

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 089**

51 Int. Cl.:

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

C07C 55/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2017 PCT/EP2017/063615**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.12.2017 WO17211764**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2017 E 17731083 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3464228**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la hidrólisis de triglicéridos de ácido dicarboxílico**

30 Prioridad:

06.06.2016 IT UA20164114

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

10.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DIGIOIA, FRANCESCA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 792 089 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 mejorado para la hidrólisis de triglicéridos de ácido dicarboxílico

5 Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la hidrólisis de triglicéridos de ácido carboxílico que tiene más de un grupo funcional ácido, llevada a cabo usando agua bajo condiciones subcríticas y en la presencia de mono- y di-ésteres de glicerina con ácidos dicarboxílicos, para la preparación de ácidos dicarboxílicos.

10 Los aceites vegetales son ahora una materia prima importante para la industria química, debido a la necesidad siempre creciente de identificar materias primas de origen renovable, como una alternativa a las fuentes convencionales de petróleo.

15 A partir de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácido graso monoinsaturado, y a través de procesos de escisión oxidativa tales como aquellos descritos en los documentos WO 2008/138892 y WO 2011/080296, es posible obtener triglicéridos de ácido carboxílico con más de un grupo funcional ácido, que a su vez son convertidos mediante reacciones de hidrólisis, en productos intermedios importantes para la preparación de poliésteres, tales como, por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos saturados ácido azelaico o ácido brasílico.

20 Por ello, se ha tornado útil desarrollar nuevos procedimientos industriales y mejorar el desempeño de procedimientos conocidos, para la producción de ácidos dicarboxílicos y, en particular, reacciones de hidrólisis.

25 Las reacciones de hidrólisis de triglicéridos presentes en aceites y grasas vegetales son catalizadas típicamente por bases (es decir reacciones de saponificación) o ácidos, que pueden ser llevadas a cabo a través de una ruta usando enzimas, por ejemplo, por medio de lipasas, o a elevadas presiones y temperaturas, tales como, por ejemplo, en el documento WO 2008/138892, en el cual la reacción de hidrólisis es llevada a cabo a una temperatura de 180°C y requiere tiempos de aproximadamente 3 horas, o usando CO₂ supercrítico.

30 Una realización industrial alternativa posible comprende la reacción con agua solamente, bajo condiciones críticas (374°C y aproximadamente 220 bar) o condiciones casi críticas. haciendo uso de la habilidad del agua para disolver compuestos apolares y obtener sistemas homogéneos, bajo tales condiciones es en efecto posible evitar el uso de solventes orgánicos, reduciendo al menos parcialmente el impacto ambiental del proceso.

35 Un proceso que opera bajo condiciones similares es descrito en el documento WO 97/07187, en el cual se indica claramente el papel fundamental de la adición de agua y de la remoción de glicerina formada durante el curso de la reacción, con objeto de ser capaz de alcanzar su completitud. Sin embargo, la residencia a elevadas temperaturas puede dar lugar a fenómenos de degradación de triglicéridos, tales como, por ejemplo, pirólisis, descomposición o polimerización. Sobre la base de la técnica conocida, en sistemas de lote las temperaturas óptimas de operación para la hidrólisis de aceites vegetales bajo condiciones subcríticas están en efecto alrededor de 270-280°C (véase Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 932-935). A la inversa, cuando se opera en sistemas continuos, tales como por ejemplo reactores tubulares, a 270°C se obtienen conversiones mínimas (alrededor de 22%), mientras se requieren temperaturas alrededor de 330-340°C para obtener buenas conversiones. Sin embargo, pueden lograrse buenas conversiones en los dos casos mencionados anteriormente, a través del uso de elevadas relaciones agua:aceite de entre 2.5:1 y 5:1, si no mayores (Green Chemistry, 1999, 1, 261-264). Sin embargo, el uso de tales grandes cantidades de agua constituye una desventaja desde el punto de vista de la producción industrial.

45 El documento WO 2011/080296 describe la fabricación de ácidos dicarboxílicos a través de una reacción de hidrólisis de triglicéridos de ácido carboxílico que tiene más de un grupo funcional ácido, con agua bajo condiciones subcríticas, llevada a cabo a 300°C y 105 bar en un reactor tubular reactor con flujo de pistón (Reactor de Flujo de Tapón). Bajo tales condiciones, en la presencia de una relación de agua:aceite de aproximadamente 2:1 en peso, se logra un suficiente rendimiento de hidrólisis en cortos tiempos, limitando la formación de productos de degradación.

55 Se ha descubierto ahora sorprendentemente que también mediante alimentación al reactor de hidrólisis de una cantidad específica de ésteres parciales de glicerina con ácidos dicarboxílicos, adicionalmente a los triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, es posible ejecutar una reacción de hidrólisis con agua a elevada temperatura y sin la necesidad de catalizador, obteniendo una mejora adicional en los rendimientos de reacción para las mismas condiciones de operación y, como una consecuencia, también en el rendimiento final de ácidos dicarboxílicos. Los dichos ésteres parciales de glicerina son también eficientes cuando son alimentados en forma de una mezcla que comprende además ácidos dicarboxílicos y/o glicerina. Adicionalmente a esto, llevando a cabo la reacción de hidrólisis de dichos triglicéridos en la presencia de dichos ésteres parciales de glicerina con ácidos dicarboxílicos, es posible lograr un elevado rendimiento de reacción bajo condiciones que son incluso más suaves que aquellas descritas anteriormente.

60 Por ello, el objeto de esta invención es un procedimiento para la preparación de ácidos dicarboxílicos a partir de triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, que comprende las etapas de:

a) mezcla de agua con una fase orgánica que consiste en triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de una función ácido y de 3 a 20% en peso, preferiblemente de 5 a 10% en peso (respecto al peso de la fase orgánica), de una mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina con por lo menos un ácido dicarboxílico;

5 b) hidrólisis de la mezcla obtenida al final del paso a) en uno o más reactores de hidrólisis, a temperaturas de entre 150 y 350°C, y a presiones correspondientes a o mayores a la presión de vapor de equilibrio, preferiblemente a temperaturas entre 240 y 320°C y presiones de entre 40 y 110 bar, más preferiblemente a temperaturas de entre 260 y 310°C y presiones de entre 67 y 110 bar, e incluso más preferiblemente a temperaturas de entre 270 y 305°C y presiones de entre 75 y 100 bar;

10 c) separación de los ácidos dicarboxílicos, del producto de hidrólisis obtenido en el paso b).

La dicha fase orgánica del paso a) comprende preferiblemente de 0.01 a 15% en peso, más preferiblemente de 0.05 a 7% en peso, de los dichos ésteres parciales de glicerina, respecto al peso de la fase orgánica.

15 La dicha mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina del paso a) puede ser obtenida ventajosamente del producto de hidrólisis obtenido en el paso b), antes o después de separar los ácidos dicarboxílicos en el paso c) del proceso.

20 De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, la dicha mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina del paso a), comprende además ácidos dicarboxílicos y/o glicerina.

El proceso de acuerdo con la invención será descrito en mayor detalle posteriormente.

25 La figura 1 muestra un diagrama de flujo de un aspecto del proceso, en el cual el agua y los triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, son mezclados en el paso a) con ésteres parciales de glicerina que se derivan parcialmente del producto del reactor de hidrólisis. Cada paso en el proceso de acuerdo con la invención puede ser llevado a cabo en lote, en forma continua o semicontinua, en uno o más reactores colocados en serie o en paralelo.

30 Como el reactor para el paso a) puede usarse cualquier contenedor capaz de mezclar la fase orgánica con una fase acuosa, tal como, por ejemplo, un mezclador estático o dinámico.

35 El reactor para el paso b) es el mismo o diferente del reactor para el paso a) y es preferiblemente del tipo tubular con flujo de pistón (Reactor de Flujo en Tapón).

De acuerdo con un aspecto de la invención preferido particularmente, el proceso es ejecutado mediante la alimentación continua al/los reactor o reactores de hidrólisis del paso b) con por lo menos una parte del producto de hidrólisis que es obtenido al final del paso b), antes o después de la separación del paso c).

40 El material que soporta hidrólisis en este proceso (fase orgánica) contiene uno o más triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, que son los mismos o diferentes uno de otro y contienen por lo menos un grupo acilo de un ácido dicarboxílico.

45 En este documento se entiende por "ácidos dicarboxílicos" los diácidos alifáticos, preferiblemente del tipo alpha-omega, seleccionados por ejemplo 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 y ácido pentadecanodicarboxílico.

50 De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, los triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido usados como el material de partida, contienen ventajosamente ácidos dicarboxílicos con cadena C₆-C₂₄, que pertenecen preferiblemente al grupo que comprende ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodicarboxílico, ácidos dodecanodicarboxílicos, ácido brasílico y mezclas de ellos. Preferiblemente los dichos triglicéridos contienen principalmente ácido azelaico.

55 Adicionalmente a los grupos acíclicos mencionados anteriormente de ácidos dicarboxílicos, los dichos triglicéridos contienen también típicamente uno o más grupos acilo de ácidos monocarboxílicos que son los mismos o diferentes uno de otro. Los dichos ácidos monocarboxílicos son monoácidos alifáticos y pueden ser saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos; ellos tendrán una longitud de cadena de C₆-C₂₄, más comúnmente C₉-C₂₄. Son ejemplos de ácidos monocarboxílicos no sustituidos ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.

60 Son ejemplos de ácidos monocarboxílicos sustituidos los ácidos monocarboxílicos de cadena larga, que tienen uno o más grupos cetona o grupos hidroxilo en posiciones no terminales, tales como ácidos carboxílicos C₁₂-C₂₄ que contienen por lo menos un grupo cetona o hidroxilácidos C₁₂-C₂₄ que contienen por lo menos un grupo hidroxilo

secundario. Ejemplos específicos de ácidos monocarboxílicos sustituidos que pueden estar presentes, son ácido 9-hidroxiesteárico, ácido 9-cetoesteárico, ácido 10-cetoesteárico y ácido 10-hidroxiesteárico.

5 Los dichos ácidos monocarboxílicos sustituidos pueden contener dos grupos hidroxilo adyacentes, tales como ácidos dihidroxipalmítico, dihidroxiesteárico, dihidroxioleico, dihidroxiaaraquídico y dihidroxibénico, o un grupo hidroxilo adyacente o un grupo cetona.

10 Los triglicéridos de ácidos carboxílicos con más de un grupo funcional ácido que soportan este proceso pueden estar opcionalmente en la forma de una mezcla con uno o más ácidos monocarboxílicos y/o ácidos dicarboxílicos. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos que pueden ocurrir libres o en una mezcla, son monoácidos alifáticos saturados o insaturados, que tienen una cadena de entre C₂ y C₂₄, que puede ser lineal o ramificada, sustituida o no sustituida. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos que pueden ocurrir libres en una mezcla corresponden a aquellos listados anteriormente, con posibles sustituyentes acilo en los triglicéridos.

15 Los triglicéridos de ácidos carboxílicos con más de un grupo funcional ácido, que soportan el proceso pueden ser obtenidos ventajosamente por ejemplo de triglicéridos insaturados presentes en aceites vegetales o grasas animales, usando técnicas conocidas. Las reacciones de escisión oxidativa de los enlaces dobles presentes en los grupos acilo de los dichos triglicéridos insaturados, son un ejemplo. Estas reacciones pueden ser llevadas a cabo usando uno o más agentes oxidantes tales como, por ejemplo, peróxidos orgánicos e inorgánicos, perácidos, ácido
20 nítrico, permanganatos, peryodatos, O₂, O₃ o mezclas de gases que los contienen.

25 En particular las mezclas de triglicéridos obtenidas mediante procesos de la escisión oxidativa de triglicéridos insaturados, en los cuales se usan peróxidos tales como peróxido de hidrógeno H₂O₂ o mezclas que contienen O₂, son usadas ventajosamente como un material de partida para este proceso. Los ejemplos preferidos son los procesos descritos en los documentos WO 2008/138892, WO 2011/080296 o WO 2013/079849 A1.

30 Se prefieren particularmente mezclas de triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos obtenidos después del paso c) de separación de los ácidos monocarboxílicos saturados, mediante los procesos descritos en los documentos WO 2008/138892 y WO 2011/080296.

Esta invención se refiere por ello a un proceso para la hidrólisis de triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, llevada a cabo partiendo de aceites vegetales que comprenden triglicéridos de ácidos insaturados y que comprende, antes de la reacción de hidrólisis, los pasos de:

35 1) reacción de dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados con un agente oxidante y un catalizador que activa la reacción de oxidación del enlace doble de la olefina, con objeto de obtener un compuesto intermedio que contiene dioles adyacentes, y

40 2) provocar la reacción de dicho compuesto intermedio que contiene dioles adyacentes, un agente oxidante que contiene oxígeno molecular y un catalizador que activa la reacción de oxidación de dioles adyacentes a los grupos carboxílicos, para obtener ácidos monocarboxílicos y triglicéridos de ácidos carboxílicos con más de un grupo funcional ácido;

45 3) separación, preferiblemente mediante destilación, de una fracción de los dichos ácidos monocarboxílicos para obtener una mezcla que comprende los dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos con más de un grupo funcional ácido.

50 Los triglicéridos de ácido carboxílico insaturado adecuados para el uso en el paso 1) mencionado anteriormente contienen ácidos carboxílicos monoinsaturados y/o poliinsaturados, tales como por ejemplo, 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 (erúxico), ácido 15-tetradecenoico (nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (linoleico), y ácido 9,12,15-octadecatrienoico (linolénico). Se prefieren los triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos monoinsaturados; de acuerdo con este aspecto del proceso, es particularmente ventajoso el uso de triglicéridos de ácido oleico de la escisión oxidativa de la cual se
55 obtienen principalmente triglicéridos de ácido azelaico.

60 Los dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados están presentes preferiblemente en aceites vegetales o mezclas de ellos, los cuales constituyen por ello la materia prima preferida alimentada al proceso de acuerdo con este aspecto de la invención. se entienden por aceites vegetales tanto del producto no modificado de la compresión, o un aceite que ha soportado modificaciones químicas o químicas-físicas, tales como por ejemplo, purificación, hidrogenación o tratamientos de enriquecimiento con enzimas. Los ejemplos de aceites vegetales preferidos son aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatropha, aceite de cuphea, aceites de Brassicaceas, tales como *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), aceites de Carduas tales como *Cynara cardunculus* (cardo), *Silybum marianum*, *Carthamus tinctorius*, Lesquerella, y otros aceites que tienen un elevado contenido de ácidos monoinsaturados. Se
65 prefiere particularmente el uso de aceite de girasol y aceite de cardo.

El agente oxidante usado para llevar a cabo el paso 1) (hidroxilación) es seleccionado de tetróxido de osmio, permanganatos, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo y ácidos percarboxílicos, tales como por ejemplo ácido perfórmico, ácido peracético o ácido perbenzoico. El dicho agente oxidante es más preferiblemente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en concentraciones de entre 30 y 80% en peso, preferiblemente entre 40 y 70% e incluso más preferiblemente entre 49 y 65%.

Se causa que el diol resultante del paso 1) de hidroxilación reaccione - durante el paso 2) de escisión oxidativa - con oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno. Es particularmente ventajoso el uso de aire. Puede usarse también aire enriquecido con oxígeno.

El catalizador del paso 1 pertenece al grupo de los elementos de transición. Como catalizadores homogéneos o heterogéneos, posiblemente en forma soportada o nanoestructurada se usan ventajosamente Fe, Mn, Mo, Nb, Os, Re, Ti, V, W, Zr y sus ácidos, sales y complejos de metales alcalinos. Se prefiere particularmente el uso de ácido tungstíco y/o sus derivados, tales como ácido fosfotungstíco. El dicho catalizador está presente en cantidades de entre 0.03% y 3% en moles, preferiblemente entre 0.05% y 1.8% en moles, e incluso más preferiblemente entre 0.06% y 1.5% en moles, respecto al total de moles de insaturaciones.

En tanto se refiere al catalizador para el paso 2) de escisión oxidativa, éste pertenece al grupo de elementos de transición. Como catalizadores de fase homogénea se usan ventajosamente Ce, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Re, Os, V y W y sus ácidos, complejos y sales de metales alcalinos. Se prefiere particularmente el uso de sales de cobalto tales como, por ejemplo, acetato, cloruro, sulfato, bromuro y nitrato, usados en cantidades entre 0.05% y 3% en moles, preferiblemente entre 0.1% y 2% en moles e incluso más preferiblemente entre 0.3% y 1.5% en moles respecto al diol producido en el paso 1). Se prefiere particularmente el uso de acetato de cobalto y cloruro de cobalto.

Al catalizador en el paso 2) puede añadirse un ácido inorgánico, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico y mezclas de ellos.

Al inicio del paso 1) puede añadirse una pequeña cantidad del compuesto intermedio obtenido al final del paso 1) en sí mismo, dado que los dioles presentes en él promueven la activación de la reacción. El dicho compuesto intermedio puede ser añadido en una cantidad de $\leq 5\%$, preferiblemente $\leq 3\%$ en peso, respecto al aceite de partida.

De manera ventajosa, durante el curso del paso 1) del proceso de acuerdo con la invención, se causa el flujo de aire o un gas inerte (por ejemplo nitrógeno), con objeto de retirar parte del agua producida en el proceso. De esta forma se evita la dilución excesiva de H_2O_2 . Una alternativa al flujo de estos gases es la evaporación bajo vacío.

Ventajosamente, las temperaturas de reacción para el paso 1) y el paso 2) están entre 45 y 95°C, preferiblemente entre 50 y 90°C. En particular, la temperatura de reacción en el paso 1) está ventajosamente entre 55 y 80°C, mientras la temperatura de reacción en el paso 2) está ventajosamente entre 55 y 90°C, incluso más ventajosamente entre 60 y 80°C. Ventajosamente, cuando se llevan a cabo el paso 1) y el paso 2) de este proceso, el tiempo de reacción (que es el promedio de tiempo de residencia en los reactores, en el caso de un proceso continuo) está entre 2 y 8 horas para cada paso.

En una realización preferida del proceso, el producto intermedio resultante del paso 1), que contiene dioles adyacentes, es alimentado directamente al reactor en el cual se lleva a cabo el paso 2), con el efecto de un descenso ventajoso en el tiempo de reacción, gracias a la mayor reactividad del producto intermedio en sí mismo, junto con un incremento significativo en el rendimiento de reacción.

Los pasos 1-2) del proceso pueden ser llevados a cabo ventajosamente a presión atmosférica o, en cualquier evento, moderadas presiones parciales de oxígeno, con obvias ventajas desde el punto de vista de la producción industrial.

El paso 1) es llevado a cabo preferiblemente a presión atmosférica o bajo ligero vacío.

El paso 2) es llevado a cabo preferiblemente con aire a una presión de ≤ 50 bar, preferiblemente ≤ 30 bar.

De acuerdo con un aspecto de la invención, estos pasos 1-2) son llevados a cabo en reactores continuos. El uso de tales reactores continuos hace posible reducir los volúmenes de reacción, ayudando al intercambio de calor. En una realización preferida, se usa uno o más reactores de los CSTR (Reactor de Tanque con Agitación Continua), posiblemente colocados en serie.

En el paso 2) se usan ventajosamente reactores continuos del tipo gas/líquido. Los reactores de recirculación externa (CSTR de bucle), que promueven el contacto entre el agente oxidante en la fase gaseosa y la mezcla de reacción en la fase líquida, son usados preferiblemente cuando el agente oxidante es aire.

Ambos pasos 1) y 2) son llevados a cabo preferiblemente sin la adición de solventes orgánicos.

El producto intermedio obtenido del paso 1) es alimentado al paso 2), donde se le hace reaccionar con oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno, sin la necesidad de ningún tratamiento de purificación.

5 En una realización preferida del proceso, al final del paso 1) no se retira el catalizador.

En una realización preferida del proceso, el paso 2) es llevado a cabo sin la adición de agua, aparte de aquella en la cual está disuelto el catalizador. De manera ventajosa, dicho paso 2) comprende una fase acuosa y una fase orgánica que tiene una relación en peso agua/diol, que a través del tiempo de la reacción de oxidación es mantenida ventajosamente por debajo de 3:1, preferiblemente por debajo de 1:1 y más preferiblemente por debajo de 1:3.

De manera ventajosa, la fase acuosa es separada de la fase orgánica al final del paso 2). La fase acuosa puede contener los catalizadores para los pasos 1) y 2), y estos a su vez pueden ser recuperados y opcionalmente reciclados, posiblemente después de tratamientos preliminares adecuados, como catalizadores para el paso 1) o paso 2). En la solicitud de patente WO 2016/116479 se describe un ejemplo de un tratamiento preliminar que hace posible reutilizar catalizadores a base de tungsteno en el paso 1).

En una realización alternativa del proceso, la fase acuosa separada al final del paso 2) de escisión oxidativa, que contiene los catalizadores para los pasos 1) y 2), es alimentada de retorno al reactor para el paso 2), junto con o como una alternativa al catalizador fresco, después de la adición de una cantidad adecuada de base, como se describe en la solicitud de patente internacional PCT/ EP2017/063613.

En una realización preferida del proceso en la cual como el material de partida se usa aceite que tiene un elevado contenido oleico, la fase orgánica comprende sustancialmente ácido pelargónico y triglicéridos de ácidos azelaico, palmítico, esteárico y dihidroxiesteárico.

En el paso 3) del proceso, la fase orgánica obtenida como el producto de escisión oxidativa es alimentada a un equipo adecuado para separar los ácidos monocarboxílicos saturados de los triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados que tienen más de un grupo funcional carboxilo. La separación es ejecutada ventajosamente por medio de procesos de destilación y/o evaporación. Se prefieren todos los procesos de destilación y/o evaporación que no dan como resultado fuerte tensión térmica de la mezcla de productos obtenidos en el paso 2), tales como por ejemplo destilación en el flujo de vapor, destilación molecular o evaporación en película delgada o evaporadores de película descendente. En una realización preferida del proceso, los ácidos monocarboxílicos son separados de los triglicéridos mediante evaporación usando evaporadores de película delgada.

En adición a los triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, la fase orgánica que se mezcla con agua en el paso a) del proceso de acuerdo con la invención, comprende también ésteres parciales de glicerina con por lo menos un ácido dicarboxílico.

En esta memoria, se entiende por "ésteres parciales de glicerina" los monoglicéridos y/o diglicéridos, es decir ésteres de glicerina con uno o dos ácidos carboxílicos que pueden ser los mismos o diferentes. Así, se seleccionan monoglicéridos de ácidos carboxílicos, diglicéridos de ácidos carboxílicos o sus mezclas, en los que se prefieren los dichos monoglicéridos de ácidos carboxílicos y las dichas mezclas de monoglicéridos y diglicéridos de ácidos carboxílicos. Incluso son más preferidos los monoglicéridos de ácidos carboxílicos.

De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, los dichos ésteres parciales de glicerina contienen ácidos carboxílicos seleccionados de los ácidos monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos presentes en los triglicéridos de partida, para los cuales anteriormente se han dado ejemplos, o mezclas de ellos. Los dichos ésteres parciales comprenden por lo menos un grupo acilo de un ácido dicarboxílico y ventajosamente se derivan del producto de hidrólisis parcial de los triglicéridos que soportan hidrólisis de acuerdo con la invención.

Los dichos ésteres parciales de glicerina son alimentados preferiblemente al paso a), mezclados previamente junto con ácidos dicarboxílicos y/o glicerina, es decir en la forma de una mezcla.

La dicha mezcla tiene ventajosamente un número de ácido (entendido como la cantidad de KOH, expresada en mg, usada para neutralizar la acidez de 1 g de sustancia) de más de 150 mg KOH/g, más preferiblemente por encima de 200 mg KOH/g. El número de ácido es determinado de acuerdo con el estándar ASTM D974-07 en presencia de fenoltaleína.

Los triglicéridos de partida de ácidos carboxílicos que tienen más de una función ácido que soportan el proceso de la invención, tienen típicamente un número de ácido de entre 100-300 mg KOH/g. La fase orgánica del paso a) tiene, después de la adición de la mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina, un número de ácido de entre 150-300 mg KOH/g. Por ello, la adición de la mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina no afecta significativamente la acidez de la fase orgánica.

De acuerdo con un aspecto preferido del proceso, la dicha mezcla comprende o preferiblemente está constituida por:

i) de 20 a 80% de ácidos dicarboxílicos, preferiblemente de 40 a 70%;

ii) de 0.5 a 30% de glicerina, preferiblemente de 10 a 30%;

iii) de 0.5 a 70% de ésteres parciales de glicerina (mono- y/o diglicéridos), preferiblemente de 1 a 20%;

iv) de 0 a 30% de ácidos monocarboxílicos, preferiblemente de 0 a 20%.

Estos porcentajes se refieren a la composición seca de la mezcla y se pretende que se refieran al área porcentual medida usando análisis por GC, llevado a cabo por ejemplo usando un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar ZB-5Msi-Phenomenex (5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano, 30m x 0.25mm x 0.25µm), inyector en modo de división (350°C; flujo de división = 30 ml/min; relación de división = 25) y un detector FID (350°C), con el siguiente gradiente de temperatura: 60 °C (4 min) - 8 °C/min - 130 °C (2 min) - 3 °C/min - 155 °C - 15 °C/min - 325 °C (10 min); vehículo: helio (1.2 ml/min).

De acuerdo con un aspecto particularmente ventajoso de la invención, la dicha mezcla que comprende ácidos dicarboxílicos, glicerina y ésteres parciales de glicerina es obtenida a través del proceso de hidrólisis del paso b). Por ejemplo algo del producto de reacción del paso b) puede ser reciclado al paso a); este reciclaje es opcionalmente precedido por un tratamiento de purificación. De acuerdo con otro aspecto de la invención, la dicha mezcla que comprende ácidos dicarboxílicos, glicerina y ésteres parciales de glicerina es obtenida del producto de hidrólisis al final del paso c), es decir después de que los ácidos dicarboxílicos han sido separados por lo menos parcialmente, preferiblemente a través del tratamiento de purificación de una porción del producto de hidrólisis, separado en la fase acuosa.

Los dichos tratamientos de purificación comprenden típicamente una o más operaciones seleccionadas de cristalización, extracción con solvente o cristalización.

En el caso en el cual es preparada a partir del producto del proceso de hidrólisis, la mezcla que comprende ácidos dicarboxílicos, glicerina y ésteres de glicerina, que se mezcla con los triglicéridos de partida de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, puede contener agua en cantidades variables. El componente orgánico de la dicha mezcla corresponde en todo caso preferiblemente a 3-20% en peso, más preferiblemente 5-15% en peso, de la fase orgánica (que comprende los dichos triglicéridos de partida) alimentada al reactor de hidrólisis.

La mezcla mencionada anteriormente que comprende ésteres parciales de glicerina es alimentada al paso a) del proceso de acuerdo con la invención, conjuntamente o separadamente respecto a los triglicéridos de partida. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, la dicha mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina es mezclada previamente con los triglicéridos de partida de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, obteniéndose una fase orgánica que a continuación se mezcla con agua. La mezcla en el paso a) es precedida ventajosamente por calentamiento de los componentes a temperaturas que están típicamente entre 50 y 100°C.

La relación en peso entre agua y fase orgánica (que comprende los dichos triglicéridos de partida y la dicha mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina) está preferiblemente entre 1:2 y 5:1, más preferiblemente entre 1:1 y 5:1. La dicha relación es mantenida preferiblemente constante durante la reacción de hidrólisis en el paso b).

La reacción de hidrólisis en el paso b) es llevada a cabo usando agua (o vapor) a temperaturas de entre 150 y 350°C, típicamente entre 180 y 320°C, y a presiones típicamente entre 10 y 200 bar, con o sin la adición de un catalizador.

De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el proceso es llevado a cabo a temperaturas entre 240 y 320°C y a presiones entre 40 y 110 bar. De acuerdo con un aspecto todavía más preferido, el dicho proceso es llevado a cabo a temperaturas de entre 260 y 310°C y a presiones entre 67 y 110 bar, o manteniendo una presión de aproximadamente 10-20 bar por encima de la presión de vapor de equilibrio. Mediante la adopción de las condiciones operacionales anteriores, el proceso de la presente invención permite obtener rendimientos de hidrólisis mayores a aquellos obtenibles con los procesos conocidos en condiciones más severas.

De acuerdo con un aspecto del proceso en el cual la reacción de hidrólisis es ejecutada con agua a 240-310°C en uno o más reactores tubulares (Reactores de Flujo en Tapón), la relación entre agua y fase orgánica está ventajosamente entre 1:1 y 3:1.

El tiempo de reacción para el paso de hidrólisis está entre 1 y 180 minutos y varía de acuerdo con el tipo de reactor usado; en el caso de un reactor tubular, está preferiblemente entre 1 y 60 minutos, más preferiblemente entre 3 y 30 minutos. De manera ventajosa, la reacción de hidrólisis en un Reactor tubular de Flujo en Tapón alcanza un rendimiento mayor a 60%, calculado sobre la base de un análisis de cromatografía de gases de la composición del

producto de hidrólisis, comparado con el del producto total de hidrólisis que se deriva de saponificación de la mezcla de partida, en menos de 20 minutos.

5 De acuerdo con un aspecto preferido, la reacción es llevada a cabo en un reactor tubular a temperaturas de entre 260 y 310°C, a una presión de entre 67 y 110 bar, y con una relación entre la cantidad de agua y fase orgánica durante la reacción, que es preferiblemente 2:1 o mayor e inferior a 3:1.

10 Típicamente, la mezcla obtenida en el paso a) del proceso es alimentada caliente al reactor del paso b), a una temperatura preferiblemente mayor a 240°C.

En el reactor de hidrólisis la dicha mezcla es entonces calentada adicionalmente para alcanzar temperaturas de preferiblemente entre 270 y 305°C, en tiempos preferiblemente menores a 10 minutos y más preferiblemente entre 2 y 5 minutos.

15 La reacción de hidrólisis es entonces ejecutada ventajosamente manteniendo los reactivos a temperaturas entre 270 y 305°C a una presión de 75-95 bar por tiempos inferiores a 30 minutos y preferiblemente entre 15 y 25 minutos.

20 De acuerdo con un aspecto particularmente ventajoso de la invención, la fase orgánica mezclada con agua durante el paso a) contiene de 5 a 15% en peso de una mezcla que comprende (respecto a la suma de las áreas de los picos que se relacionan con los compuestos i-iv del análisis GC):

i) de 40 a 70% de ácidos dicarboxílicos;

25 ii) de 10 a 30% de glicerina;

iii) de 1 a 20% de ésteres parciales de glicerina (mono- y/o diglicéridos),

iv) de 0 a 20% de ácidos monocarboxílicos,

30 mientras la reacción de hidrólisis en el paso b) es llevada a cabo a una temperatura inferior a 285°C a una presión que está preferiblemente entre 75 y 95 bar, por tiempos entre 15 y 25 minutos.

35 Estas condiciones hacen posible lograr elevada eficiencia en la reacción de hidrólisis, similar a la obtenida a temperaturas de por lo menos 300°C en ausencia de la mezcla mencionada anteriormente.

40 Sin desear estar atados por la teoría, se cree que la mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina con por lo menos un ácido dicarboxílico favorece el contacto entre la fase orgánica y el agua durante la reacción de hidrólisis, incluso bajo condiciones más suaves. Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con esta invención radica en el hecho según el cual la reacción puede ser ejecutada de manera efectiva en ausencia de catalizadores u otros aditivos añadidos, tales como por ejemplo, tensioactivos, lo cual requeriría separación subsiguiente del producto de reacción, y sin someter la mezcla de partida a tratamientos preliminares.

45 Sin embargo, la reacción puede ser ayudada adicionalmente, por ejemplo por la adición de tensioactivos y/o catalizadores, tales como catalizadores ácidos orgánicos o inorgánicos. Los ejemplos de ácidos inorgánicos adecuados para adición a la mezcla de reacción, son ácidos sulfúrico, clorhídrico, perclórico, nítrico, fosfórico o fluorhídrico; los ejemplos de ácidos orgánicos son ácidos metano sulfónico, naftaleno sulfónico, tolueno sulfónico, ácidos carboxílicos que tienen preferiblemente un bajo peso molecular, tales como ácidos fórmico, acético o propiónico, ácidos heterogéneos tales como resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas y metales de transición soportados, por ejemplo, catalizadores soportados sobre una base de zirconio.

50 El producto que abandona el reactor de hidrólisis contiene agua en cantidades variables, dependiendo de las condiciones de hidrólisis usadas, junto con glicerina, ácidos carboxílicos con uno o más grupos funcionales ácido y cualquier éster parcial de glicerina debido a la hidrólisis incompleta, que están distribuidos en la fase acuosa o en la fase orgánica, dependiendo de sus solubilidades relativas.

55 En el paso c) del proceso, el producto que abandona el reactor de hidrólisis soporta una o más operaciones de separación, para retirar los ácidos dicarboxílicos liberados durante la reacción de hidrólisis.

60 De acuerdo con un aspecto del proceso, una fase acuosa que comprende principalmente glicerina, sus ésteres y cantidades variables de ácidos carboxílicos solubles en agua presentes en el producto de hidrólisis, son separados de la parte remanente del producto de hidrólisis en la fase orgánica. Esta operación es llevada a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo mediante decantación o centrifugación. En casos en los que los ácidos dicarboxílicos presentes en el producto de reacción comprenden principalmente ácido azelaico, la separación es ejecutada preferiblemente mediante decantación, elevación del producto de hidrólisis a temperaturas de entre 60 y 90°C a una presión cercana a la atmosférica (aproximadamente 1 bar).

Esta separación en el paso c) comprende preferiblemente una o más operaciones, seleccionadas por ejemplo de desgasificación, lavado con agua adicional a la alimentada durante la reacción de hidrólisis y/o la adición de cantidades adecuadas de solventes inorgánicos inmiscibles en agua, que tienen la función de ayudar en la separación de las dos fases.

5 Ejemplos de solventes adecuados para ayudar en la separación de la fase acuosa de la fase orgánica, son hidrocarburos tales como hexano, octano, nonano o mezclas de ellos.

10 Es particularmente ventajosa la adición de octano en cantidades inferiores a 10%, preferiblemente inferiores a 5% y por encima de 2%, respecto al peso del producto de hidrólisis.

De acuerdo con un aspecto preferido, la fase acuosa es separada luego de la desgasificación y decantación.

15 La operación de separación de las dos fases puede ser llevada a cabo una o más veces, posiblemente añadiendo agua fresca y llevando a cabo uno o más lavados sucesivos de la fase orgánica separada, por ejemplo, en contracorriente.

20 La fase acuosa separada de esta manera puede soportar entonces tratamientos adicionales de separación y concentración, con objeto de retirar cualquier impureza y recuperar la glicerina y ácidos dicarboxílicos allí presentes. Estas operaciones hacen posible obtener una mezcla que comprende ácido dicarboxílico, glicerina y sus ésteres, que pueden ser reciclados alimentándolos nuevamente a la reacción de hidrólisis en el proceso de acuerdo con la invención.

25 La fase orgánica separada del producto que abandona el reactor de hidrólisis contiene esencialmente ácidos carboxílicos saturados con más de un grupo funcional ácido (ácidos dicarboxílicos) y ácidos monocarboxílicos, que pueden ser sustituidos (hidroxi ácidos y ceto ácidos), que pueden ser liberados a continuación de la reacción de hidrólisis, adicionalmente a triglicéridos y sus oligómeros que se derivan de hidrólisis incompleta de la mezcla inicial. Pueden contener también residuos de agua y solvente orgánico, que son retirados ventajosamente antes de pasar a las etapas subsiguientes en el procesamiento, con objeto de separar y purificar los componentes individuales, por ejemplo, mediante destilación y/o evaporación y/o cristalización.

30 A continuación se ilustra la invención, a través de varios ejemplos, de los cuales se pretende que tengan propósitos ilustrativos y no limiten la invención.

35 Ejemplos

El material de partida que comprende triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, fue preparado de acuerdo con el proceso de la escisión oxidativa de aceite de girasol descrito en la solicitud de patente WO 2008/138892. En particular, se usaron triglicéridos que contienen ácido azelaico obtenido como un residuo de destilación al final del paso c) de separación de los ácidos monocarboxílicos, ejecutado como se describe en el Ejemplo 1 de la solicitud mencionada anteriormente.

Análisis del producto de hidrólisis

45 La composición cuantitativa del producto de hidrólisis fue determinada mediante cromatografía de gases, con referencia a la curva de calibración para cada componente respecto a un estándar interno. Cada muestra fue disuelta en una solución de cloroformo que contenía el estándar interno, y entonces transformada en derivado con BSTFA (N,O-bis(trifluoroacetamida)) por al menos 3 horas a 70°C. Después de este período se tomó una muestra de 1 µl de la solución resultante y se colocó en el cromatógrafo de gases TRACE GC ULTRA, ajustado con una columna capilar ZB-5Msi-Phenomenex (5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano, 30m x 0.25mm x 0.25µm) y un detector FID, ajustado como se describe posteriormente:

• Calentador: 60°C - 4 min

55 8°C/min - 130°C - 2 min
3°C/min - 155°C
15°C/min - 325°C - 10 min

60 • vehículo: helio 1.2 ml/min;
• inyector: modo de división

T = 350°C;
flujo de división = 30 ml/min;
relación de división = 25;

65 • detector: FID, T = 350°C.

El rendimiento de la reacción de hidrólisis fue comparado con el del producto de hidrólisis total derivado de la saponificación de la mezcla de partida, usando una solución 5 M de NaOH, realizando extracción en cloroformo después de acidificación con HCl. Los rendimientos obtenidos fueron también confirmados por el valor de acidez final, determinado mediante titulación volumétrica ácido-base del producto de hidrólisis y comparado con el del producto de saponificación de la mezcla de partida.

Ejemplos 1-2 comparativos

Se mezclaron 1000 g de residuo de destilación (que comprendían principalmente triglicéridos de ácido azelaico obtenido como se indicó anteriormente), con agua en una relación de 2:1 en peso, usando un mezclador estático. La emulsión así obtenida fue calentada a continuación a una temperatura de 240°C y alimentada mediante una bomba de alta presión a un reactor de hidrólisis del tipo tubular, caracterizado por una longitud de 74 metros y un diámetro interno de 3 mm. La descarga total de la mezcla agua/aceite fue de aproximadamente 3 kg/h.

El reactor de hidrólisis fue operado a condiciones de 280°C y 80 bar (Ejemplo 1 comparativo) y 300°C y 95 bar (Ejemplo 2 comparativo) por un tiempo de reacción de 17.5 minutos.

Al final de la reacción, el producto de reacción del paso b) fue sometido a análisis por GC. En la tabla 1 se muestra el rendimiento de reacción obtenido en ambos casos.

El producto de reacción fue enfriado a una temperatura de entre 80 y 85°C, se añadió una cantidad de octano igual a 4% en peso, y se decantó el producto, separando una fase acuosa de la fase orgánica, que contenía principalmente ácido azelaico.

Ejemplos 3-4

En un recipiente ajustado a un agitador mecánico y con temperatura controlada a 80°C, se mezclaron previamente 900 g de residuo de destilación (que comprendía principalmente triglicéridos de ácido azelaico) con 100 g de una mezcla que tenía la siguiente composición (% de áreas según GC):

- 65.1% de ácidos dicarboxílicos (en los cuales 13.9% era ácido azelaico y 16.5% era ácido subérico),
- 17.3% de glicerina
- 17.6% de monoglicéridos de ácidos dicarboxílicos.

Una vez se añadieron 2000 g de agua, se alimentó a la mezcla resultante al reactor de hidrólisis, de la manera descrita en los Ejemplos 1-2 comparativos, a 280°C y 80 bar (Ejemplo 3) y 300°C y 95 bar (Ejemplo 4) respectivamente, por un tiempo de reacción de 17.5 minutos.

En la tabla abajo se muestran los rendimientos de hidrólisis:

Tabla 1			
Ejemplo	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Rendimiento de hidrólisis (% GC)
1- comparativo	280	80	67.4
2- comparativo	300	95	83.0
3	280	80	84.6
4	300	95	84.7

Se notará que en presencia de una mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina de acuerdo con la invención (Ejemplos 3-4), los rendimientos de reacción son más altos que aquellos obtenidos en su ausencia (Ejemplos 1-2 comparativos). Particularmente, cuando se opera a 280°C/80 bar (Ejemplo 3), se obtiene un incremento de más de 25% en el rendimiento de hidrólisis, en comparación con el obtenido bajo las mismas condiciones en el Ejemplo 1 comparativo. El rendimiento logrado bajo estas condiciones también alcanza los valores obtenidos a 300°C/95 bar (Ejemplo 4), demostrando la posibilidad de poder usar condiciones de proceso más suaves.

Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 3, pero ejecutando la reacción a una temperatura de 260°C y una presión de 90 bar. Se obtuvo un rendimiento de hidrólisis de 79.5% en 17.5 minutos, es decir considerablemente más alto que el valor de 67.4% obtenido a 280°C y 80 bar (Ejemplo 1 comparativo).

5 Ejemplo 6 comparativo

En un recipiente ajustado a un agitador mecánico y con temperatura controlada a 80°C, se mezclaron previamente 900 g de residuo de destilación (que comprendía principalmente triglicéridos de ácido azelaico) con 100 g de una mezcla que tenía la siguiente composición (% áreas de acuerdo con GC):

10

– 0.99% de ácido pelargónico,

– 0.82% de glicerina

15

– 73.6% de monoglicéridos de ácido pelargónico

– 22.73% de diglicérido de ácido pelargónico

– 1.86% de triglicérido de ácido pelargónico.

20

Después de la adición de la misma cantidad de agua y reacción de hidrólisis como la descrita en el Ejemplo 3, se obtuvo un rendimiento de hidrólisis de 63.4%, mostrando que la adición de una mezcla que comprende glicéridos parciales de ácidos monocarboxílicos, afecta negativamente el rendimiento de hidrólisis.

25 Ejemplo 7

En un reactor ajustado a un agitador mecánico y con control de temperatura a 80°C, se mezclaron previamente 800 g de residuo de destilación con 200 g de producto originado por la reacción de hidrólisis previa, con un contenido de agua de 70% en peso. El componente orgánico de este producto tenía la siguiente composición (% de áreas de acuerdo con GC):

30

– 56.1% de ácidos dicarboxílicos (en los cuales 47.6% era ácido azelaico y 2.7% era ácido subérico),

– 24.2% de glicerina

35

– 2.1% de monoglicéridos de ácidos dicarboxílicos,

– 17.6% de ácidos monocarboxílicos.

40

A la mezcla así obtenida se añadió agua (1580 g, para una relación total de agua:fase orgánica de 2:1). Cuando se alimentó la mezcla resultante al reactor de hidrólisis y la reacción fue llevada a cabo a 280°C y 80 bar, como en el Ejemplo 3, se obtuvo un rendimiento de 76.7%, es decir mayor que el obtenido bajo las mismas condiciones, en ausencia de la mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina de acuerdo con la invención (Ejemplo 1 comparativo).

45

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de ácidos dicarboxílicos a partir de triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, que comprende los pasos de:
- 5 a) mezcla de agua con una fase orgánica que consiste en triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de una función ácido y de 3 a 20% en peso (respecto al peso de la fase orgánica) de una mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina con por lo menos un ácido dicarboxílico;
- 10 b) hidrólisis de la mezcla obtenida al final del paso a) en uno o más reactores de hidrólisis a temperaturas de entre 150 y 350°C, y a presiones que corresponden a o mayores a la presión de vapor de equilibrio;
- c) separación de los ácidos dicarboxílicos del producto de hidrólisis obtenido en el paso b).
- 15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la dicha fase orgánica del paso a) comprende de 0.01 a 15% en peso, de ésteres parciales de glicerina, respecto al peso de la fase orgánica.
3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en el cual la mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina del paso a) comprende adicionalmente ácidos dicarboxílicos y/o glicerina.
- 20 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual la dicha mezcla comprende (respecto a la suma de las áreas de los picos de componentes i-iv del análisis por GC):
- i) de 20 a 80% de ácidos dicarboxílicos;
- 25 ii) de 0.5 a 30% de glicerina;
- iii) de 0.5 a 70% de ésteres parciales de glicerina;
- 30 iv) de 0 a 30% de ácidos monocarboxílicos.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el cual la dicha mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina es preparada a partir del producto de hidrólisis obtenido en el paso b).
- 35 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente en el cual la dicha mezcla es preparada además por medio de una o más operaciones seleccionadas de cristalización, extracción con solvente o concentración.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en el cual la relación en peso entre la cantidad de agua y fase orgánica en el paso a) está entre 1:2 y 5:1.
- 40 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en el cual el paso b) es llevado a cabo a temperaturas entre 240 y 320°C y a presiones de entre 40 y 110 bar.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, en el cual el paso b) es llevado a cabo a temperaturas entre 260 y 310°C y a presiones de entre 67 y 110 bar.
- 45 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-9 en el cual el tiempo de reacción para el paso b) está entre 1 y 60 minutos.
- 50 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en el cual los dichos reactores en el paso b) son reactores tubulares de flujo en tapón.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en el cual la dicha mezcla que constituye de 3 a 20% en peso de la fase orgánica en el paso a) comprende, respecto a la suma de las áreas de los picos relacionados con los componentes i-iv, del análisis por GC:
- 55 i) de 40 a 70% de ácidos dicarboxílicos;
- ii) de 10 a 30% de glicerina;
- 60 iii) de 1 a 20% de ésteres parciales de glicerina (glicéridos)
- iv) de 0 a 20% de ácidos monocarboxílicos,
- 65 en el cual el paso b) es llevado a cabo a una temperatura por debajo de 285°C y una presión de entre 75 y 95 bar, por tiempos de entre 15 y 25 minutos.

13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende un paso de preparación de dicha fase orgánica del paso a), en el cual la dicha fase orgánica en el paso a) es preparada mediante mezcla previa de triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido y la dicha mezcla que comprende ésteres parciales de glicerina.

5 14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende un paso de preparación de dicha fase orgánica del paso a), en el cual los dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido son preparados a partir de triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados presentes en aceites vegetales o grasas animales, a través de reacciones de escisión oxidativa.

10 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, que comprende un paso de preparación de dicha fase orgánica del paso a), en el cual los dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados son obtenidos mediante procesos de escisión oxidativa, en los cuales se usan peróxidos y O₂ o mezclas que contienen O₂.

15 16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-15 llevado a cabo partiendo de aceites vegetales que comprenden triglicéridos de ácidos insaturados y que comprende, antes del paso a), los pasos de:

20 1) reacción de los dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados con un agente oxidante y un catalizador, que activa la reacción de oxidación del enlace doble de olefina, con objeto de obtener un compuesto intermedio que contiene dioles adyacentes, y

25 2) reacción del dicho compuesto intermedio que contiene dioles adyacentes, un agente oxidante que contiene oxígeno molecular y un catalizador que activa la reacción de oxidación de los dioles adyacentes hasta grupos carboxilo, obteniendo ácidos monocarboxílicos y triglicéridos que tienen más de un grupo funcional ácido;

3) separación, preferiblemente mediante destilación, de una fracción de los dichos ácidos monocarboxílicos, para obtener una mezcla que comprende los dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido.

FIGURA 1: diagrama de flujo del proceso.

