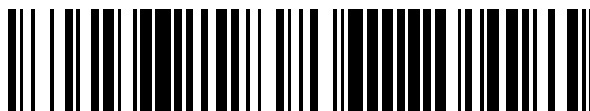


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 727**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/34** (2006.01)

**C07C 55/18** (2006.01)

**C07C 53/126** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2016 PCT/FR2016/050775**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16162628**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2016 E 16729954 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3280693**

54 Título: **Método a base de ozono para la síntesis simultánea de ácido azelaico y ácido pelargónico**

30 Prioridad:

**07.04.2015 FR 1552960**

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

**14.07.2020**

73 Titular/es:

**INSTITUT POLYTECHNIQUE UNILASALLE  
(100.0%)  
19 rue Pierre Waguet, BP 313  
60026 Beauvais Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**BONHOURE, JEAN-PAUL;  
HOANG, LEVINH;  
COSTE, CHRISTIAN, ULYSSE y  
AUSSENAC, THIERRY, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 773 727 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

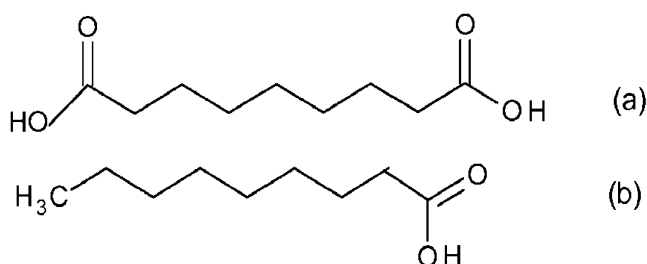
Método a base de ozono para la síntesis simultánea de ácido azelaico y ácido pelargónico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de ozono para la síntesis simultánea de ácido azelaico y ácido pelargónico a partir de ácido oleico. Se refiere en particular a un proceso de síntesis que utiliza ozono que permite lograr un alto rendimiento equimolar en ácido azelaico (obtenido en forma cristalina) y en ácido pelargónico (obtenido en forma líquida) sin usar un disolvente orgánico o catalizador, ni ácido fuerte ni base fuerte y con un consumo energético moderado.

**Antecedentes en la técnica**

15 Los ácidos azelaico ( $C_9H_{16}O_4$ ; N.º CAS 123-99-9) (a) y pelargónico ( $C_9H_{18}O_2$ ; N.º CAS 112-05-0) (b) tienen las siguientes estructuras:



20 Se puede obtener una mezcla de estos ácidos por escisión oxidativa del doble enlace de una cadena insaturada de un ácido graso natural, especialmente ácido oleico. Los diácidos orgánicos son de gran interés, y pueden encontrar un uso particular: (i) como agentes de reticulación, (ii) en la síntesis de polímeros.

25 La variedad de reactivos que se pueden usar para la escisión oxidativa de un doble enlace C=C es muy importante: permanganato de potasio, peryodato de sodio (más frecuentemente asociado con cloruro de rutenio), peróxido de hidrógeno, ácido peracético, hipoclorito de sodio. Sin embargo, la mayoría de las veces, estas síntesis tienen aplicaciones reales solo a escala de laboratorio (del orden de uso de un miligramo o gramo), porque los reactivos involucrados, a menudo asistidos por catalizadores costosos, no tendrían un uso realista a escala industrial.

El ozono apareció muy temprano como reactivo de alto rendimiento para esta reacción de escisión oxidativa. Las principales dificultades relacionadas con su uso radican en controlar la conducta de la reacción y la definición de un medio de reacción apropiado.

35 La patente US 2.813.113 describe la escisión oxidativa por ozono de ácido oleico para sintetizar ácido azelaico. El ácido pelargónico, derivado de la escisión oxidativa del ácido oleico, puede reciclarse y usarse como disolvente, en particular para reducir la viscosidad de los ozónidos de la primera fase de la reacción del ácido oleico con ozono.

40 Los ácidos grasos saturados no reaccionan con el ozono, y sus características de volatilidad e inflamabilidad aseguran un proceso adecuadamente seguro. La reacción de oxidación completa de hecho es altamente exotérmica y, por esta razón, la elección del disolvente debe hacerse de tal manera que evite cualquier riesgo de explosión o producción de vapores. De hecho, el principal obstáculo relacionado con el uso de ozono como oxidante de ácidos grasos insaturados y lípidos está relacionado con su alta reactividad. Por lo tanto, generalmente es necesario el uso de un disolvente adecuado para limitar la exotermicidad de la reacción de oxidación. Cuando está mal controlada, la exotermicidad inducida representa un riesgo significativo y, en el mejor de los casos, genera altas pérdidas de rendimiento.

50 La patente US 4.287.130 describe el uso de ácidos grasos como disolventes para la ozonólisis de olefinas. Las patentes US 7.825.277 y US 5.278.327 también describen la ozonólisis del ácido oleico en presencia de ácido pelargónico.

55 Las patentes US 8.871.960, US 8.877.952, US 8.624.047 y US 8.859.794 describen la oxidación directa de aceites, por ozonólisis en presencia de ácidos de Lewis (especialmente  $BF_3$ ), seguido de la descomposición del ozónido producido en las condiciones elegidas para permitir su funcionalización. La solicitud de patente US 2007/0175793, globalmente, tiene el mismo objetivo, es decir, la escisión oxidativa de los triglicéridos sin destrucción del motivo de glicerol, y todo ello antes de la funcionalización y polimerización. La patente US 5.399.749 describe la ozonólisis del ácido oleico en presencia de un catalizador de zeolita.

La solicitud de patente US 2003/0165685 describe una síntesis de tipo "one-pot" (en un único recipiente), que consiste en la ozonólisis de un ácido graso insaturado, y a continuación la aminación del producto de reacción crudo que resulta en  $\alpha$ -aminoácidos.

- 5 Las solicitudes de patente WO 2012/103310, WO 2012/103325 y WO 2012/103330 describen la ozonólisis de ácidos grasos como el ácido oleico, opcionalmente en presencia de ácido pelargónico como disolvente.

La solicitud de patente US 2012/0245375 se refiere al tratamiento con ozono de derivados de ácidos grasos en una mezcla de disolventes que consiste en agua y un ácido graso (preferiblemente de cadena corta), con o sin la adición de ácido fuerte. Las patentes GB 841.653 y DE 565.158 también describen el tratamiento con ozono de derivados de ácidos grasos en una mezcla disolvente de agua y un ácido graso, en concreto, ácido caproico y ácido acético, respectivamente. La patente GB 810.571 describe una reacción de ozono con una mezcla de ácido oleico y agua, seguida de una adición de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

## 15 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo método de síntesis simultánea por ozono de los ácidos azelaico y pelargónico. La presente invención se refiere así a un proceso para la preparación simultánea de los ácidos azelaico y pelargónico como se define en la reivindicación 1 y que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- 20 (a) proporcionar una solución madre líquida de ácido oleico;  
 (b) dispersar una cantidad de agua en la solución madre líquida de ácido oleico proporcionada en la etapa (a);  
 (c) poner en contacto la dispersión de agua en la solución madre líquida de ácido oleico obtenida en la etapa (b) con ozono gaseoso.

25 Según una realización, el material de partida para la síntesis de los ácidos azelaico y pelargónico es una solución rica (superior al 75 % en p/p, preferiblemente de al menos el 80 % en p/p) de ácido oleico (de orígenes vegetales diversos).

30 De acuerdo con un proceso preferido de la invención, el material de partida corresponde a una solución de ácido oleico de la que el 80 % en peso consiste en ácido oleico presente. Un material de partida que puede ser adecuado en este contexto es la preparación denominada Oléine V2 fabricada por Stéarinerie DUBOIS. En preparaciones industriales que contienen principalmente ácido oleico, generalmente los subproductos son esencialmente otros ácidos grasos saturados e insaturados. Un producto común basado en ácido oleico, que puede usarse ventajosamente en la presente invención, comprende (en relaciones en masa) el 80 % en p/p de ácido oleico, el 11 % en p/p de ácido linoleico, el 9 % en p/p de ácidos grasos saturados (ácido palmítico, ácido esteárico...). En la presente invención, este tipo de material de partida, un líquido que puede considerarse como una solución de diversos ácidos grasos en ácido oleico, se denomina "solución madre líquida de ácido oleico". El porcentaje máximo de agua en el producto de ácido oleico de partida, es decir, en la solución madre líquida de ácido oleico, antes de la formación de la dispersión en la etapa (b) del proceso es preferiblemente inferior al 10 % en m/m, más preferiblemente inferior al 5 % en m/m, e incluso más preferiblemente inferior al 1 % en m/m. En una realización ventajosa, la solución de ácido oleico es sustancialmente anhidra, no contiene agua excepto en forma de pequeñas trazas que son difíciles de cuantificar.

45 El solicitante ha descubierto que la reacción de oxidación de ozono de una solución de ácido oleico se puede llevar a cabo de forma segura y con un excelente rendimiento utilizando agua como medio disolvente desde el comienzo de la reacción. De hecho, en el contexto de la invención es ventajoso usar agua como el único disolvente añadido al ácido oleico a convertir, sin añadir ningún disolvente orgánico tal como, en particular, los ácidos carboxílicos C1 a C10 (ácido acético, ácido propiónico, caproico (hexanoico), pelargónico (nonanoico) etc.). Para este propósito, es ventajoso que la dispersión de agua en ácido oleico se mantenga homogénea aplicando un alto coeficiente de cizallamiento correspondiente a una ASN (Eficiencia específica nominal) significativa del orden de 30 a 80 vatios/litro de dispersión, preferiblemente de 30 a 60 vatios/litro de dispersión, más preferiblemente de 40 a 60 vatios/litro de dispersión, y de un modo preferente entre 40 y 50 vatios/litro de dispersión. La velocidad de rotación preferida de los miembros agitadores es preferiblemente de al menos 170 rpm y como máximo de 270 rpm, siendo particularmente adecuadas velocidades de rotación preferentes de las partes móviles de agitación del orden de 220 rpm.

50 Con respecto al agua añadida a la solución madre líquida de ácido oleico en la etapa (b) del proceso de acuerdo con la presente invención, ventajosamente se usará agua pura (desionizada o desmineralizada). También se puede usar agua potable. El porcentaje en peso de agua con respecto a la masa de las aguas madres líquidas de ácido oleico cuando se lleva a cabo la dispersión en la etapa (b) es de al menos el 15 % y como máximo del 34 %.

65 La introducción de ozono gaseoso en el medio de reacción (dispersión homogénea de agua y ácido oleico) induce la reacción de oxidación. El ozono inyectado en forma gaseosa (gas portador + ozono generado), inicia la reacción de oxidación siempre que las finas burbujas de ozono y su gas portador sean de interés para toda la masa de ácido oleico y agua (la dispersión). La dispersión de las burbujas de ozono finas y su gas portador se ve favorecida por una alta agitación y cizallamiento que se aplica ventajosamente a la masa total de la dispersión mediante un

dispositivo de turbina de tipo Rushton de dos o tres etapas, acompañado de un ajuste de velocidad intermedia por una serie de turbinas de aceleración interpuestas entre las etapas de las turbinas Rushton. Otros tipos de dispositivos también pueden ser adecuados para esta función, y, en particular, cualquier dispositivo capaz de generar una ASN entre 30 y 80 vatios/litro de dispersión, en un modo preferente entre 30 y 60 vatios/litro de dispersión y asegurar un coeficiente de cizallamiento fuerte (forma de las partes móviles de agitación). Dicho dispositivo puede estar representado por una turbina FRING'S.

En estas condiciones, todo el volumen de la dispersión es atravesado por el flujo ascendente de burbujas finas, lo que garantiza una excelente superficie de intercambio y un excelente coeficiente de transferencia general ( $K_L a$ ), entre las burbujas de gas finas (ozono + gas portador) y el medio líquido (ácido oleico + dispersión de agua).

Durante la reacción de oxidación generada por la introducción de ozono gaseoso en el reactor, aparece una mezcla equimolar de ácido pelargónico y ácido azelaico como producto de la reacción primaria, sin la introducción previa de ácido pelargónico como disolvente ni de otros disolventes orgánicos, y sin la adición de catalizadores o ácidos fuertes o bases fuertes.

El proceso de acuerdo con la invención, de hecho, permite no utilizar un disolvente orgánico, por ejemplo, ácidos carboxílicos (incluido el ácido pelargónico) que se conocen en reacciones de ozonización u otros disolventes orgánicos (alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos (opcionalmente clorados) alifáticos o aromáticos, sulfóxidos, acetonitrilo, amidas, etc.). Cabe señalar que el uso de disolventes orgánicos, además del costo y los peligros de inflamación, plantea problemas relacionados con la contaminación. Por ejemplo, los disolventes clorados presentan el riesgo de residuos clorados en el producto final.

El proceso de acuerdo con la invención para convertir el ácido oleico en ácidos azelaico y pelargónico se lleva a cabo hasta que se obtienen los productos finales (ácidos azelaico y pelargónico) usando agua como el único disolvente añadido a la mezcla de reacción, sin añadir en ningún momento un disolvente orgánico tal como en particular ácidos carboxílicos C1-C10, o alcoholes alifáticos o aromáticos, éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos (opcionalmente clorados), sulfóxidos, acetonitrilo, amidas, etc.

El proceso de acuerdo con la invención también hace posible no usar ningún catalizador de ozonólisis, cuyo uso implicaría costos adicionales y problemas de gestión de residuos. Los catalizadores homogéneos conocidos para la ozonólisis incluyen ácidos de Lewis, por ejemplo  $\text{BF}_3$ , y ácidos de Brønsted tales como ácidos minerales (por ejemplo, ácido sulfúrico). En este contexto también se conocen catalizadores heterogéneos sólidos, como resinas ácidas, resinas de intercambio iónico, zeolitas, catalizadores de metales de transición (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, etc.), especialmente en forma de óxidos y/o depositados sobre óxidos de soporte como alúmina, sílice u óxido de titanio.

El proceso de acuerdo con la invención para convertir el ácido oleico en ácidos azelaico y pelargónico se lleva a cabo hasta que los productos finales (ácidos azelaico y pelargónico) se obtienen sin adición en ningún momento del catalizador como se detalla en particular anteriormente ni de ácido fuerte o base fuerte (algunos de los cuales pueden usarse como catalizador). Por "ácido fuerte" se entiende los ácidos de Brønsted que contienen un átomo de hidrógeno que se separa (casi) completamente en agua (disociación (cuasi) total,  $\text{pK}_a < 0$ ), por ejemplo, los ácidos clorhídrico (HCl), sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). "Base fuerte" significa bases con un valor de  $\text{pK}_a > 14$ ; a menudo se encuentra en un contexto industrial de óxidos e hidróxidos de metales y especialmente de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH).

A continuación se proporciona una secuencia ventajosa de la nueva síntesis simultánea de los ácidos azelaico y pelargónico por ozono a partir de agua dispersada en ácido oleico, así como las etapas operativas ventajosas de una realización del nuevo proceso que se proporciona a continuación a modo de ejemplo no limitante.

Primera etapa: el agua en forma líquida a temperatura ambiente ( $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ ) se dispersa ventajosamente en ácido oleico de grado técnico (pureza mínima del 80 % en m/m) mediante agitación mecánica sostenida hasta obtener una dispersión homogénea.

Segunda etapa: la dispersión homogénea así formada se somete ventajosamente a un flujo de ozono que consiste en burbujas finas dotadas de una velocidad de ascenso vertical. La concentración de ozono en su gas portador puede estar preferiblemente entre 140 g de  $\text{O}_3/\text{m}^3$  de TPN y 220 g de  $\text{O}_3/\text{m}^3$  de TPN, más preferiblemente entre 160 g de  $\text{O}_3/\text{m}^3$  de TPN y 200 g de  $\text{O}_3/\text{m}^3$  de TPN. Durante la introducción de ozono en el reactor, se mantiene la agitación mecánica. El reactor en el que tiene lugar la reacción está equipado con un dispositivo de doble camisa ("camisa de agua") para enfriar el medio de reacción y mantenerlo a una temperatura máxima de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . El reactor también está equipado con un dispositivo de condensación de vapor, dispositivo que se describirá más adelante.

Tercera etapa: la introducción de la corriente de ozono se mantiene hasta que la absorción de ozono por el medio de reacción sea casi nula (control por analizador de ozono residual).

Cuarta etapa: la mezcla de reacción que consiste en ácido azelaico, ácido pelargónico y agua se calienta a una temperatura de  $85\text{ }^\circ\text{C}$  y a continuación se transfiere a un tanque de cristalización.

Quinta etapa: el volumen del soluto se ajusta a la temperatura de  $85\text{ }^\circ\text{C}$  para garantizar la ausencia total de cristales de ácido azelaico en la fase líquida.

Sexta etapa: el soluto presente en el recipiente de cristalización se enfría progresivamente para alcanzar la temperatura de 5 °C. Durante esta operación de reducción de la temperatura, se mantiene la agitación del soluto.

Séptima etapa: los cristales de ácido azelaico formados durante la reducción de la temperatura del soluto se separan de este último por filtración o centrifugación, y a continuación se lavan con agua con hielo.

5 Octava etapa: la masa cristalina de ácido azelaico recogido después de la filtración o centrifugación se seca mediante secado al vacío a una temperatura que no excede los 60 °C. Se extrae el sobrenadante (soluto madre), la mezcla de ácido pelargónico y agua; el ácido pelargónico se recupera por destilación simple.

Novena etapa: si es necesario, el ácido azelaico cristalizado así obtenido puede purificarse adicionalmente disolviéndolo con agua caliente a 85 °C seguido de recristalización.

10 Durante todas las operaciones de ozonización, es decir, durante la fase en que el ozono se introduce en el soluto para obtener ácido azelaico y simultáneamente ácido pelargónico, el ozono residual posiblemente presente durante la reacción se evacua ventajosamente para la destrucción térmica del ozono residual donde este último se convierte en oxígeno (O<sub>2</sub>) antes de ser descargado a la atmósfera.

### 15 Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1a, 1b y 1c representan el ácido oleico, el ácido azelaico y el ácido pelargónico respectivamente.

La Figura 2 representa esquemáticamente un reactor de ozonización con su agitación y el material circundante.

20 Las Figuras 3 y 4 muestran formas esquemáticamente ventajosas de implementar el método de acuerdo con la presente invención.

La Figura 5 muestra la cinética de reacción completa de las dos fases constituyentes del proceso de síntesis según la invención.

### 25 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere en particular al uso de ozono y a un proceso para el uso de este gas reactivo con el fin de asegurar la síntesis de ácido azelaico cristalizado a partir de una solución madre líquida de ácido oleico preferiblemente de origen vegetal únicamente (origen de una fuente biológica exclusivamente). La solución madre líquida de ácido oleico provendrá ventajosamente de semillas de girasol.

30 Una solución madre líquida de ácido oleico actualmente disponible, por ejemplo que contiene el 80 % en p/p de ácido oleico, el 11 % en p/p de ácido linoleico y el 9 % en p/p de ácidos grasos saturados (ácido palmítico, ácido esteárico...), se puede utilizar en el nuevo método de síntesis simultánea de los ácidos azelaico y pelargónico sin someterse a ninguna purificación preliminar antes de su implementación en el proceso de acuerdo con la invención.

En el contexto de la presente invención, los ácidos azelaico y pelargónico (Fig. 1b y 1c) puede sintetizarse a partir de ácido oleico (Fig. 1a) disperso con agua; en esta dispersión, el ozono gaseoso se introduce con su gas portador (O<sub>2</sub>) en forma de burbujas finas generadas por uno o más difusores porosos y cizallados por la acción de turbinas tipo Rushton con turbinas de aceleración intermedias. Los equipos de turbinas Rushton y las turbinas aceleradoras intermedias permiten la homogeneidad de la dispersión de agua en ácido oleico y a continuación, durante la reacción, la homogeneidad de la dispersión de ácido azelaico, ácido pelargónico y agua, así como aumentar el área de superficie específica de intercambio entre el gas (ozono + gas portador) y la dispersión (ácido azelaico, ácido pelargónico y agua) por cizallamiento de las burbujas creadas por los difusores porosos. Durante la reacción, la composición de la dispersión cambia con el tiempo; los ácidos azelaico y pelargónico aumentan en cantidad (crecimiento en función del tiempo) mientras que la cantidad de ácido oleico disminuye con el tiempo. La cantidad de agua, por su parte, ventajosamente se mantuvo esencialmente constante durante toda la reacción (preferiblemente variando en menos del 5 % con respecto a su cantidad inicial, más preferiblemente en menos del 1 %).

50 Ventajosamente, el ozono utilizado para la síntesis de los ácidos azelaico y pelargónico está fabricado a partir de oxígeno líquido puro evaporado y la acción de la electricidad utilizada en forma de descarga de tipo corona; por lo tanto, el ozono es un producto puro que no altera la calidad del producto de origen biológico de los ácidos azelaico y pelargónico.

55 El solicitante ha demostrado que un tratamiento con ozono de una suspensión acuosa de ácido oleico, en las condiciones que se especificarán en los párrafos siguientes, permite obtener, en una operación de oxidación unitaria, seguida de una operación de cristalización, seguida de una operación de filtración o centrifugación, seguida de una operación de lavado con agua helada y secado por secado al vacío:

60 - Por un lado, cristales de ácido azelaico de alta pureza (98 % en m/m o más) con un alto rendimiento de conversión másica

- Se puede observar un rendimiento de conversión superior al 55 % (m/m).

65 - Por otro lado, una solución de ácido pelargónico con un rendimiento de conversión másica produce un rendimiento comparable al del ácido azelaico (es decir, +55 % en p/p) en la medida en que esta reacción

responde a las mismas constantes cinéticas observadas para el ácido azelaico (reacción equimolar del oleico ácido).

En comparación con los equilibrios energéticos de las soluciones técnicas actuales, el proceso de la invención tiene un equilibrio energético interesante y mucho más bajo que los métodos químicos actuales. El consumo promedio total de energía eléctrica se puede establecer en el marco de la presente invención entre  $10,0 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  de los ácidos azelaico y pelargónico y  $12,0 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  de los ácidos azelaico y pelargónico. Esto se explica por el hecho de que el único reactivo utilizado es el ozono y que no hay necesidad de tratar gases o efluentes líquidos altamente contaminados.

El ozono utilizado para esta síntesis química se produce ventajosamente *in situ* a partir de oxígeno líquido de alta pureza, con un punto de rocío del orden de  $-86 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después de la evaporación de este oxígeno líquido y la expansión a la presión requerida ( $2,5 \text{ bar} - 250 \text{ kPa}$ ), el gas de oxígeno extremadamente seco es admitido en el generador de ozono a la salida del cual se obtiene el gas portador "oxígeno", que soporta la cantidad de ozono seleccionado a la concentración elegida.

El solicitante ha demostrado que la síntesis de los ácidos azelaico y pelargónico a partir del ácido oleico usando el reactivo de ozono gaseoso, se realiza mejor si se usa una alta concentración de ozono en el gas portador "oxígeno". Del mismo modo, el solicitante ha demostrado que esta síntesis se lleva a cabo preferiblemente en una sola fase.

Durante la fase de reacción, la concentración de ozono utilizada es preferiblemente muy alta, del orden de 160 a 200 g de  $\text{O}_3/\text{m}^3$  de TPN, y la duración máxima de la reacción es preferiblemente del orden de 480 minutos, más preferiblemente del orden de 180 minutos. Son posibles duraciones más largas de hasta 550 o incluso 600 minutos, pero resultan en una cinética de reacción más lenta y un consumo de energía global más alto. Ventajosamente, a lo largo de la duración de la reacción, se mantiene la agitación mecánica y se implementa la recirculación mediante un circuito externo del proceso para mejorar el potencial de intercambio entre la fase gaseosa y la dispersión. La dispersión se toma del fondo del reactor, se transporta mediante una bomba de recirculación y se reinyecta en la parte superior del reactor. El caudal de recirculación de la dispersión está ventajosamente entre el 200 y el 600 % del volumen de reacción, preferiblemente entre el 400 y el 500 % del volumen de reacción. Esta característica conceptual tiene la ventaja de aumentar la velocidad de descenso de la dispersión y disminuir la velocidad de ascenso de las burbujas al tiempo que conserva un potencial de intercambio muy significativo (aumento de la velocidad de descenso de la dispersión = aumento de la hidrodinámica en la pared de las burbujas).

Al final de la fase de ozonización real, la dispersión madre y los ácidos formados (ácidos azelaico y pelargónico) se transfieren ventajosamente a un reactor de doble camisa para calentar la mezcla a una temperatura de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ; este calentamiento tiene lugar bajo ligera agitación. Después de la estabilización de la temperatura al nivel requerido, la dispersión madre y los ácidos formados pueden transferirse a un reactor de cristalización.

En el reactor de cristalización, la temperatura de la suspensión (ácidos azelaico y pelargónico + agua) ventajosamente se reduce de forma gradual hasta alcanzar  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  con agitación suave. Los cristales de ácido azelaico formados se separan ventajosamente de la solución madre por filtración o centrifugación y a continuación se lavan con agua con hielo ( $T < 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Según una realización ventajosa de la presente invención, el ácido azelaico se obtiene en forma de cristales y se lava con agua pura (desionizada o desmineralizada) o agua potable.

La masa cristalina del ácido azelaico se seca mediante secado al vacío a una temperatura que preferiblemente no excede los  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los cristales de ácido azelaico obtenidos tienen ventajosamente, después del secado, una pureza superior al 98 % con un contenido de humedad residual del 1 % (m/m).

Paralelamente, el sobrenadante (mezcla de ácido pelargónico y una pequeña cantidad de agua) se puede alimentar a una columna de destilación en la que se llevará a cabo la separación de las dos fases y se recuperará el ácido pelargónico.

En una realización ventajosa de la invención, el tratamiento de la solución líquida madre de ácido oleico con ozono se lleva a cabo de acuerdo con un proceso descrito por las Figuras 3 (diagrama de operaciones) y 4 (diagrama de bloques del proceso) y medios generales y detallados del proceso descritos en la Figura 2. Los marcadores en el esquema general de la Figura 2, que representa un ejemplo no limitante de una instalación y el método adecuado para la implementación de la presente invención, designan los siguientes elementos:

- 1 separador de niebla
- 2 orificio de extracción de ozono residual
- 3 caja vacía
- 4 retorno de la recirculación de la solución madre del circuito de ácido oleico y dispositivo para la introducción y distribución de esta solución en el reactor
- 5 camisa de agua

## ES 2 773 727 T3

- **6** medición de pH
- **7** ventana de visualización de la reacción
- **8** toma de muestra
- **9** vaciado del reactor
- 5 - **10** válvula de extracción de la solución de ácido oleico ozonizada al circuito de recirculación
- **11** bomba de recirculación
- **12** válvula de cierre del circuito de recirculación
- **13** válvula de cierre de la entrada de oxígeno ozonizado
- **14** medición de la temperatura del medio de reacción
- 10 - **15** columna de escape de la alimentación de oxígeno ozonizado
- **16** llegada de oxígeno ozonizado
- **17** medición del caudal de oxígeno ozonizado
- **18** medición de temperatura
- **19** medida de presión
- 15 - **20** salida del fluido refrigerante de la camisa de agua
- **21** válvula de seguridad
- **22** dispositivo de condensación de los volátiles resultantes de la reacción
- **23** destrucción del exceso de ozono residual
- **24** ventilación
- 20 - **25** medición del caudal de recirculación de ácido oleico
- **26** medición de presión del circuito de recirculación de ácido oleico
- **27** motor de accionamiento de las partes móviles de agitación
- **28** motorreductores de las partes móviles de agitación
- **29** parte móvil de agitación
- 25 - **30** parte móvil de aceleración
- **31** parte móvil de agitación
- **32** parte móvil de aceleración
- **33** parte móvil de agitación
- **34** dispositivo de difusión de ozono
- 30 - **35** motor de accionamiento de agitación del cristizador
- **36** motorreductor de las partes móviles de agitación del cristizador
- **37** parte móvil de agitación
- **38** entrada del circuito de la camisa de agua
- **39** salida del circuito de la camisa de agua
- 35 - **40** vaciado del cristizador
- **41** válvula de aislamiento del circuito de transferencia de ácido azelaico y ácido pelargónico
- **42** bomba de transferencia de ácido azelaico y pelargónico
- **43** válvula de aislamiento del circuito de transferencia de ácido azelaico y pelargónico
- **44** camisa de agua del cristizador
- 40 - **45** cristizador
- **46** centrífuga
- **47** motor de accionamiento de la centrífuga
- **48** entrada de ácido azelaico y pelargónico en la centrífuga
- **49** vaciado de la centrífuga
- 45 - **50** salida de los cristales de ácido azelaico
- **51** circuito de salida de ácido pelargónico y agua
- **52** entrada en la columna de destilación
- **53** columna de destilación
- **54** salida de los vapores de ácido pelargónico
- 50 - **55** tanque de pies de la columna de destilación
- **56** entrada de vapor
- **57** válvula de aislamiento del circuito de transferencia de agua y ácido pelargónico
- **58** válvula de aislamiento del circuito de transferencia de agua y ácido pelargónico
- **59** bomba de transferencia
- 55 - **60** control de la concentración de ozono de gas ozonizado
- **61** entrada del circuito de enfriamiento del condensador
- **62** salida del circuito de enfriamiento del condensador
- **63** dispositivo de la caja vacía de la columna de escape
- **64** introducción de ácido oleico en el reactor
- 60 - **65** relleno de la columna de destilación
- **66** válvula de aislamiento del circuito de transferencia de ácido azelaico y pelargónico
- **67** bomba de transferencia de ácido azelaico y pelargónico
- **68** válvula de aislamiento del circuito de transferencia de ácido azelaico y pelargónico
- **69** entrada de la camisa de agua del reactor de ozonización

65 La síntesis de los ácidos azelaico y pelargónico a partir del ácido oleico comienza adecuadamente llenando la planta

a los niveles requeridos. El llenado se realiza desde la entrada marcada (64).

Ventajosamente, una vez que se asegura el llenado al nivel requerido y se ajusta el caudal de recirculación, la masa de agua requerida se dispersa y puede comenzar la fase de ozonización.

5 Dadas las concentraciones de ozono en el gas portador preferibles para la síntesis de los ácidos azelaico y pelargónico (160 a 200 g·m<sup>-3</sup> de TPN), el gas portador preferido para la generación de ozono es oxígeno puro y seco procedente de la evaporación de oxígeno líquido, para alcanzar las concentraciones mencionadas anteriormente. Por lo tanto, el oxígeno puro y seco resultante de la evaporación del oxígeno líquido es preferible a otros gases portadores (aire seco o mezcla de aire seco + O<sub>2</sub>).

15 El gas portador de oxígeno que soporta el ozono a alta concentración puede introducirse en el reactor a través de la entrada (16) y el caudal controlado por el dispositivo de medición del caudal (17). El analizador (60) puede medir la concentración de ozono en el gas portador. Antes de que se introduzca en el reactor, el gas ozonizado viaja ventajosamente a través de la columna de escape (15), con la introducción propiamente dicha en el reactor que se efectúa mediante la válvula de cierre (13) que suministra el dispositivo de difusión interno (de burbujeo) (34).

20 El dispositivo de burbujeo está constituido ventajosamente por discos porosos montados sobre un soporte capaz de crear burbujas de tamaño entre 2 y 4 mm. El gas ozonizado transformado en burbujas pasa a través de la masa de solución de ácido oleico durante la reacción. Tan pronto como se establece el flujo de gas ozonizado, las burbujas pasan a través de la solución de ácido oleico, y la agitación se pone en funcionamiento para fragmentar las burbujas de gas ozonizado y afectar a toda la masa de reacción.

25 El dispositivo de agitación está constituido preferiblemente por un equipo de partes móviles, fijada en el mismo eje de accionamiento (29) (30) (31) (32) (33).

El solicitante ha observado que la dispersión de burbujas finas era óptima cuando se usaba un equipo múltiple de partes móviles constituidos de la siguiente manera:

- 30 - 3 partes móviles de agitación de tipo Rushton o similares,  
- 2 partes móviles de aceleración interpuestas entre las partes móviles de agitación.

Esta disposición permite romper el espectro de las líneas de velocidad generadas por las turbinas Rushton.

35 A lo largo del transcurso de la reacción, se activa ventajosamente una recirculación desde una boquilla instalada en el fondo del reactor, esta última provista de una salida de muestra (8). La recirculación del ácido oleico se ve favorecida por el uso de una bomba (11) y dos válvulas de cierre (10) y (12). El caudal en el circuito de circulación puede controlarse mediante un caudalímetro (25) y una medición de presión (26). La recirculación de ácido oleico puede introducirse en la parte superior del reactor (4) mediante un dispositivo para dispensar y pulverizar la recirculación de ácido oleico sobre la masa de ácido oleico en reacción.

45 Esta recirculación del ácido oleico en reacción hace posible aumentar la hidrodinámica del ácido oleico con respecto a las burbujas de gas ozonizadas y, de esta manera, promover el intercambio gas-líquido al acercarse a un sistema de pistón reputado.

El solicitante ha encontrado que el caudal de recirculación de ácido oleico durante la reacción ventajosamente se encuentra entre el 200 % y el 600 % de la masa de reacción, preferiblemente entre el 400 % y el 500 % de la masa de ácido oleico en reacción.

50 A lo largo de la reacción, la masa de reacción se enfría ventajosamente a través de la "camisa de agua" que equipa el reactor. El agua refrigerante enfriada entra a través del orificio (69) y sale a través del orificio (20).

Las mediciones de temperatura (14) (18) permiten el control de la temperatura del medio de reacción y el posible ajuste del caudal de agua enfriada en hielo que se suministra la "camisa de agua".

55 Una medición de presión (19) permite el control de la presión en el cielo de gas. Una medición de pH (6) permite controlar el pH del medio de reacción.

60 Una ventana de visualización (7) permite el control de la dispersión de las burbujas de gas y el efecto de las partes móviles de agitación.

65 El reactor ventajosamente está provisto de una válvula de seguridad calibrada (21), y una caja vacía (3). Después de la reacción, el gas ozonizado residual escapa del reactor a través del orificio (2) a través de un separador de niebla (1). En la salida del separador de niebla, el gas es admitido ventajosamente en un dispositivo para recuperar los productos volátiles (22) que se condensan por la acción de la temperatura generada por un circuito de agua enfriada en hielo. Este circuito de agua enfriada en hielo en este caso comprende una entrada (61) y una salida (62). A la



salida del dispositivo de recuperación de productos volátiles, el oxígeno que contiene el exceso de ozono residual se dirige a un dispositivo de destrucción del ozono en exceso (23). A la salida de este destructor del ozono en exceso, la tubería (24) puede liberar a la atmósfera un exceso de oxígeno, libre de rastros de ozono.

- 5 Después de completar la reacción, tras aproximadamente 180 minutos en una realización preferida, todo el ácido oleico se ha convertido en ácido azelaico y ácido pelargónico. El reactor se drena así a través de la bomba (67) y las válvulas de cierre (67) y (68).

10 La mezcla de los dos ácidos azelaico y pelargónico se introduce ventajosamente en un cristizador (45), donde su temperatura se reduce gradualmente a 5 °C por medio de la "camisa de agua" (44) que equipa el cristizador; "camisa de agua" que se alimenta con agua fría que entra por el orificio (39) y sale por el orificio (38). Durante toda la operación de enfriamiento, la mezcla de los dos ácidos (ácido azelaico y ácido pelargónico) se agita ventajosamente por medio de partes móviles de agitación (37), un motor de accionamiento (35) y un reductor (36).  
15 Cuando se alcanza la temperatura de 5 °C y se estabiliza, los cristales de ácido azelaico y el ácido pelargónico se transfieren a una centrífuga (46). El cristizador se transfiere a la centrífuga a través de la bomba (42) y las válvulas de cierre (41) y (43). Una válvula (40) permite el vaciado del cristizador y la evacuación del agua de limpieza. La introducción de los cristales de ácido azelaico y ácido pelargónico en la centrífuga se realiza ventajosamente a través de la entrada (48). El cesto de la centrífuga es accionado por el motor (47). El tanque de centrifugación se puede vaciar y descargar el agua de lavado a través de la válvula (49).

20 Después de la centrifugación, los cristales de ácido azelaico se recuperan ventajosamente a través del orificio (50) mientras que el sobrenadante (ácido pelargónico) se transfiere a través de la bomba (59) y las válvulas (57) y (58) a través del intermedio del circuito (51) al destilador (53). El ácido pelargónico entra ventajosamente en el destilador a través del orificio (52), y pasa a través del cuerpo de relleno (65) atravesado a contracorriente por el vapor de agua introducido a través del orificio (56). El ácido pelargónico se liberó de sus fracciones acuosas y se recuperó en (54) mientras que las aguas madres presentes se condensan y se recogen en el tanque de pies (55).

#### Resultados obtenidos

- 30 El conjunto de condiciones de operación preferidas identificadas y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla I a continuación.

Tabla I

Síntesis de las condiciones de funcionamiento y resultados obtenidos	
Categorías	Valores
Concentración de ácido oleico de la solución madre ( $C_M$ )	$C_M \geq 800 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
Número de operaciones químicas de la síntesis	1
Número de fases concatenadas de la síntesis	0
Número de operaciones concatenadas de la síntesis	4
Gas portador usado/pureza	$\text{O}_2/99 \%$
Concentración de ozono (C)	$160 < C < 200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ de TPN
Tiempo de reacción ( $t_R$ )	180 min
Temperatura inicial de la reacción ( $T_d$ )	$T_d = 20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura de la reacción (T)	$T \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$
Rendimiento de la reacción química de transformación (ácidos azelaico y pelargónico formados) ( $\eta$ )	$\eta \geq 75 \%$ (M/M)
Pureza del ácido azelaico cristalizado (P)	$P \geq 98 \%$
Energía total consumida para la síntesis simultánea de los ácidos azelaico y pelargónico (E)	$10,0 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1} < E < 12,0 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$

- 35 El proceso desarrollado por el solicitante no tiene desprendimiento de gases y no requiere el tratamiento de gases nocivos antes de la descarga a la atmósfera. La energía total consumida por la síntesis para la producción simultánea de los ácidos azelaico y pelargónico es de solo 10,0 a 12,0  $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Finalmente, esta nueva ruta de síntesis simultánea de los ácidos azelaico y pelargónico es una forma limpia y sobria, respetuosa con el medio ambiente y valorando las materias primas totalmente de origen biológico.

40

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la preparación simultánea de los ácidos azelaico y pelargónico, que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 5 (a) proporcionar una solución madre líquida de ácido oleico;  
 (b) dispersar una cantidad de agua en la solución madre líquida de ácido oleico proporcionada en la etapa (a) sin usar ácido carboxílico como disolvente orgánico, especificando que el porcentaje en masa de agua se basa en la masa de la solución madre líquida de ácido oleico cuando la realización de la dispersión es de al menos el 15 %  
 10 y como máximo del 34 %;  
 (c) poner en contacto la dispersión de agua con el ozono gaseoso en la solución madre líquida de ácido oleico, obtenida en la etapa (b),
- 15 en el que no se utilizan disolventes orgánicos, con el proceso de transformación del ácido oleico en ácidos azelaico y pelargónico que se lleva a cabo hasta que se obtienen los ácidos azelaico y pelargónico utilizando agua como el único disolvente añadido a la mezcla de reacción, y en el que el proceso se lleva a cabo hasta que se obtienen los ácidos azelaico y pelargónico sin usar ningún catalizador homogéneo o heterogéneo o ningún ácido fuerte o ninguna base fuerte.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la cantidad en masa de agua en la mezcla de reacción se mantiene esencialmente constante durante toda la reacción, de forma que varíe en menos del 5 % de su cantidad inicial.
3. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la concentración de ozono gaseoso en la etapa (c) está entre 140 y 220 g·m<sup>-3</sup> de TPN, preferentemente entre 160 y 200 g·m<sup>-3</sup> de TPN.
- 25 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la dispersión se lleva a cabo en la etapa (b) y/o se mantiene durante la etapa (c) aplicando un alto coeficiente de cizallamiento **caracterizado por** una velocidad de rotación mínima de los medios de agitación móviles de al menos 170 rpm y como máximo 270 rpm y/o un valor ASN (eficiencia específica nominal) de al menos 30 y como máximo 80 vatios/litro de dispersión.
- 30 5. Proceso según la reivindicación 4, en el que el valor de ASN (eficiencia específica nominal) es de al menos 40 y como máximo 60 vatios/litro de dispersión.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución madre líquida de ácido oleico proporcionada en la etapa (a) comprende al menos un 80 % en masa de ácido oleico.
- 35 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la duración de la etapa (c), la puesta en contacto con ozono gaseoso, es como máximo de 600 minutos, preferiblemente como máximo de 550 minutos.
- 40 8. Proceso según la reivindicación 7, en el que la puesta en contacto con ozono gaseoso es como máximo de 180 minutos.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el ozono se genera en el gas portador de oxígeno puro.
- 45 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas adicionales:
- 50 (d) enfriar la dispersión de los ácidos azelaico y pelargónico formados en la etapa (c);  
 (e) separar por filtración o centrifugación los cristales de ácido azelaico formados en la etapa (c) y enfriados en la etapa (d);  
 (f) lavar con agua helada los cristales de ácido azelaico separados en la etapa (e);  
 (g) destilar la mezcla de ácido pelargónico y agua obtenida como sobrenadante en la etapa (e).
- 55 11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el ácido azelaico se obtiene en forma de cristales y se lava con agua pura desionizada o desmineralizada o agua potable.
- 60 12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que los cristales de ácido azelaico lavados se someten a secado.

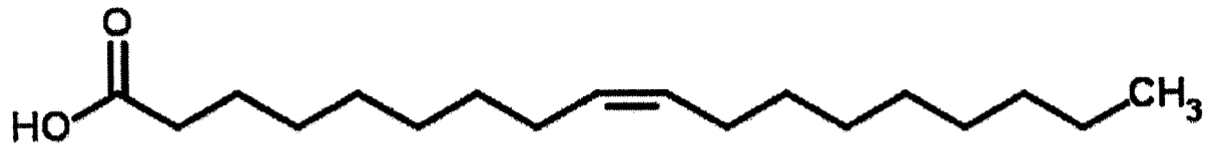


FIG.1A

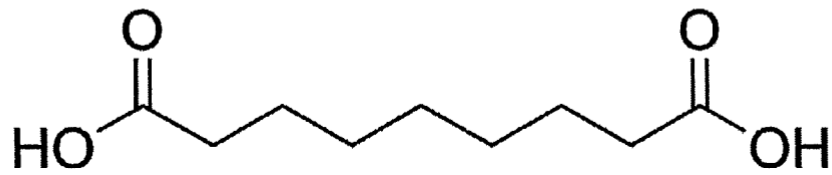


FIG.1B

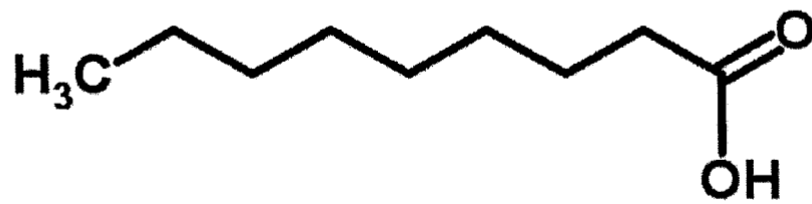


FIG.1C

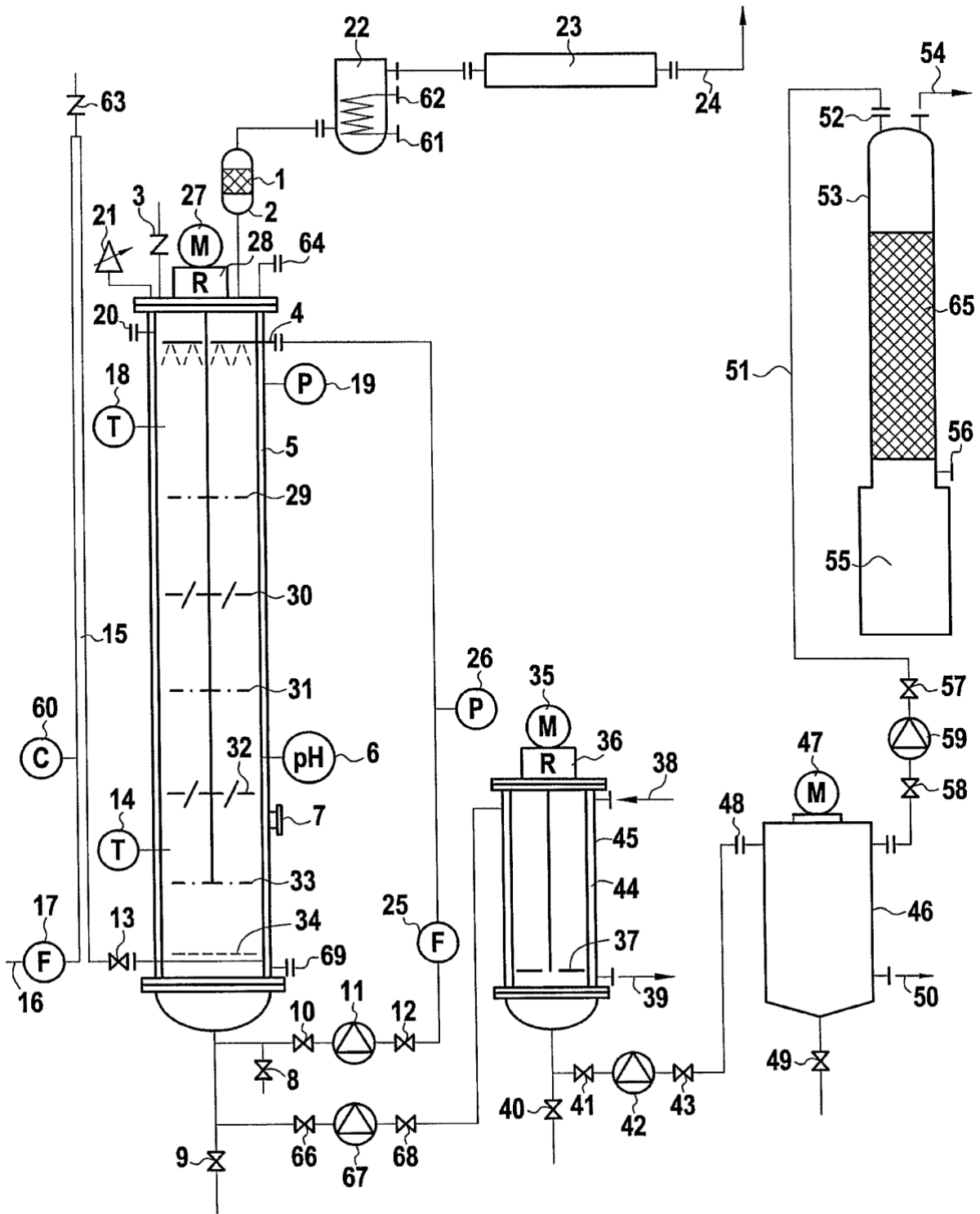


FIG.2

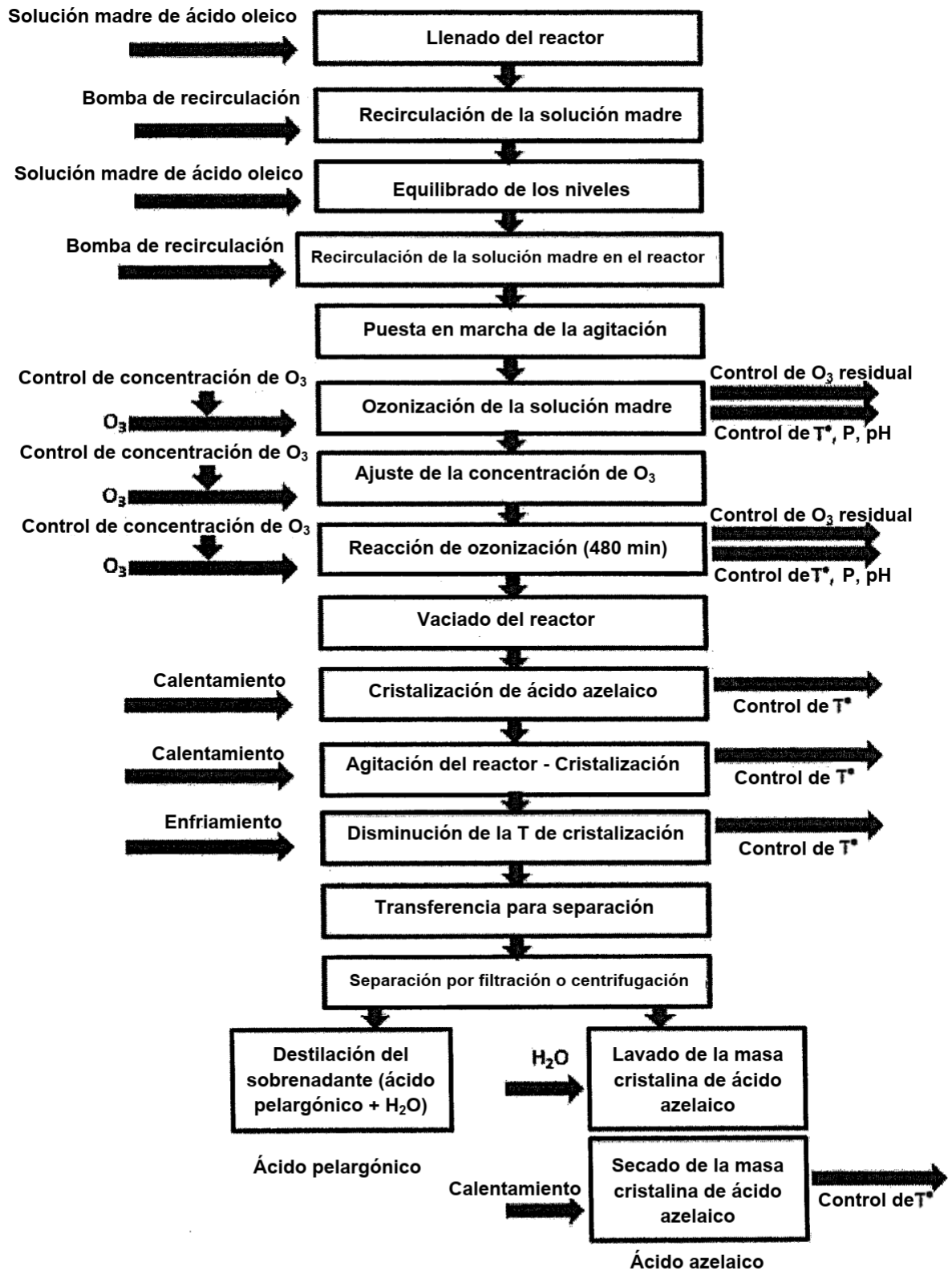


FIG.3

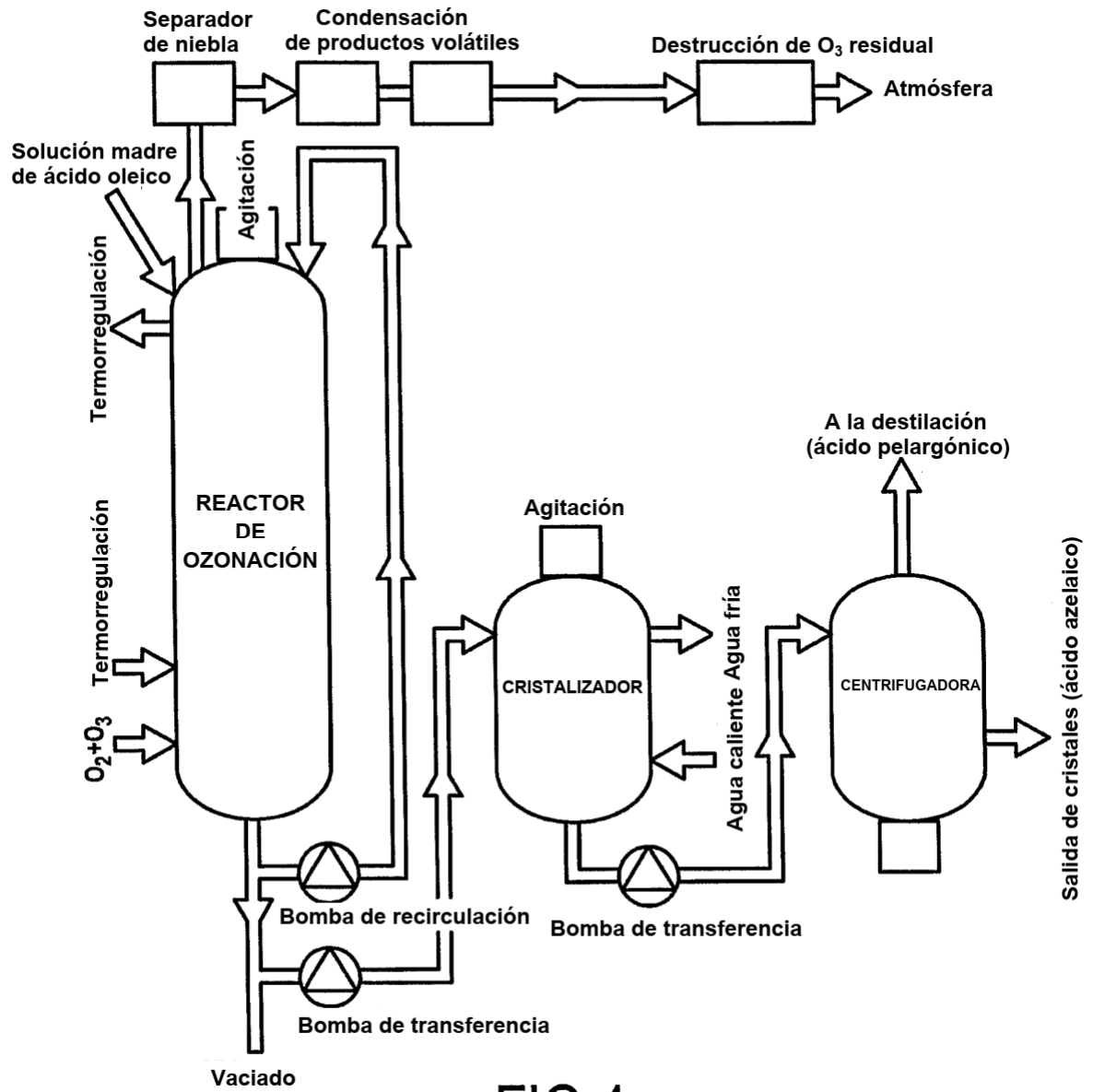


FIG.4

Cinética de ozonización de una solución madre de ácido oleico (tipo Oléine V2) en presencia de agua y perfil de temperatura correspondiente

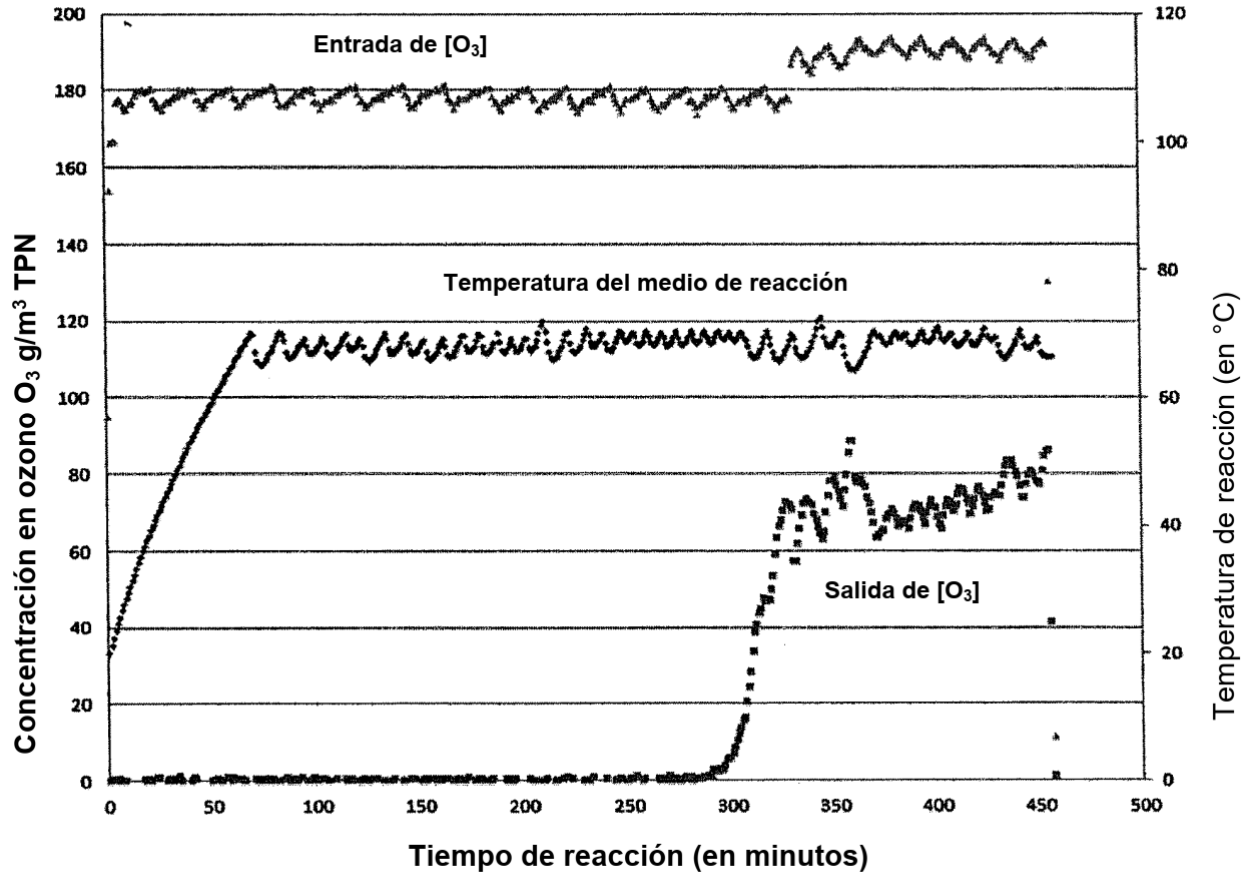


FIG.5