

In. Cl. CO7C;C11C

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ACIDOS DIBASICOS Y MONOBASICOS A PARTIR DE ACIDOS GRASOS INSATURADOS", a favor de la firma española HISPANO QUIMICA HOUGHTON, S.A., residente en BARCELONA, P<sup>a</sup> Zona Franca, n<sup>o</sup> 61-67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a procedimientos para la producción de ácidos dibásicos y monobásicos y mas concretamente a los procedimientos en donde se ozoniza un ácido graso insaturado y se oxida el ozónido resultante para obtener los ácidos.

5.

Mas concretamente este invento se refiere a los procedimientos en donde la ozonólisis de los ácidos grasos insaturados se lleva a cabo a temperaturas inferiores cuidadosamente controladas en presencia de agua y la siguiente descomposición oxidativa del ozónido se lleva a cabo a

10.

temperaturas superiores cuidadosamente controladas en presencia de agua.

- Se conocen procedimientos para la producción de ácidos carboxílicos mediante la ozonólisis de un ácido graso insaturado seguido de la descomposición oxidativa de los ozónidos y en particular la patente alemana Nº 565.158 de 20 de marzo de 1931, de Alfred Rieche, describe un procedimiento en el que la simultánea ozonólisis y oxidación a temperaturas elevadas de ácidos grasos insaturados produce ácidos dibásicos y monobásicos sin consumo excesivo de ozono. En esta patente alemana se utilizan temperaturas de hasta 150°C.

- La patente británica nº 741.739 de 14 de diciembre de 1955 describe un procedimiento de dos etapas en donde se ozoniza primero un nitrilo insaturado y luego se descomponen los ozónidos y se oxidan utilizando agua y oxígeno molecular.

- La práctica generalmente aceptada en el arte ha sido la de evitar la presencia de agua en las reacciones de ozonólisis. Se han adelantado diversas teorías en apoyo de esta práctica. Muchas publicaciones alegan que la presencia de agua durante la ozonólisis produce productos finales indeseables. Ejemplos oportunos son:

- (1) Ciertos ozónidos pueden descomponerse en dos formas como resultado de la presencia o ausencia de agua, véase Briner. Helv. Chim. Acta 21, p. 748 (1938).
- (2) Ozónidos que contienen oxígeno en otras partes de la molécula reaccionan fácilmente, casi siempre, aún con agua helada, véase Long. Chem. Rev., 27 p. 3 (1940).
- (3) Los ozónidos de peso molecular relativamente elevado se sabe que se resinifican cuando se calientan con

agua, ibidem.

(4) Los ozónidos de cetonas y aldehidos insaturados pueden descomponerse continuamente después de la formación llevando una corriente de aire frío a través de la solución ozonizada, véase Straus, Ann. 393, p. 235 (1912).

(5) En Harries, Ann. 374 p. 288 (1910) se expone un mecanismo propuesto de descomposición de ozónido que se inicia con la presencia de agua.

10. Mas sorprendentemente se ha descubierto que la presencia de agua en la ozonólisis de ácidos grasos insaturados no afecta adversamente el rendimiento de los ácidos carboxílicos obtenidos de éstos.

15. Se ha descubierto también muy sorprendentemente que cuando la ozonólisis de los ácidos grasos insaturados se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 49°C, y de preferencia entre aproximadamente 15-30°C, en presencia de agua y, a continuación, cuando los ozónidos se oxidan a temperaturas por encima de 100°C y hasta 150°C en presencia de agua y ozono se obtiene un aumento muy notable de la cantidad de ácidos producida, del orden del 15 al 20%.

20. En la ozonólisis de compuestos insaturados se genera considerable calor. En particular, se ha establecido con respecto a este tipo de reacción que se liberan aproximadamente 110 K Cal por mol de insaturación, véase Briner y col., Helv. Chim. Acta 21 p. 357-363 (1938). Por consiguiente se ha requerido un considerable esfuerzo para proporcionar la adecuada refrigeración externa de reacciones de ozono con compuestos insaturados. Se han utilizado los dispositivos de refrigeración bien conocidos en las prácticas de ingeniería química corriente. Según el presente invento la refrigeración

necesaria es interna y se proporciona por el agua mezclada con los reactivos.

5. Por consiguiente, un objeto del presente invento consiste en proporcionar nuevos procedimientos para la producción de ácidos carboxílicos en donde se utiliza agua en la ozonólisis de ácidos grasos insaturados para aumentar el rendimiento de los ácidos carboxílicos.

10. Otro objeto del presente invento consiste en proporcionar un nuevo procedimiento para la producción de ácidos dibásicos y monobásicos a partir de ácidos grasos insaturados en donde se ozonizan primero los ácidos grasos insaturados a temperaturas comprendidas entre 0-49°C y, de preferencia, entre aproximadamente 15 y 30°C, en presencia de agua y ozono hasta que se completa la producción de ozónidos y luego se someten los ozónidos a descomposición oxidativa a temperaturas de aproximadamente 100°C y hasta 150°C, en presencia de agua para obtener una producción mayor y mejorada de los ácidos.

15. Otro objeto del presente invento consiste en proporcionar dichos nuevos procedimientos en donde se utiliza agua con los reactivos en la etapa de ozonólisis para eliminar el calor de la reacción.

20. Otros objetos del presente invento se apreciarán a partir de la descripción que sigue de sus realizaciones ilustrativas.

25. Estas realizaciones ilustrativas del presente invento se describen a continuación únicamente con fines ilustrativos y no deben considerarse, en modo alguno, como limitativas del invento, haciéndose referencia a las reivindicaciones

adjuntas para determinar su alcance.

- Según se ha indicado antes, el procedimiento del presente invento incluye como una primera etapa para la producción de ácidos carboxílicos la ozonólisis de ácidos grasos insaturados en presencia de agua y como una etapa siguiente la descomposición oxidativa de los ozónidos resultantes también en presencia de agua. La etapa de ozonización se lleva a cabo haciendo pasar una mezcla de ozono-oxígeno u ozono-aire por el ácido graso insaturado a bajas temperaturas con adición de agua. El ácido graso insaturado se disuelve usualmente en un disolvente inerte. El ozónido resultante no se aísla y se utiliza directamente en la etapa de descomposición oxidativa. Para llevar a cabo la etapa de descomposición oxidativa se adiciona oxígeno, aire o un oxidante químico apropiado al ozónido con la adición de agua, si se requiere, y a una temperatura elevada utilizando un catalizador de oxidación que puede ser agua u ozono o ambos. Cuando la ozonólisis se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 15 y 30°C aproximadamente y la siguiente etapa de descomposición oxidativa se lleva a cabo a temperaturas superiores de hasta 150°C se obtiene un sorprendente aumento de la cantidad de ácidos producidos, tal como se expondrá con mayor amplitud mas adelante.

- Los resultados experimentales de la Tabla I demuestran que el rendimiento de ácido dibásico no se vé afectado adversamente por la presencia de agua en la etapa de ozonólisis. Cuando el agua se encuentra presente en cantidad igual al insaturado y disolvente se obtiene cierto aumento del rendimiento. Cuando el peso del agua es de 5 a 6 veces el del

insaturado y disolvente durante la ozonólisis, el rendimiento disminuye solo del 3 al 4%. Estas pérdidas se derivan probablemente por los volúmenes relativamente grandes manipulados en un laboratorio y no son de esperar en cantidades a escala industrial.

La Tabla I demuestra también que debe proporcionarse refrigeración externa para mantener la temperatura del reactor a 30°C cuando el contenido de agua es del 20% o inferior. Sin embargo, cuando el agua está presente en una cantidad comprendida entre 100 y 600%, aproximadamente, no es necesaria la refrigeración externa y la temperatura del reactor no excede de 46°C.

TABLA I

Ozonización de ácido graso de tall-oil  
en ácido caproico

15.

20.

25.

Nº de pruebas	agua <sup>1</sup> % en peso	Temp. max. del reactor °C	Rendimiento en % de ácido di- básico obteni- ble en teoría
3	0	30	76,3
2	10	30	77,3
3	20	30	77,3
1	95	<sup>2</sup> 46	78,6
1	570	<sup>2</sup> 40	78,3

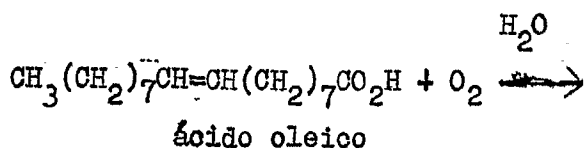
<sup>1</sup> Contenido de agua basado en el total de insaturado mas disolvente

<sup>2</sup> Sin enfriamiento externo

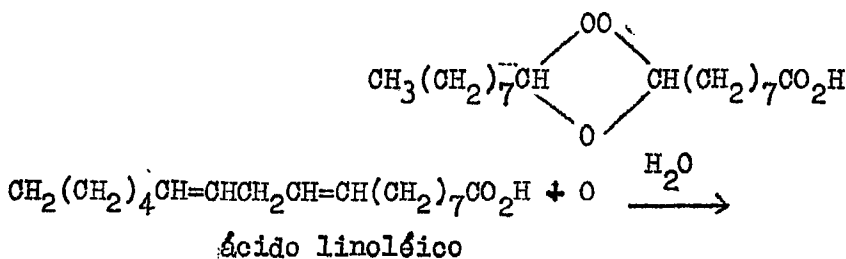
Según una realización del procedimiento del presente

invento los ácidos grasos insaturados de tall-oil, que comprenden proporciones aproximadamente iguales de ácidos oleico y linoleico, se ozonizan a temperaturas controladas en la gama de 15-30°C, aproximadamente, en presencia de agua y esta

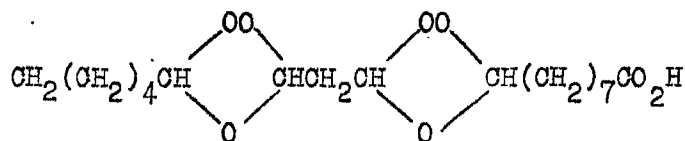
5. reacción puede expresarse con las ecuaciones siguientes:



10.

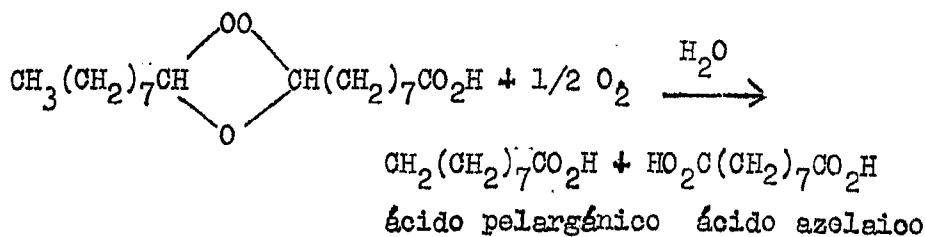


15.

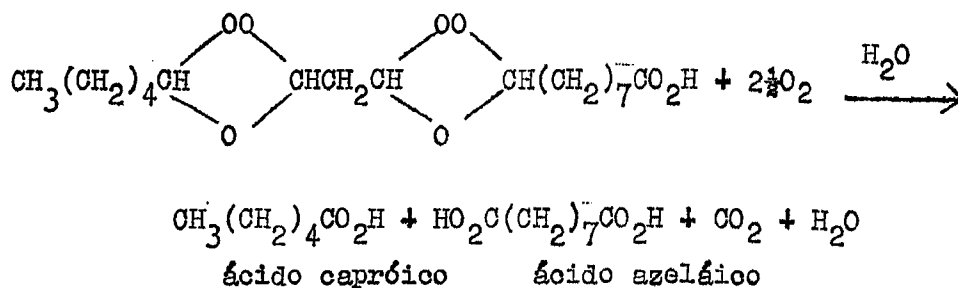


Luego estos azónidos se someten a descomposición oxidativa en presencia de agua según se expresa en las ecuaciones siguientes:

20.



25.



Se forma poco o nada de ácido maleico si bien podría esperarse la formación de este ácido y por consiguiente es desconocida la disposición de los tres enlaces de carbono entre los dos grupos de ozónido.

5. Mas concretamente, en el procedimiento antes expuesto, en un recipiente de vidrio cilíndrico con fondo de vidrio fritado y conectado por la parte superior a un condensador de dedo frío, un absorbedor conteniendo 100 cc de una solución de yoduro potásico acuosa al 5% y un medidor de prueba de humedad en serie se introducen 56 g (0,20 moles) (0,30 equivalentes de doble enlace) de ácidos grasos insaturados de tall-oil (U.F.A.) en solución en 60 gm. de ácido caproico. Se adicionan cantidades calculadas de agua hasta el 600% en peso de los reactivos y disolvente de modo que la reacción en el recipiente de vidrio pueda conducirse a una temperatura controlada comprendida entre 15 y 30°C, aproximadamente. Luego se lleva a cabo la ozonólisis mediante la admisión de una corriente de oxígeno que contiene, aproximadamente, 1-6% de ozono en peso en el recipiente de vidrio a través de la placa fritada, a, aproximadamente, 0,050 pies cúbicos por minuto durante aproximadamente tres horas y hasta que la solución de prueba de yoduro vira a color rojo pardo indicando la presencia de ozono y una reacción esencialmente completada.
- 10.
- 15.
- 20.

20. Luego se reduce la concentración de ozono a una cantidad comprendida entre 1/10 a 8/10 % sin interrupción en la corriente de oxígeno que puede reducirse a 0,01 pies cúbicos por minuto y se prosigue la oxidación de los ozónidos en el recipiente de vidrio durante aproximadamente tres horas y media. Durante esta oxidación la temperatura debe elevarse en el reci-

piente de reacción de vidrio hasta, aproximadamente, 100-110°C por medio de serpentines calefactores que circundan el recipiente de vidrio.

5. Al término de la etapa de oxidación se enfría la mezcla en el recipiente de vidrio y se transfiere a un matraz de destilación en donde se destila a 15-20 mm de Hg. La fracción de ácidos monobásicos que destilan a 60-160°C y que asciende a 81,5 g está constituida principalmente por ácido caproico y pelargónico.
10. Luego se hierve el residuo disociado y se separa la fase acuosa resultante de la fase oleosa. La solución acuosa enfriada deposita ácido azelaico casi puro, equivalente neutro 95-96. El ácido azelaico debe extraerse también de la fase oleosa y el rendimiento total del ácido azelaico casi puro se aproxima al 70%. Un ácido azelaico bruto de calidad inferior, que asciende aproximadamente al 10-15% puede aislarse de las aguas madres. El rendimiento de ácido azelaico casi puro de conformidad con esta realización del presente invento refleja una mejora de, aproximadamente, el 15% sobre métodos previamente conocidos y, particularmente, sobre el de
15. la patente alemana.
20. En este procedimiento, para su mejora, pueden utilizarse otros oxidantes que no sean oxígeno o aire, tal como se expone en la Tabla II:



TABLA II

Oxidación de ozónido de ácido graso de tall-oil  
comparada con diferentes oxidantes

Oxidante	Rendimiento 1 %	Promedio	
Aire solo	{ 70 68 74	} 69	
10. Aire-O <sub>3</sub> <sup>3</sup>	{ 70 72		} 72
O <sub>2</sub> solo	<sup>2</sup> 70		
15. O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> <sup>3</sup>	{ 75 75 75	} 75	

<sup>1</sup> Basado en el ácido dibásico obtenible en teoría

<sup>2</sup> Prueba mejor

<sup>3</sup> 1/10 a 3/10% en peso.

20.

La Tabla II demuestra que cuando se encuentra presente ozono en cantidades comprendidas entre 1/10 a 3/10% en peso en el gas oxidante se mejora el rendimiento de ácido dibásico.

25.

Comparando el procedimiento del presente invento, mas concretamente con el de la patente alemana, se sigue el procedimiento de esta patente en detalle con una mezcla de ácido oleico, agua y ácido acético que se ha ozonizado a 60°C con un rendimiento del 60% de ácido azelaico de elevada calidad. Luego se trata una mezcla idéntica de confor-

5. midad con este invento y se ozoniza a 25°C en presencia de agua hasta que se adiciona un mol de ozono por mol de insaturación. Luego se eleva la temperatura durante la etapa de descomposición oxidativa y se completa la reacción en la forma descrita en la patente alemana, de nuevo en presencia de agua. Se obtiene un rendimiento del 70% de ácido azelaico de elevada calidad.

10. Se lleva a cabo el mismo procedimiento antes descrito utilizando ácidos grasos de tall-oil, ácido caproico y agua, que se ioniza a 70°C según la patente alemana, obteniéndose un rendimiento del 63% de ácido azelaico de elevada calidad. Se trata una mezcla idéntica a 90°C de conformidad con la patente alemana y se obtiene un rendimiento del 34,4% de ácido azelaico de elevada calidad. Luego se trata una mezcla idéntica de conformidad con el procedimiento del presente invento y se ozoniza a 20°C en presencia de agua hasta que se ha adicionado un mol de ozono por mol de insaturación. A continuación se eleva la temperatura dentro de la gama expuesta por la patente alemana durante la etapa de descomposición por oxidación y se completa la reacción en presencia de agua con un rendimiento del 70,5% de ácido azelaico de elevada calidad.

25. Ahora resultará evidente para los expertos en el arte que el presente invento proporciona nuevos procedimientos para la producción de ácidos dibásicos y monobásicos que incluyen la ozonólisis de ácidos grasos insaturados a bajas temperaturas en presencia de agua seguido de descomposición oxidativa de los ozónidos a elevadas temperaturas en presencia de agua y ozono en el gas oxidante para proporcionar una pro-

ducción mejorada de los ácidos y el control de las temperaturas de reacción de la ozonólisis que, en cualquier caso, satisfacen los objetivos antes expuestos.

5. Los expertos en el arte pueden sugerir ahora cambios o modificaciones sobre la realización ilustrativa del procedimiento del presente invento antes descrita sin que por ello se aparten del presente concepto inventivo.

= . =

### REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones.

15. 1.- Un procedimiento para la producción de ácidos dibásicos y monobásicos a partir de ácidos grasos insaturados, esencialmente elegidos del grupo constituido por ácidos oleico, ácido linoleico y mezclas de ácido oleico y ácido linoleico en un disolvente, caracterizado porque comprende las etapas de ozonizar los ácidos grasos insaturados en presencia de una cantidad de agua en la proporción aproximada de una a seis veces el peso del ácido graso insaturado y de
20. los disolventes, someter los ozónidos resultantes a descomposición oxidativa a una temperatura aproximadamente comprendida entre 100 y 150°C y extraer luego los ácidos.

25. 2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la etapa de ozonizar los ácidos grasos insaturados se verifica en presencia de la cantidad de agua suficiente para mantener la temperatura de reacción en la gama aproximada de 0-49°C, quedando comprendida la citada cantidad de agua en la gama aproximada de

una a seis veces el peso de los ácidos grasos insaturados y de los disolventes, siguiéndose las etapas citadas de someter los oxónidos resultantes a descomposición oxidativa en la gama de temperatura aproximada de 100-150°C y extraer luego los ácidos.

5.

3.- Un procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una forma preferente de su realización, se superan los rendimientos utilizando en la etapa oxidativa un oxidante gaseoso elegido del grupo constituido por aire, mezclas de aire y ozono y mezclas de oxígeno y ozono y extraer luego los ácidos.

10.

4.- Un procedimiento para la producción de ácidos dibásicos y monobásicos a partir de ácidos grasos insaturados.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 JUN 1975

P.º a.

JAIMESERN

D. P.

Firmado: JOSE L. MORA

mpo.