libres presentes en la mezcla a una temperatura que normalmente corresponde a la del punto de ebullición del alcohol, preferiblemente entre 80 y 200 ºC, y eliminando el agua que se forma en el curso de la reacción.

Al finalizar la conversión, se ajusta la temperatura a un valor por debajo del punto de ebullición del alcohol, se añade una base fuerte junto con exceso de alcohol o, en cualquier caso, una cantidad suficiente para transesterificar con la glicerina, y se ajusta la temperatura a la temperatura de reflujo de la mezcla durante el tiempo necesario para completar la reacción (segunda subfase en la etapa 1).

La base fuerte utilizada como catalizador para la segunda subfase en la etapa 1) (es decir, la transesterificación de los grupos ácidos unidos al glicerol) se selecciona preferiblemente del grupo que comprende hidróxidos alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio) y alcóxidos alcalinos (metilato de sodio, t-butilato de potasio).

La cantidad de base puede depender del tipo seleccionado y debe estar en cantidad suficiente para neutralizar el catalizador ácido utilizado durante la etapa de esterificación y catalizar la posterior transesterificación; en general, esta se encuentra entre el 0,2 y el 10 % en peso con respecto a la mezcla que se tiene que esterificar.

Una vez completa la reacción, el exceso de alcohol se separa por destilación a vacío a una temperatura preferiblemente entre 50 y 100 ºC.

La separación de la glicerina en la etapa 2) del procedimiento según la invención puede tener lugar de diferentes maneras dependiendo de cómo se realiza la etapa 1).

En el primer caso (es decir, etapa 1 realizada en una sola fase), una vez que el alcohol en exceso ha sido separado por destilación, la mayor parte de la glicerina se separa de la fase oleosa que contiene la mezcla de ésteres alifáticos como resultado del enfriamiento a temperatura ambiente y se recupera, por ejemplo, por sedimentación. La fase oleosa se lava con agua para reducir la acidez y eliminar la glicerina restante, y después de neutralización y concentración del agua, se puede recuperar y reunir con la obtenida previamente.

En el segundo caso (es decir, etapa 1 realizada en dos fases), el residuo de destilación se lava normalmente con agua para recuperar la glicerina y se deshidrata.

En cualquier caso, una vez que la glicerina se ha separado, la mezcla de reacción restante contiene principalmente diésteres alifáticos de ácidos dicarboxílicos.

Dependiendo de la composición del material de partida, la mezcla de reacción también puede contener ésteres de ácido monocarboxílico formados después de la reacción de transesterificación, además de un residuo de reacción que contiene oligómeros.

Los diésteres de ácido dicarboxílico se separan por lo tanto de dichos monoésteres de ácido monocarboxílico, de manera ventajosa por destilación en condiciones de alto vacío.

Los diésteres obtenidos al final de la etapa 2) son particularmente adecuados para uso en polimerización.

Si se usan en la polimerización, dichos diésteres pueden ser sometidos ventajosamente a tratamientos de transesterificación preliminar con dioles, por ejemplo con butanodiol.

El material de partida adecuado para este procedimiento es una mezcla de triglicéridos que comprende uno o más triglicéridos que contienen al menos un ácido dicarboxílico, que puede ser el mismo o diferente. Dicha mezcla de triglicéridos comprende también al menos 65 %, preferiblemente al menos 70 %, más preferiblemente al menos 75

%, aún más preferiblemente al menos 80 % de glicéridos de la fórmula R_x-O-CH_2-CH(OR_y)-CH_2-O-R_z, en donde R_x, R_y, R_z se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, residuos de ácido monocarboxílico C_6-C_{24} y residuos de ácido dicarboxílico C_6-C_{24}, y en donde al menos uno, preferiblemente al menos dos de R_x, R_y, R_z son residuos de ácido dicarboxílico C_6 -C_{24}.

Por ácidos dicarboxílicos C_6-C_{24} se entienden diácidos alifáticos, preferiblemente del tipo alfa-omega. El ácido subérico, ácido azelaico, ácido brasílico y sus mezclas son particularmente preferidos.

Por ácidos monocarboxílicos C_6-C_{24} se entienden monoácidos alifáticos que pueden ser saturados o insaturados y sustituidos o insustituidos.

Los ácidos monocarboxílicos insustituidos preferidos son monoácidos que tienen una longitud de cadena de C_{9-24}; son particularmente preferidos los ácidos palmítico, esteárico, oleico, araquídico, behénico y lignocérico.

Cuando están presentes residuos de ácido monocarboxílico sustituido, se prefieren ácidos monocarboxílicos de cadena larga que tienen uno o más grupos cetona y/o grupos hidroxilo en posiciones no terminales, y entre estos son particularmente preferidos los hidroxiácidos C_{12}-C_{24} que contienen al menos un grupo hidroxilo secundario. Son ejemplos de ácidos monocarboxílicos sustituidos que pueden estar presentes el ácido 9-hidroxiesteárico, el ácido 9-cetoesteárico, el ácido 10-cetoesteárico, el ácido 10-hidroxiesteárico, el ácido dihidroxipalmítico, el ácido dihidroxiesteárico, el ácido dihidroxioleico, el ácido dihidroxiaraquídico y el ácido dihidroxibehénico.

El contenido de glicéridos con residuos de ácido carboxílico que llevan grupos ceto es preferiblemente inferior al 10 % (área por HPLC-MS). Según una realización preferida, dicha mezcla comprende menos del 5 % de glicéridos con residuos de ácido carboxílico que llevan grupos ceto.

El peso molecular promedio en número (Mn) de dicha mezcla de triglicéridos es ventajosamente inferior a 400 Da cuando se mide por análisis GPC después de calibración con estándar de poliestireno.

Dichos triglicéridos que contienen al menos un ácido dicarboxílico se pueden obtener ventajosamente a partir de aceites vegetales que contienen ácidos carboxílicos insaturados utilizando medios conocidos. Un ejemplo son las reacciones oxidativas que escinden los dobles enlaces presentes en los ácidos carboxílicos insaturados. Estas reacciones se pueden realizar utilizando uno o más agentes oxidantes tales como, por ejemplo, peróxidos inorgánicos y orgánicos, perácidos, ácido nítrico, permanganatos, peryodatos, O_2, O_3 o mezclas de gases que los contienen.

En particular, las mezclas de triglicéridos obtenidas por procedimientos de escisión oxidativa de aceites vegetales utilizando peróxidos, tales como el peróxido de hidrógeno, y O_2 o mezclas que contienen O_2 se usan ventajosamente como material de partida para este procedimiento. Son ejemplos preferidos los procedimientos descritos en las solicitudes WO 2008/138892, WO 2011/080296 o WO 2013/079849 A1.

Son particularmente preferidas las mezclas de triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos obtenidas después de la etapa c) de separación de ácidos monocarboxílicos saturados por medio de los procedimientos descritos en las solicitudes WO 2008/138892 y WO 2011/080296.

Según una realización preferida, los triglicéridos que contienen al menos un ácido dicarboxílico saturado según esta invención se preparan a partir de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados por medio de un procedimiento que comprende las etapas de:

a) hacer que los triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados reaccionen con 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;

b) hacer que dicho compuesto intermedio reaccione con el oxígeno, o con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno, y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales a grupos carboxilo para obtener (i) ácidos monocarboxílicos saturados y (ii) triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados;

c) separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados (ii).

Por aceites vegetales que contienen ácidos carboxílicos insaturados se entiende o bien el producto de prensado sin modificar o bien un aceite que ha sufrido modificaciones químicas o químicas y físicas, tales como por ejemplo tratamientos de purificación o enriquecimiento por enzimas. Son ejemplos de aceites vegetales: aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cardo, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatrofa, aceite de semilla de cufea, aceites de Brassicaceae tales como *Crambe abyssinica, Brassica carinata, Brassica napus* (colza), aceite de lesquerella y otros aceites que tienen un alto contenido de ácidos monoinsaturados. El uso de aceite de girasol, aceite de cardo y aceites de Brassicaceae es

particularmente preferido. Aún es más preferido el uso de aceite de girasol y aceite de cardo que tienen un alto contenido de ácido oleico y aceites de Brassicaceae que tienen un alto contenido de ácido erúcico.

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

Los ácidos carboxílicos monoinsaturados son particularmente preferidos. El uso de ácido oleico y ácido erúcico es particularmente ventajoso en el procedimiento según la invención.

Como se ha mencionado, los triglicéridos de partida normalmente contienen también ácidos monocarboxílicos saturados que permanecen unidos a la glicerina junto con los ácidos dicarboxílicos (ii) al final de la etapa c). En general, los triglicéridos presentes en los aceites de partida contienen ácidos monocarboxílicos saturados de cadena media-larga, es decir, aquellos con una longitud de cadena de C_5 o más. Los aceites utilizados preferiblemente pueden contener triglicéridos de ácidos monocarboxílicos saturados de cadena larga, es decir, los de C_{12} o más, preferiblemente C_{14}-C_{24}.

En una forma del procedimiento para preparar triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados según la invención, el catalizador no se elimina al final de la etapa a).

En una forma preferida, la etapa b) se realiza sin la adición de agua aparte de aquella en la que se disuelve el catalizador. Ventajosamente, dicha etapa b) comprende una fase acuosa y una fase orgánica con una relación agua/diol inferior a 1:3.

La sustancia oxidante utilizada para realizar la etapa a) es preferiblemente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene concentraciones entre 30 y 80 %, preferiblemente entre 40 y 70 % y aún más preferiblemente entre 49 y 65 %.

En la etapa b) el diol resultante de la etapa a) se hace reaccionar con oxígeno o con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno. El uso de aire es particularmente ventajoso. También se puede utilizar aire enriquecido con oxígeno.

El catalizador en la etapa a) pertenece al grupo de elementos de transición. Se utilizan ventajosamente Fe, Mn, Mo, Nb, Os, Re, Ti, V, W, Zr y sus ácidos, sales alcalinas y complejos, como catalizadores en fase homogénea o heterogénea, posiblemente en forma soportada o nanoestructurada. El uso de ácido túngstico o ácido fosfotúngstico es particularmente preferido. Este catalizador está presente en cantidades entre 0,03 % y 3 % en moles, preferiblemente entre 0,05 % y 1,8 % en moles y aún más preferiblemente entre 0,06 % y 1,5 % en moles con respecto a los moles totales de compuestos insaturados. En una forma preferida del procedimiento, el catalizador se puede añadir en la forma de una solución en un disolvente no orgánico.

En lo que respecta al catalizador para la etapa b), éste pertenece al grupo de elementos de transición. Se utilizan ventajosamente 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, posiblemente en forma soportada o nanoestructurada. Es particularmente preferido el uso de sales de cobalto, tales como por ejemplo acetato, cloruro, sulfato, bromuro y nitrato, utilizadas en cantidades entre 0,05 % y 3 % en moles, preferiblemente entre 0,1 % y 2 % en moles y aún más preferiblemente entre 0,3 % y 1,5 %. en moles con respecto al diol producido durante la etapa a). El uso de acetato de cobalto y cloruro de cobalto es particularmente preferido.

Se puede añadir un ácido inorgánico al catalizador en la etapa b). Son ejemplos de ácidos inorgánicos, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico y sus mezclas.

Se puede añadir una pequeña cantidad del compuesto intermedio obtenido al final de la etapa a) cuando se inicia la etapa a), dado que los dioles presentes fomentan la activación de la reacción. Este compuesto intermedio se puede añadir en una cantidad ≤ 5 %, preferiblemente ≤ 3 % en peso con respecto al aceite de partida.

Ventajosamente, se hace que el nitrógeno o el aire circulen durante la etapa a) para eliminar parte del agua producida en el proceso. De esta manera se evita la dilución excesiva de H_2O_2. Una alternativa a la corriente de estos gases es la evaporación al vacío.

La temperatura de reacción para la etapa a) y la etapa b) está ventajosamente entre 45 y 95 ºC, preferiblemente entre 50 y 90 ºC.

La temperatura de reacción en la etapa a) está ventajosamente entre 55 y 80 ºC.

La temperatura de reacción en la etapa b) está ventajosamente entre 55 y 90 ºC, aún más ventajosamente entre 60 y 70 ºC.

De manera ventajosa, el tiempo medio de permanencia en el reactor para realizar tanto la etapa a) como la etapa b) está entre 2 y 8 horas.

En una forma preferida del procedimiento, el producto intermedio que resulta de la etapa a) se añade directamente al reactor en el que se lleva a cabo la etapa b).

La etapa a) se lleva a cabo preferiblemente a presión atmosférica o bajo ligero vacío.

La etapa b) se lleva a cabo preferiblemente con aire a una presión ≤ 50 atm, preferiblemente ≤ 25 atm.

Ventajosamente, la fase acuosa se separa de la fase orgánica al final de la etapa b). La fase acuosa contiene los catalizadores para 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 comprende una mezcla que comprende sustancialmente (i) ácidos monocarboxílicos saturados libres formados por el procedimiento de escisión oxidativa, y (ii) triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados, ácidos monocarboxílicos saturados presentes en la mezcla de partida, y posiblemente ácidos dihidroxicarboxílicos (dioles vecinales) formados al final de la etapa a) y que no se han convertido en el curso de la etapa b).

En una forma preferida del procedimiento en la que se usa como material de partida aceite con un alto contenido en ácido oleico, la fase orgánica comprende sustancialmente ácido pelargónico y triglicéridos de los ácidos azelaico, palmítico, esteárico y dihidroxiesteárico.

En otra forma preferida del procedimiento en la que se usan como material de partida aceites que tienen un alto contenido de ácido erúcico, la fase orgánica comprende sustancialmente ácido pelargónico y triglicéridos de los ácidos azelaico, brasílico, palmítico, esteárico, dihidroxiesteárico y dihidroxibehénico.

En la etapa c) del procedimiento para preparar triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos, la fase orgánica obtenida como producto de la escisión oxidativa se añade a un equipo adecuado para separar los ácidos monocarboxílicos de cadena C_5-C_{10} libres (i) de la mezcla de reacción que comprende triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos (ii). La separación se realiza de manera ventajosa por medio de procedimientos de destilación. Se prefieren todos los procedimientos de destilación que no den lugar a un fuerte estrés térmico sobre la mezcla de productos obtenidos durante la etapa b), tales como por ejemplo la destilación con flujo de vapor o en evaporadores en película fina. Ventajosamente, la mezcla evaporada de ácidos monocarboxílicos se puede someter además a destilación para obtener ácidos monocarboxílicos C_5-C_{10} que tienen un mayor grado de pureza.

En una forma preferida del procedimiento, los ácidos monocarboxílicos se separan de la mezcla que contiene los triglicéridos mediante el uso de un evaporador en película fina.

Un aspecto ventajoso del procedimiento según esta invención reside en el hecho de que el residuo de destilación obtenido al final de la etapa 2) es un producto de alto valor que se puede usar directamente en composiciones de elastómeros, por ejemplo para la producción de neumáticos. Ventajosamente, este residuo encuentra uso en composiciones de elastómeros como un aceite extensor.

Dependiendo del tipo de aceites vegetales utilizados para la preparación de triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos, se pueden obtener diésteres de diferentes ácidos dicarboxílicos C_2-C_{24}, tales como por ejemplo: 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 o ácido pentadecanodicarboxílico. El ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido brasílico y sus mezclas son particularmente adecuados para los fines de esta invención.

En una forma preferida del procedimiento según la invención, se obtiene principalmente azelato de dibutilo a partir de triglicéridos esterificantes que contienen ácidos dicarboxílicos preparados por escisión oxidativa de aceites que tienen un alto contenido oleico con butanol.

El procedimiento según esta invención se puede realizar en modo de lotes o en modo continuo. Preferiblemente el procedimiento se lleva a cabo en modo continuo.

El procedimiento según la invención se describirá ahora en base a ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1 (esterificación y transesterificación en dos fases)

Se utilizó como material de partida una mezcla que comprende principalmente triglicéridos con un contenido en ácido azelaico de 47 % en peso obtenida como un residuo de destilación después de la etapa c) del procedimiento de escisión oxidativa descrito en el Ejemplo 1 del documento WO2008/138892 (denominado "triglicérido ácido").

El análisis por HPLC-MS de la mezcla reveló la presencia de 94 % de glicéridos de la fórmula R_x-O-CH_2-CH(OR_y)-CH_2-O-R_z, según la invención, en donde al menos uno de R_x, R_y y/o R_z es ácido azelaico. La viscosidad cinemática de la mezcla de triglicéridos a 100 ºC fue de 86,8 cSt.

Etapa 1)

Se colocaron en un matraz de 1000 ml con un agitador mecánico, un termómetro y un dispositivo Marcusson para la recogida del agua, los siguientes materiales:

- 300 g de triglicérido ácido
- 1 g de H_3PO_4 al 85 %
- 50 g de n-butanol.

Se calentó el matraz a reflujo (temperatura interna 160 ºC); el agua que se formó a partir de la condensación se eliminó por destilación, añadiendo gradualmente otros 100 g de alcohol para compensar el eliminado del equilibrio de la reacción, de manera que la temperatura de la mezcla se mantuviera a unos 160 ºC.

Esto se continuó durante 8 horas hasta que cesó la formación de agua.

Se elevó la temperatura a 120 ºC y se añadieron al matraz los siguientes materiales:

- 7 g de t-butilato de potasio,
- 150 g de butanol

y se mantuvo a reflujo durante 4 horas.

Etapa 2)

Al final, el exceso de butanol se eliminó por destilación a presión reducida, el residuo se lavó varias veces con agua para recuperar la glicerina, se deshidrató y se destiló a vacío a 1 mm Hg [aproximadamente 133 Pa] a 270 ºC en un aparato de destilación.

Se obtuvieron 250 g de destilado y 120 g de residuo (que corresponden a una relación de destilado a residuo de 68/32).

El rendimiento de azelato de dibutilo calculado sobre el contenido del destilado fue del 72 %.

Se obtuvo un producto de grado polimérico mediante destilación en una columna de 20 platos.

Ejemplo 2 (esterificación y transesterificación en una única fase)

Etapa 1)

Se colocaron en un matraz de 1000 ml con un agitador mecánico, un termómetro y un dispositivo Marcusson para recoger el agua, los siguientes materiales:

- 300 g de triglicérido ácido obtenido como se describe en el Ejemplo 1,
- 1,5 g de H_2SO_4 al 96 %,
- 200 g de n-butanol.

Se calentó la mezcla a una temperatura interna de 135 ºC, separando por destilación el agua que se formó a partir de la condensación. La reacción se detuvo después de 2,5 horas cuando el agua dejó de producirse.

Etapa 2)

El exceso de butanol se separó por evaporación a vacío, calentando a aproximadamente 70 ºC en un aparato de destilación; al final de esto, la masa de reacción se vertió en un embudo de separación, y se dejó separar la glicerina a temperatura ambiente.

Se separó la glicerina y se lavó la fase oleosa con agua hasta pH neutro.

Se deshidrató la fase orgánica a vacío y después se destiló bajo un vacío de 1 mm Hg hasta que alcanzó los 270 ºC en el aparato de destilación.

Se obtuvieron 290 g de destilado y 125 g de residuo (que corresponde a una relación de destilado a residuo de 70/30).

El rendimiento de azelato de dibutilo calculado sobre el contenido del destilado fue del 80 %.

Ejemplo 3 (esterificación y transesterificación en una única fase)

Etapa 1)

Se colocaron en un matraz de 1000 ml con un agitador mecánico, un termómetro y un dispositivo Marcusson para la recogida del agua, los siguientes materiales:

- 200 g de triglicérido ácido obtenido como se describe en el Ejemplo 1,
- 1,0 g de H_2SO_4 al 96 %,
- 370 g de n-butanol.

Se calentó la mezcla a una temperatura interna de 135 ºC, separando por destilación el agua que se formó a partir de la condensación. La reacción se detuvo después de 6 horas cuando el agua dejó de producirse.

Etapa 2)

El exceso de butanol se separó por evaporación a vacío, calentando a aproximadamente 80 ºC en un aparato de destilación; al finalizar, se vertió la masa de reacción en un embudo de separación, y se dejó separar la glicerina a temperatura ambiente.

Se separó la glicerina y la fase oleosa se lavó con agua hasta pH neutro.

Se deshidrató la fase orgánica a vacío y después se destiló bajo un vacío de 1 mm Hg hasta que alcanzó los 270 ºC en el aparato de destilación.

Se obtuvieron 195 g de destilado y 76 g de residuo (que corresponde a una relación de destilado a residuo de 72/28).

El rendimiento de azelato de dibutilo calculado sobre el contenido del destilado en comparación con el contenido de triglicéridos de partida fue del 84 %.

Ejemplo 4 (esterificación y transesterificación en una única fase)

Etapa 1)

Una solución que comprende:

- 200 g de triglicérido ácido obtenido como se describe en el Ejemplo 1
- 370 g de n-butanol

se alimentó por medio de una bomba peristáltica al fondo de un reactor cilíndrico con una camisa calentada a 115 ºC y se llenó con 100 ml de resina sulfónica Amberlyst 36; en la parte superior de la columna, un cabezal de destilación recogió la mezcla azeotrópica de agua/butanol, mientras que el líquido volvía a circular a través de la bomba.

Se continuó la circulación hasta que dejó de producirse agua (aproximadamente 4 horas).

Etapa 2)

El exceso de butanol se separó por evaporación a vacío, y el residuo se trató como se ha descrito en el ejemplo anterior.

Se obtuvo un rendimiento de azelato de dibutilo del 85 % al final de la destilación.

Ejemplo comparativo

Se reprodujo el ejemplo 1 de la solicitud de patente WO 2012/085012. El análisis por HPLC-MS de la mezcla de triglicéridos después de evaporación de los ácidos carboxílicos libres en un evaporador en película fina reveló la presencia de 43 % (área) de glicéridos de la fórmula $Rx\text{-}R_x\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OR_y)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}R_z$, según la invención, en donde al menos uno de R_x, R_y y/o R_z es ácido azelaico. La viscosidad cinemática a 100 ºC de la mezcla resultante de triglicéridos fue de 692 cSt.

Se realizó una esterificación con alcohol butílico catalizada por ácido sulfúrico y la evaporación de los ésteres butílicos volátiles permitió obtener una relación de destilado a residuo de sólo 50/50.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos saturados a partir de una mezcla de triglicéridos que contiene

- al menos un triglicérido de al menos un ácido dicarboxílico saturado y
- al menos un 65 % de glicéridos de la fórmula R_x-O-CH_2-CH(OR_y)-CH_2-O-R_z, medido por análisis por HPLC-MS

en donde R_x, R_y, R_z se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, residuos de ácido monocarboxílico C_6-C_{24} y residuos de ácido dicarboxílico C_6-C_{24}, y en donde al menos uno de R_x, R_y, R_z es un residuo de ácido dicarboxílico C_6-C_{24},

comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

1) hacer reaccionar con un alcohol alifático dicha mezcla de triglicéridos, en presencia de uno o más catalizadores capaces de catalizar las reacciones de esterificación y/o transesterificación;

2) separar los ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos saturados de la mezcla de reacción obtenida al final de la etapa 1).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de triglicéridos se obtiene a partir de aceites vegetales que contienen ácidos carboxílicos insaturados.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha mezcla de triglicéridos se obtiene por escisión oxidativa de los dobles enlaces en los ácidos carboxílicos insaturados presentes en los aceites vegetales.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la escisión oxidativa se lleva a cabo a través de uno o más agentes oxidantes seleccionados de peróxidos y O_2 o mezclas que contienen O_2.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el que dichos triglicéridos que contienen al menos un ácido dicarboxílico se preparan a partir de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados, por medio de las etapas de:

a) hacer que los triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados reaccionen con 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;

b) hacer que dicho compuesto intermedio reaccione con el oxígeno, o con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno, con un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales a grupos carboxilo para obtener (i) ácidos monocarboxílicos saturados y (ii) triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados;

c) separar los ácidos monocarboxílicos saturados (i) de los triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados (ii).

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la etapa 1) se realiza en una sola fase y en presencia de un ácido fuerte como catalizador.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el ácido fuerte se selecciona de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilsulfónicos, resinas sulfónicas o tierras ácidas del tipo montmorillonita.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la etapa 1) se realiza usando un ácido débil para catalizar la reacción de esterificación en una primera fase y una base fuerte para catalizar la reacción de transesterificación en una segunda fase.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el ácido débil se selecciona del grupo que comprende ácido fosfórico, ácido túngstico, ácido molíbdico, ácido fosfotúngstico o montmorillonitas débilmente ácidas y la base fuerte se selecciona del grupo que comprende hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio o t-butilato de potasio.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la temperatura de las reacciones de esterificación y transesterificación en la etapa 1 está comprendida entre 80 y 200 ºC.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el alcohol alifático es un monoalcohol C_1-C_{10} de cadena lineal o ramificada.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el alcohol alifático se selecciona de metanol, etanol, n-propanol o n-butanol.

13. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que el alcohol alifático es n-butanol.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que dichos ácidos dicarboxílicos presentes en los triglicéridos en la etapa 1) comprenden al menos uno de 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 o ácido pentadecanodicarboxílico.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dichos ácidos dicarboxílicos comprenden ácido azelaico.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que dichos diésteres alifáticos de los ácidos dicarboxílicos comprenden azelato de dibutilo.

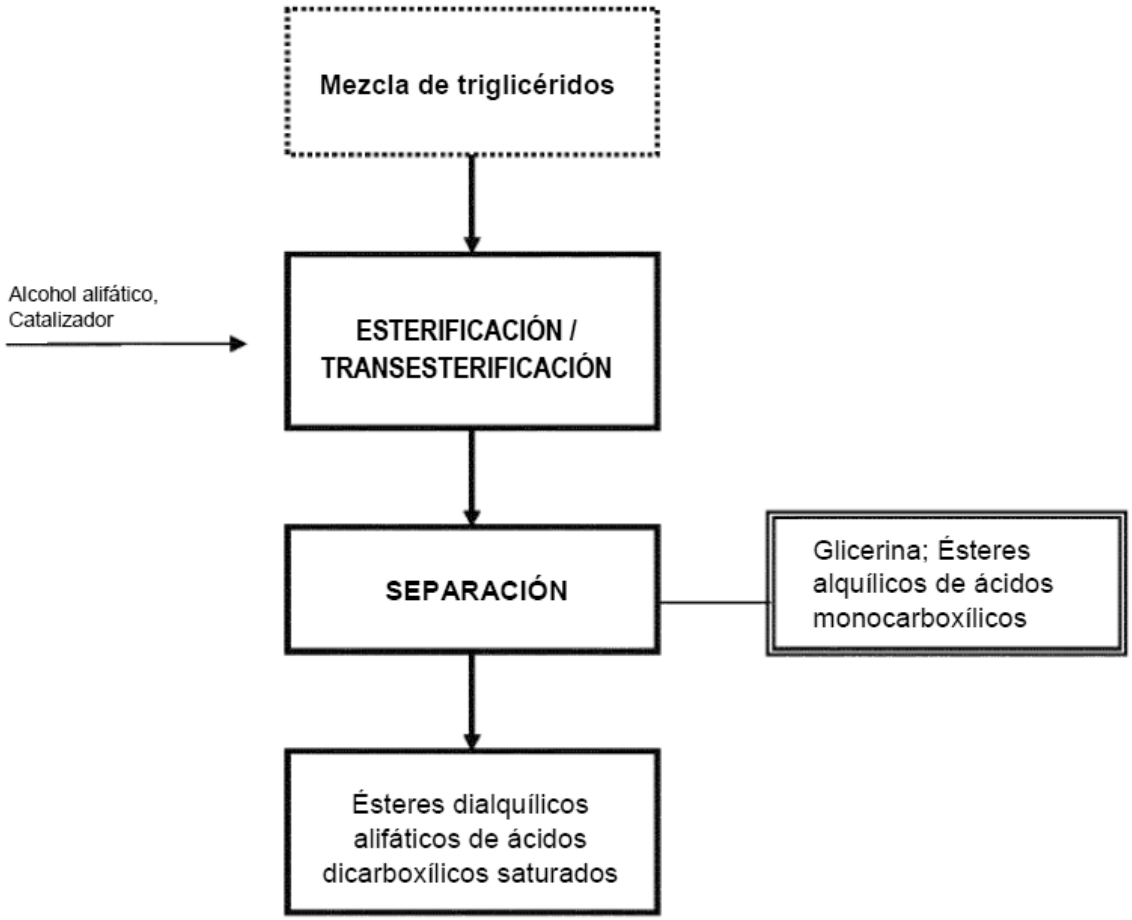
Mezcla de triglicéridos
Alcohol alifático,
Catalizador
ESTERIFICACIÓN /
TRANSESTERIFICACIÓN
SEPARACIÓN
Glicerina; Ésteres
alquílicos de ácidos
monocarboxílicos
Ésteres dialquílicos
alifáticos de ácidos
dicarboxílicos saturados

Figura 1

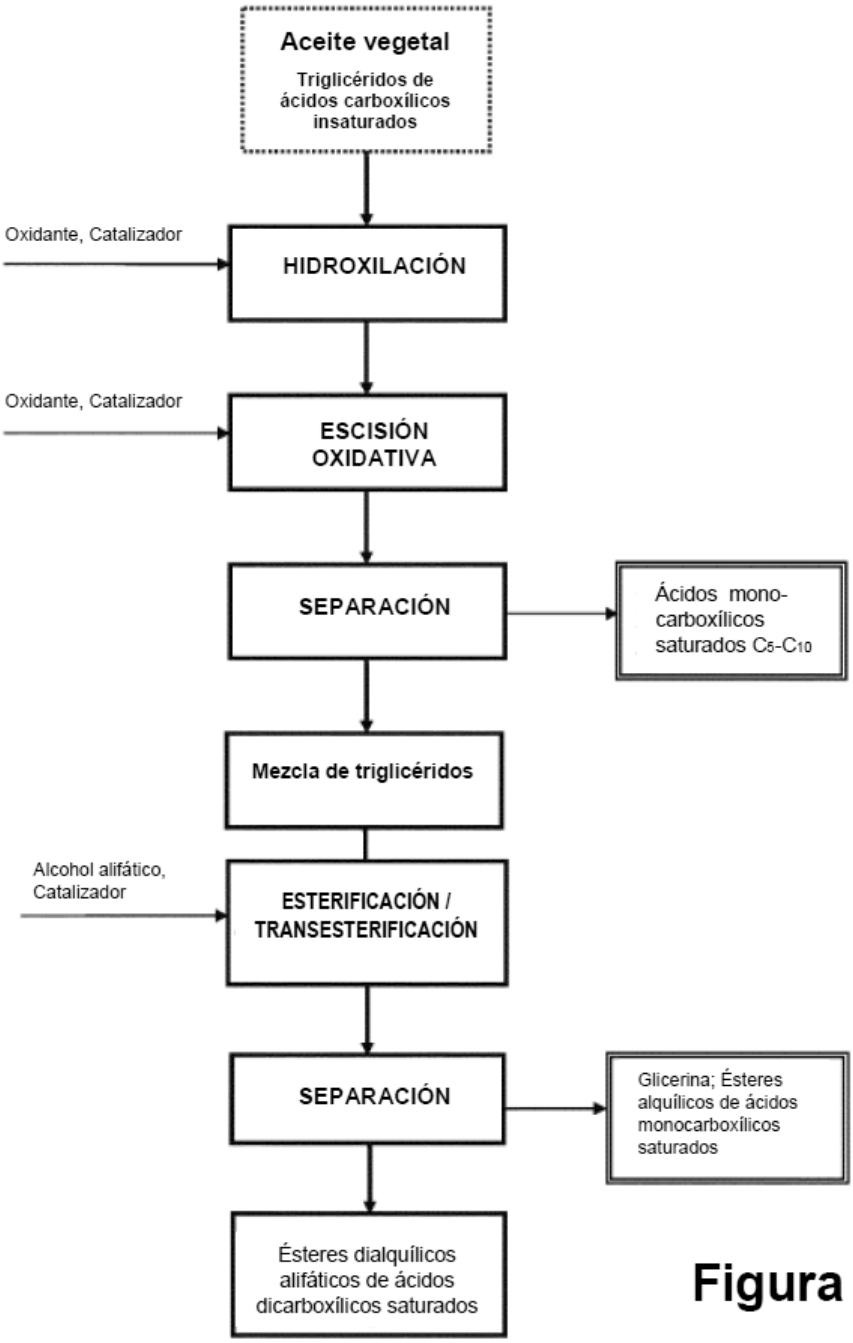
Aceite vegetal
Triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados
Oxidante, Catalizador
HIDROXILACIÓN
Oxidante, Catalizador
ESCISIÓN OXIDATIVA
SEPARACIÓN
Ácidos mono-carboxílicos saturados C5-C10
Mezcla de triglicéridos
Alcohol alifático, Catalizador
ESTERIFICACIÓN / TRANSESTERIFICACIÓN
SEPARACIÓN
Glicerina; Ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos saturados
Ésteres dialquílicos alifáticos de ácidos dicarboxílicos saturados

Figura 2