

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 815**

51 Int. Cl.:

C07C 67/31 (2006.01)

C07C 67/333 (2006.01)

C07C 69/48 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

C07C 51/245 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2017 PCT/EP2017/063613**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.12.2017 WO17211762**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2017 E 17731489 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3464232**

54 Título: **Proceso para la escisión oxidativa de dioles adyacentes**

30 Prioridad:

06.06.2016 IT UA20164110

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

18.03.2021

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

ES 2 812 815 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

Proceso para la escisión oxidativa de dioles adyacentes

5 La invención se refiere a un proceso para la obtención de ácidos carboxílicos, que comprende una reacción de escisión oxidativa de dioles adyacentes, ejecutada en presencia de por lo menos un agente oxidante que contiene oxígeno, agua y por lo menos un catalizador, caracterizada porque el valor de pH de la solución acuosa al inicio de la reacción está entre 4 y 7.

10 Por ejemplo en los documentos EP 666 838 B1, EP 1 926 699, WO 2008/138892, WO 2011/080297 y WO 2011/080296 se describen procesos que suministran la escisión oxidativa de dioles adyacentes. A través de estos procesos pueden obtenerse de manera continua o en modo de lote, ácidos carboxílicos que tienen uno o más grupos funcionales ácido, a partir de ácidos grasos insaturados, sus derivados o sus fuentes naturales, tales como aceites vegetales. Las insaturaciones presentes en tales ácidos grasos soportan un primer paso de oxidación catalítica, que da como resultado la producción de dioles adyacentes; los dos grupos hidroxilo de los dioles adyacentes soportan luego un segundo paso de oxidación que trae consigo la formación de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos y típicamente requiere la adición de un segundo catalizador, que no es el mismo primero. Desde el punto de vista de la producción industrial, la posibilidad de recuperar y reutilizar tales catalizadores en el proceso, posiblemente siguiendo tratamientos adecuados, representa una ventaja obvia, tanto económica como ambiental.

Adicionalmente a esto, en los procesos mencionados anteriormente, típicamente el catalizador del primer paso de oxidación no es retirado de la mezcla de reacción, antes de que se lleve a cabo el segundo paso de oxidación. Por ejemplo, en el proceso del documento WO 2008/138892 ambos catalizadores son separados del producto de escisión oxidativa (el último en la fase oleosa) en la fase acuosa solamente al final del segundo paso de oxidación. Esta fase acuosa que contiene los catalizadores para ambas reacciones de oxidación, puede ser reutilizada para catalizar el segundo paso, es decir la escisión oxidativa del diol. Sin embargo, se ha observado que este reciclaje da como resultado un descenso en el pH de la fase acuosa durante la reacción de escisión oxidativa, y una consiguiente ralentización de la tasa de reacción, adicionalmente a una reducción en su rendimiento.

30 A la inversa, con el proceso de acuerdo con esta invención, gracias a la preservación de condiciones de pH débilmente ácido a lo largo de la reacción de escisión oxidativa del diol, y en particular en presencia de valores iniciales de pH de entre 4 y 7, es posible reutilizar la solución catalítica separada al final de dicha reacción, manteniendo el tiempo de reacción casi inalterado. También se ha observado sorprendentemente que la reutilización de la solución catalítica bajo estas condiciones, mejora el rendimiento de reacción en comparación con el uso de catalizador fresco, no sólo en el caso en el que este último es sustituido parcialmente, sino también en el caso donde es sustituido completamente. Estos efectos ocurren incluso cuando dicha reutilización es repetida varias veces.

40 Por ello, esta invención se refiere a un proceso de la escisión oxidativa de ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados, para la obtención de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos o derivados de ácidos dicarboxílicos saturados, que comprende los pasos de:

45 a) reacción de por lo menos un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, un compuesto oxidante y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación del enlace doble de la olefina, con objeto de obtener un compuesto intermedio que contiene dioles adyacentes, y

50 b) reacción de dicho compuesto intermedio, oxígeno o compuesto que contiene oxígeno, y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de dioles adyacentes hasta grupos ácido carboxílico en presencia de agua, para obtener una fase orgánica que comprende ácidos monocarboxílicos saturados y ácidos dicarboxílicos saturados o derivados de ellos, y una fase acuosa que comprende dicho catalizador y opcionalmente el catalizador del paso a), y

c) separación de dicha fase acuosa de dicha fase orgánica,

55 caracterizado porque al menos una parte de dicha fase acuosa separada en el paso c) y que comprende el catalizador y por lo menos una base, son alimentadas al paso b) de modo que la mezcla del compuesto intermedio del paso a) con la dicha parte de la fase acuosa y la dicha base tiene un valor de pH de entre 4 y 7.

La figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso en el cual la base es añadida a la fase acuosa (que ha sido separada de la fase orgánica en el paso c)) antes de ser alimentada al paso b).

60 La figura 2 muestra la absorción de oxígeno (1/kg de aceite) durante la oxidación de los dioles adyacentes de aceite de girasol alto en ácido oleico (paso b), llevada a cabo mediante reciclaje de 100% de la fase acuosa separada en el paso c), sin la adición de base (ejemplo 1 comparativo) y con la adición de base (ejemplo 2).

La figura 3 ilustra la absorción de oxígeno (1/kg de aceite) durante la oxidación de los dioles adyacentes de aceite de girasol alto en ácido oleico (paso b) llevada a cabo mediante reciclaje de 60% en peso de la fase acuosa separada del paso c), con la adición de base (ejemplo 3) y sin ella (ejemplo 4 comparativo).

5 El proceso será descrito ahora en mayor detalle.

De acuerdo con un aspecto, la invención se refiere a la oxidación de ácidos carboxílicos insaturados (paso a) del proceso.

10 Los ácidos carboxílicos insaturados que son adecuados para el uso en el paso a) mencionado anteriormente son 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-tetracosenoico (nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (linoleico) y ácido 9,12,15-octadecatrienoico (linolénico). Se prefieren los ácidos carboxílicos monoinsaturados; es particularmente ventajoso el uso de ácido oleico, de la escisión oxidativa de la cual se obtienen principalmente ácido azelaico y ácido pelargónico.

También son usados de manera ventajosa como materiales de partida para este proceso, las mezclas de ácidos carboxílicos insaturados, tales como por ejemplo aquellos presentes en aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de maní, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatropha, aceite de cuphea, aceites de Carduae tales como *Cynara cardunculus*, *Silybum marianum* o *Carthamus tinctorius*, aceites de Brassicaceae tales como *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), Lesquerella, y otros aceites que tienen un elevado contenido de ácidos mono insaturados.

25 De acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere a la oxidación de derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

El término "derivado" se refiere a un ácido carboxílico en el cual el grupo carboxílico reacciona de modo que previene o minimiza cualquier reacción adicional de este grupo carboxílico así modificado en el curso del proceso. Por ejemplo, de acuerdo con esta invención, "derivado" de un ácido carboxílico insaturado indica un ácido carboxílico insaturado en el cual el grupo ácido carboxílico forma un enlace éster (por ejemplo por reacción con un alcohol), un enlace amida, un enlace nitrilo (por ejemplo por reacción con una amina), o un enlace tioéster (por ejemplo por reacción con un tiol). Los dichos derivados pueden ser de origen natural o sintético. Se prefieren los derivados éster.

35 En el caso de derivados del tipo éster, el grupo ácido carboxílico puede estar ligado a monoalcoholes o polialcoholes. Los monoalcoholes preferidos comprenden grupos alquilo C₁-C₉; se prefieren metil, etil, propil y butil alcoholes. Un ejemplo de un polialcohol preferido es glicerol.

Los metil y etil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados son particularmente ventajosos como materiales de partida para este proceso, en particular aquellos obtenidos mediante la transesterificación de metanol y etanol con triglicéridos presentes en aceite de girasol, que tiene un elevado contenido de ácido oleico.

45 Los monoglicéridos, diglicéridos y/o triglicéridos de ácidos carboxílicos, sea sintetizados o naturales, son también particularmente ventajosos como materiales de partida para este proceso. Los triglicéridos presentes en aceites vegetales o sus mezclas son particularmente preferidos. Se entienden por aceites vegetales los productos de la trituración no modificados, o aceites que han soportado cambios químicos o físicos/químicos, tales como, por ejemplo, tratamientos de purificación o hidrogenación o procesos de enriquecimiento con enzimas. Son ejemplos de aceites vegetales preferidos: aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de maní, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatropha, aceite de cuphea, aceites de Brassicaceae tales como *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), aceites de Carduae tales como *Cynara cardunculus* (cardo), *Silybum marianum* o *Carthamus tinctorius*, Lesquerella y otros aceites que tienen un elevado contenido de ácidos monoinsaturados. Se prefiere particularmente el uso de aceite de girasol y aceite de cardo.

55 El agente oxidante usado para llevar a cabo el paso a) es seleccionado de entre tetróxido de osmio, permanganatos, peróxido de hidrógeno, alquil hidroperóxidos 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% por peso, preferiblemente entre 40 y 70%, e incluso más preferiblemente entre 49 y 65%.

60 El catalizador para el paso a) pertenece al grupo de los elementos de transición. Como catalizadores de fase homogénea o heterogénea se usan ventajosamente Fe, Mn, Mo, Nb, Os, Re, Ti, V, W, Zr y sus ácidos, sales de metales alcalinos y complejos, posiblemente en forma soportada o nanoestructurada. Se prefiere particularmente el uso de ácido túngstico y/o sus derivados, tales como ácido fosfotúngstico. 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.

Se causa que el diol resultante del paso a) reaccione - en el paso b) - con oxígeno o un compuesto oxidante que contiene oxígeno. El uso de aire es particularmente ventajoso. Puede usarse también aire enriquecido con oxígeno.

En tanto se refiere al catalizador para el paso b) 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, sales de metales alcalinos y complejos. 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 a). Se prefiere particularmente el uso de acetato de cobalto y cloruro de cobalto.

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

De manera ventajosa, durante el curso del paso a) 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 manera se evita la dilución excesiva de H_2O_2 . Una alternativa al flujo de estos gases es la evaporación bajo vacío.

De manera ventajosa, las temperaturas de reacción para el paso a) y el paso b) están entre 45 y 95°C, preferiblemente entre 50 y 90°C. En particular, la temperatura de reacción en el paso a) está ventajosamente entre 55 y 80°C, mientras la temperatura de reacción en el paso b) está ventajosamente entre 55 y 90°C, incluso más ventajosamente entre 60 y 80°C.

De manera ventajosa, cuando se lleva a cabo el paso a) y el paso b) 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.

El tiempo de reacción para el paso b) está preferiblemente entre 2 y 6 horas. En los procesos conocidos, el reciclaje - o reciclaje parcial - del catalizador en la fase acuosa ralentiza la reacción de escisión oxidativa, con un consiguiente incremento en el tiempo de reacción. En lugar de ello, en el proceso de acuerdo con esta invención, incluso todo el catalizador puede ser reciclado en el paso b) sin alterar el tiempo de reacción.

"Tiempo de reacción" indica, de acuerdo con esta invención, el tiempo que ocurre entre el inicio y el final de la absorción de oxígeno durante la reacción de escisión oxidativa. La absorción de oxígeno es medida como la diferencia entre la cantidad de oxígeno entregada al reactor - o reactores - en el paso b) y la cantidad de oxígeno que lo(s) abandona; estas cantidades pueden ser medidas fácilmente, por ejemplo, mediante medidores de oxígeno localizados en la entrada y salida de gas del reactor.

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

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

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

El paso b) 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 a-b) son llevados a cabo en un reactor continuo. El uso de tales reactores continuos hace posible reducir los volúmenes de reacción, ayudando al intercambio de calor. En una realización preferida, se usan uno o más reactores del tipo CSTR (Reactor Continuo de Tanque Agitado), posiblemente ubicados en serie.

Los reactores continuos del tipo gas/líquido son usados ventajosamente en el paso b). 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 a) y b) son llevados a cabo preferiblemente sin la adición de solventes orgánicos.

El producto intermedio obtenido del paso a) es alimentado al paso b), donde se causa que reaccione con oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno, sin necesidad de ningún tratamiento de purificación o retiro del catalizador.

La relación por peso entre la fase acuosa y la fase orgánica durante el paso b) está ventajosamente por debajo de 5:1 y preferiblemente es menor que o igual a 3:1.

5 De acuerdo con una realización preferida de la invención, como material de partida se usan aceites vegetales que comprenden triglicéridos de ácidos grasos insaturados y la relación por peso entre la fase acuosa y la fase orgánica durante el paso b) es mantenida menor que o igual a 1:1. Preferiblemente, en este caso tal relación por peso es mantenida por debajo de o igual a 1:3 a lo largo de la reacción de oxidación en el paso b). De acuerdo con un aspecto más preferido del proceso, el paso b) es llevado a cabo sin la adición de agua, aparte de aquella en la cual está disuelto el catalizador. En cuanto se refiere al valor de pH del componente acuoso de la mezcla de reacción, cuando es medido después de la adición del catalizador de escisión oxidativa en el compuesto intermedio obtenido en el paso a) (es decir, antes del inicio del paso b), está entre 4 y 7, por ejemplo entre 4 y 6.5 o entre 4 y 5.5.

15 El valor del pH final de la fase acuosa medido al final del paso b) está, en lugar de ello, típicamente entre 2.5 y 3.5. La reacción de escisión oxidativa en el paso b) dar lugar en efecto a la formación de ácidos carboxílicos, la disolución de los cuales en la fase acuosa puede dar lugar a un cambio en pH, junto con una posible presencia de formas solubles del catalizador usado en el paso a).

20 De acuerdo con una realización más preferida de este proceso en la cual se usan ácidos tungstíco o fosfotungstíco como el catalizador en el paso a) y una solución acuosa de una sal de cobalto como catalizador en el paso b) (por ejemplo acetato de cobalto), el valor de pH de la solución catalítica acuosa alimentada al paso b) está preferiblemente entre 6 y 8. Así, siguiendo al contacto entre aquella solución acuosa y el producto intermedio obtenido en el paso a), la fase acuosa antes del paso b) tiene un pH que es ventajosamente mayor que o igual a 4.

25 Al final del paso b) del proceso de acuerdo con la invención, la fase acuosa es separada de la fase orgánica (paso c). Esta operación es llevada a cabo de acuerdo con prácticas conocidas por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo, por decantación o centrifugación.

30 Típicamente, dicho paso c) comprende por lo menos una operación de decantación, a temperaturas de preferiblemente entre 60 y 90°C, más preferiblemente entre 75 y 90°C, y a una presión cercana a la atmosférica (aproximadamente 1 bar).

35 La separación del paso c) comprende también preferiblemente una o más operaciones seleccionadas de entre desgasificación, calentamiento, filtración, lavado con agua, adicionalmente a aquella alimentada durante las reacciones de los pasos a) y b), y/o añadida con cantidades adecuadas de solventes orgánicos que son inmiscibles con agua. Estas operaciones tienen como efecto ayudar a la separación de la fase acuosa de la fase orgánica.

Son ejemplos de solventes adecuados para ayudar a la separación de la fase acuosa de la fase orgánica, hidrocarburos tales como hexano, octano, nonano o mezclas de ellos.

40 Es particularmente ventajosa la adición de octano en cantidades por debajo de 15% y por encima de 5% por peso, preferiblemente por debajo de 12% y por encima de 8% por peso, respecto al peso del producto de oxidación (es decir fase orgánica junto con fase acuosa).

45 De acuerdo con un aspecto preferido del proceso, la fase acuosa es separada después de la desgasificación, adición de solvente orgánico y subsiguiente decantación.

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

55 Las fases acuosas resultantes de cualesquier operación de lavado en el curso del paso c), que contienen el catalizador del paso b) y opcionalmente el catalizador del paso a), son combinadas ventajosamente y opcionalmente soportan tratamientos preliminares, antes de ser alimentadas nuevamente al paso b) del proceso de acuerdo con la invención.

60 Los dichos tratamientos preliminares comprenden, por ejemplo, concentración, la cual puede ser llevada a cabo por cualquier método conocido por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo por evaporación del agua solvente, por simple calentamiento y/o bajo vacío, o usando membranas de porosidad variable (por ejemplo microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa). La dicha operación es ejecutada típicamente en el caso en que las aguas de lavado sean combinadas con objeto de restaurar el catalizador de escisión oxidativa hasta su concentración óptima.

Junto con la fase acuosa separada en el paso c) del proceso, se añade nuevamente por lo menos una base al paso b) de modo que se obtienen condiciones de pH débilmente ácidas al inicio de la reacción de escisión oxidativa.

65 Son bases adecuadas, por ejemplo, bases capaces de incrementar el pH de la solución acuosa separada al final del paso c), tales como, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición (por

ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de cobalto), óxidos alcalinotérreos (por ejemplo óxido de calcio, óxido de magnesio), carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos (por ejemplo carbonato de calcio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato básico de magnesio), o acetatos. Son ejemplos preferidos las bases fuertes tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

La dicha fase puede ser alimentada al paso b) separadamente respecto a la fase acuosa separada del paso c), o añadida a la misma antes de alimentar al reactor o reactores en el paso b).

La dicha base puede ser alimentada al paso b) en por ejemplo, forma sólida o en la forma de una solución acuosa. Aquellos expertos en la técnica serán fácilmente capaces de determinar la cantidad de base que tiene que ser añadida para lograr el pH deseado al inicio del paso b), de acuerdo con la cantidad y pH inicial de la dicha fase acuosa, la base seleccionada y las condiciones de operación (por ejemplo proceso continuo o en lote).

De acuerdo con un aspecto preferido del proceso, la dicha base es añadida, preferiblemente en la forma de una solución acuosa, a la fase acuosa antes de la alimentación al paso b).

Una ventaja particular de la invención radica en la mínima cantidad de base necesaria para obtener el valor deseado de pH, cuando se usan derivados de ácidos carboxílicos insaturados tales como metil ésteres o triglicéridos de ácidos grasos insaturados, como material de partida para el proceso.

La fase acuosa resultante del paso c) puede ser alimentada al paso b) junto con la alimentación de catalizador fresco para el paso b) (reemplazo parcial del catalizador de escisión oxidativa) o como una alternativa para el último (reemplazo total).

En el caso de reemplazo parcial de catalizador fresco, éste puede ser llevado a cabo en cualquier relación por peso entre catalizador fresco y catalizador reciclado (es decir que se origina del paso c) del mismo proceso), manteniendo inalterada la cantidad total de catalizador presente, en relación con el total de moles de diol. Por ejemplo, puede alimentarse al paso b) una cantidad de fase acuosa resultante del paso b) que contiene hasta 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o 90% por peso de catalizador reciclado, respecto al peso total de catalizador. En el caso en que se reemplace más del catalizador fresco, la fase acuosa que es alimentada al paso b) contiene preferiblemente todo el catalizador del paso b) separado en la fase acuosa al final del paso c).

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

En una realización preferida del proceso, en la cual como el material de partida se usa metil oleato, la dicha fase orgánica comprende sustancialmente ácido pelargónico y monometil azelato y típicamente contiene metil palmitato, metil estearato y metil dihidroxiestearato. La fase orgánica separada durante el paso c) soporta ventajosamente operaciones adicionales de separación, por ejemplo, alimentándola a un equipo adecuado para separar ácidos monocarboxílicos saturados de ácidos carboxílicos saturados que tienen más de un grupo funcional carboxilo o derivados de los mismos. La dicha 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 aplican una fuerte tensión térmica a la mezcla de los productos obtenidos en el paso b), tales como por ejemplo destilación en un flujo de vapor, destilación molecular o evaporación en evaporadores de película delgada o película descendente.

De acuerdo con un aspecto del proceso en el cual como el material de partida al paso a) se alimenta un derivado del tipo de éster de ácidos carboxílicos insaturados, los ésteres resultantes de ácido dicarboxílico (por ejemplo, triglicéridos de ácidos dicarboxílicos, en el caso en el que dicho derivado es un aceite vegetal que contiene triglicéridos de ácido carboxílico insaturado) pueden soportar reacciones de hidrólisis para obtener ácidos dicarboxílicos saturados libres.

Ventajosamente, el proceso de la invención puede ser ejecutado en forma de lote o continuamente. La invención será ilustrada posteriormente por medio de algunos ejemplos, de los que se pretende sean ilustrativos y no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1 comparativo (reciclaje total del catalizador en fase acuosa a pH < 4)

Paso a)

Se alimentó lo siguiente a un reactor equipado con un agitador y un sistema regulador de temperatura adecuado:

- 1000 g de aceite de girasol que tiene un elevado contenido de ácido oleico (82% de oleico, 10% de linoleico, 4.5% de palmítico, 3.5% de esteárico);
 - 5 g de ácido túngstico (0.7% en moles respecto al ácido carboxílico insaturado);
 - 60 g de aceite de girasol hidroxilado (producto intermedio obtenido al final del paso a) originado de una reacción previa).

Se llevó la temperatura a 62°C y se añadieron 253 cc de una solución al 49.9% por peso de H₂O₂, en un periodo de 3 horas.

La reacción fue llevada a cabo bajo vacío (presión absoluta de 0.1-0.2 bar) para destilar una parte del agua del proceso y prevenir la dilución excesiva del H₂O₂. Se recolectó y se condensó el gas evaporado (aproximadamente 127 g de agua).

Una vez estuvo completa la adición de H₂O₂, se continuó la reacción a 65°C por 3 horas.

Se obtuvo 1.13 kg de un producto intermedio de oxidación, que contenía dioles adyacentes.

Paso b)

Se transfirieron 1130 g de producto intermedio obtenido en el paso a) a un reactor equipado con una bomba de recirculación externa.

Se añadieron a la mezcla de reacción 377 g de una solución acuosa fresca que contenía 1.5% por peso de tetrahidrato de acetato de cobalto (0.8% en moles respecto al diol producido en el paso a)). El pH de la solución acuosa alimentada correspondió a 7.3. Después de la mezcla con el producto intermedio, la muestra tomada de la fase acuosa del reactor tenía un pH de 4.3.

Se elevó la temperatura a 72-75°C y se elevó la presión del reactor a 25 bar, con aire. El aire fluyó continuamente, a una salida de 50 litros normales por minuto (NI/min), para proveer un suministro suficiente de oxígeno. El inicio de la reacción fue detectado a través del incremento de la temperatura de la mezcla, como un resultado del carácter exotérmico de la escisión oxidativa, y la absorción de oxígeno. La cantidad de oxígeno absorbido fue medida usando un dispositivo adecuado de medición (medidor de oxígeno) ajustado a la descarga de gas de escape.

La reacción transcurrió hasta completarse en aproximadamente 5 horas.

Paso (c)

Al final del paso b) se llevó a cabo la separación de la fase acuosa de la fase orgánica, mediante decantación en caliente (80°C) después de la adición de 10% por peso de octano.

Se obtuvieron 410 g de fase acuosa, que contenía los catalizadores de las dos primeras etapas de reacción y tenía un pH de 3.2.

Una vez se hubo evaporado el solvente de la fase orgánica, se obtuvieron aproximadamente 1181 g de producto oleoso que comprendía triglicéridos que contenían principalmente ácido azelaico (junto con cantidades más pequeñas de ácido palmítico, ácido esteárico y ácido dihidroxiesteárico) en una mezcla con ácido pelargónico y ácidos monocarboxílicos de cadena corta libres.

Sobre la base del análisis de cromatografía de gases del producto oleoso, el rendimiento de la escisión oxidativa en ausencia del reciclaje de la fase acuosa que contenía el catalizador, fue de 71.5% para ácido pelargónico y 70.8% para ácido azelaico, en comparación con las moles que podrían obtenerse teóricamente del aceite de partida.

Se repitió el proceso alimentando al paso b) 1130 g del producto intermedio obtenido en el paso a), junto con 377 g de fase acuosa separada del paso c), (obtenida mediante evaporación parcial de la fase acuosa separada previamente, de manera que se mantuviese en 1.5% la concentración del tetrahidrato de acetato de cobalto). Después de mezclar con el producto intermedio, la muestra tomada de la fase acuosa del reactor al inicio del paso b) tenía un pH inicial de 3.2.

Al final de la reacción de escisión oxidativa, se separó la fase acuosa de la fase oleosa que contenía el producto de reacción, mediante decantación en caliente después de la adición de 10% por peso de octano.

Sobre la base del análisis por cromatografía de gases del producto oleoso, el rendimiento de la escisión oxidativa fue de 57.8% de ácido pelargónico y 61.9% de ácido azelaico, respecto a las moles que podrían obtenerse teóricamente del aceite de partida.

Como puede verse de la gráfica en la figura 2, que muestra la absorción de oxígeno en el curso de la reacción de escisión oxidativa (paso b) con catalizador reciclado y un pH inicial de 3.2, la reacción transcurrió hasta completarse en aproximadamente 7.5 horas.

5 Ejemplo 2 (reciclaje total del catalizador en fase acuosa a pH >4)

Se reprodujo el ejemplo 1 alimentando al paso b) 377 g de solución acuosa separada en el paso c), pero después de la adición de 7.5 g de NaOH, de modo que se llevase el pH de la solución a un valor de 6.9.

10 Después de mezclar con el producto intermedio, la muestra tomada de la fase acuosa del reactor en el paso b) tenía un pH inicial de 5.2.

15 Se incrementó la temperatura hasta 72-75°C y con aire se elevó la presión del reactor hasta 25 bar. El aire fluyó continuamente (a una salida de 50 NI/min) para proveer un suministro suficiente de oxígeno. Como puede verse de la gráfica en la figura 2, la reacción tardó aproximadamente 5 horas. Por ello el tiempo de reacción fue más corto que el del proceso con catalizador reciclado sin la adición de base, y comparable con el del proceso llevado a cabo usando solamente catalizador fresco.

20 Al final del paso b) se separó la fase acuosa de la fase orgánica mediante decantación en caliente, después de la adición de 10% por peso de octano.

25 Sobre la base del análisis por cromatografía de gases del producto oleoso, el rendimiento de la escisión oxidativa fue de 74.7% de ácido pelargónico y 75.2% de ácido azelaico respecto a las moles que podrían obtenerse teóricamente del aceite de partida.

30 Comparando los datos con los obtenidos del ejemplo 1 comparativo, la reutilización de la fase acuosa que contenía el catalizador para el paso b) en la reacción de escisión oxidativa, como un reemplazo del catalizador fresco, con un pH de 5.2 al inicio de la reacción de escisión oxidativa, hizo posible obtener un incremento en el rendimiento de más de 20%, en comparación con la reutilización con un pH inicial de 3.2. El rendimiento fue también mayor que el obtenido usando catalizador fresco.

35 Digno de atención, una repetición adicional del paso b) usando la fase acuosa separada de este modo (reciclaje II), después de la adición de NaOH con objeto de llevar nuevamente el pH de la solución a un valor de 6.9 y el pH de fase acuosa después de la mezcla con el producto intermedio a aproximadamente 5, permitió ejecutar nuevamente la reacción de escisión oxidativa en un tiempo de reacción comparable con el del primer reciclaje (aproximadamente 5 horas). El rendimiento era todavía comparable con el obtenido con el catalizador fresco.

Ejemplo 3 (reciclaje parcial del catalizador en fase acuosa a pH > 4)

40 Se reprodujo el ejemplo 1 alimentando al paso b) 1130 g de producto intermedio obtenido en el paso a) y 377 g de solución acuosa al 1.5% de acetato de cobalto, de los cuales 226 g se originaron en la fase acuosa separada en el paso c) (relación de 60/40 por peso entre la fase acuosa reciclada y solución catalítica fresca), después de la adición de 4.7 g de NaOH con objeto de llevar el pH de la solución a un valor de 6.9.

45 Después de mezclar con el producto intermedio, la muestra tomada de la fase acuosa del reactor tenía un pH de 4.92.

50 Se incrementó la temperatura a 72-75°C y con aire se elevó la presión del reactor a 25 bar. El aire fluyó continuamente (a una salida de 50 NI/min) para proveer un suministro suficiente de oxígeno. Como puede verse de la gráfica en la figura 3, la reacción duró aproximadamente 5 horas. La tasa de reacción fue comparable con la del proceso llevado a cabo usando catalizador fresco.

55 Al final de la reacción de escisión oxidativa, se separó la fase acuosa de la fase orgánica mediante decantación en caliente después de la adición de 10% por peso de octano.

60 Sobre la base de análisis por cromatografía de gases del producto aceitoso, el rendimiento de la escisión oxidativa fue de 73.6% de ácido pelargónico y 73.8% de ácido azelaico respecto a las moles que podrían obtenerse teóricamente del aceite de partida. Con la reutilización de la fase acuosa que contenía el catalizador en el paso b) a 60% por peso y la ejecución de la reacción de escisión oxidativa con un pH inicial de 4.92, se obtuvo un rendimiento que era completamente comparable con la reacción llevada a cabo usando catalizador fresco.

Ejemplo 4 comparativo (reciclaje parcial de catalizador en fase acuosa a pH <4)

65 Se repitió el ejemplo 3 usando una solución acuosa de 1.5% por peso de tetrahidrato de acetato de cobalto que contenía 60% por peso de la fase acuosa separada al final del paso c) del proceso y que tenía un pH de 3.6 en el paso b).

Después de mezclar con el producto intermedio que contenía diol adyacente, la muestra tomada de la fase acuosa del reactor tenía un pH inicial de 3.4.

- 5 Al final de la reacción de escisión oxidativa, se separó la fase acuosa de la fase oleosa que contenía el producto de reacción, mediante decantación en caliente, después de la adición de 10% por peso de octano.

10 El rendimiento de la escisión oxidativa, determinado sobre la base del análisis por cromatografía de gases del producto aceitoso, fue de 61.8% de ácido pelargónico y 63.9% de ácido azelaico, en comparación con las moles que podrían obtenerse teóricamente del aceite de partida.

15 En comparación con la reacción de escisión oxidativa (paso b) llevada a cabo usando catalizador fresco (pH inicial 4.3) o con 60% de catalizador reciclado y un pH inicial de 4.92, la reacción con 60% de catalizador reciclado y un pH inicial de 3.4 transcurrió hasta completarse en un tiempo de aproximadamente 2 horas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de la escisión oxidativa de ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, en los cuales el grupo ácido carboxílico forma un enlace éster, un enlace amida, un enlace nitrilo o un enlace tioéster, para la obtención de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos saturados o sus derivados, en el que dicho proceso comprende los pasos de:
- 5 a) reacción de por lo menos un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, un compuesto oxidante y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación del enlace doble de la olefina, con objeto de obtener un compuesto intermedio que contiene dioles adyacentes, y
- 10 b) reacción de dicho compuesto intermedio, oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno, y un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de dioles adyacentes hasta grupos carboxilo en presencia de agua, para obtener una fase orgánica que comprende ácidos monocarboxílicos saturados y ácidos dicarboxílicos saturados o sus derivados, y una fase acuosa que comprende dicho catalizador, y
- 15 c) separación de dicha fase acuosa de dicha fase orgánica,
- 20 caracterizado porque al menos una parte de dicha fase acuosa que comprende el catalizador y por lo menos una base, son alimentadas al paso b) de modo que la mezcla del compuesto intermedio del paso a) con la dicha parte de la fase acuosa y la dicha base tiene un valor de pH de entre 4 y 7.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los dichos derivados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con monoalcoholes y/o polialcoholes.
- 25 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente en el cual los dichos derivados son seleccionados de entre metil ésteres, etil ésteres, propil ésteres, butil ésteres, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, o mezclas de ellos.
- 30 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el cual el dicho catalizador en el paso a) está en fase homogénea o heterogénea y pertenece al grupo de elementos de transición y ácidos, sales de metales alcalinos y complejos de ellos.
- 35 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el cual el dicho catalizador en el paso b) está en fase homogénea y pertenece al grupo de elementos de transición y ácidos, sales de metales alcalinos y complejos de los mismos.
- 40 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el cual el dicho catalizador en el paso b) es seleccionado de Ce, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Re, Os, V y W y ácidos sales de metales alcalinos y complejos de los mismos.
- 45 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en el cual el dicho catalizador en el paso a) es ácido túngstico o ácido fosfotúngstico, y en el cual el dicho catalizador en el paso b) es una sal de cobalto.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en el cual la relación por peso entre la fase acuosa y la fase orgánica durante el paso b) está por debajo de 5:1.
- 50 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en el cual el tiempo de reacción para cada uno de los pasos a) y b) está entre 2 y 8 horas.
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el cual el dicho paso c) comprende una o más operaciones seleccionadas de: decantación, desgasificación, calentamiento, filtración, lavado con agua y/o la adición de solventes orgánicos que son inmiscibles con agua.
- 55 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en el cual la dicha fase acuosa separada en el paso c) es sometida a uno o más tratamientos de concentración, antes de ser alimentada de retorno al paso b).
- 60 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en el cual la dicha base es seleccionada de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, hidróxidos de metales de transición, óxidos alcalinotérreos, carbonatos y bicarbonatos alcalinotérreos, acetatos y mezclas de ellos.
- 65 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente en el cual la dicha base es seleccionada de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 en el cual la fase acuosa separada en el paso c) y que comprende el catalizador del paso b), es alimentada de retorno al paso b), como una alternativa al catalizador fresco.

15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 en el cual la fase acuosa separada en el paso c) y que comprende el catalizador del paso b), es alimentada de retorno al paso b) junto con catalizador fresco.

FIGURA 1: diagrama de flujo del proceso de acuerdo con la invención.

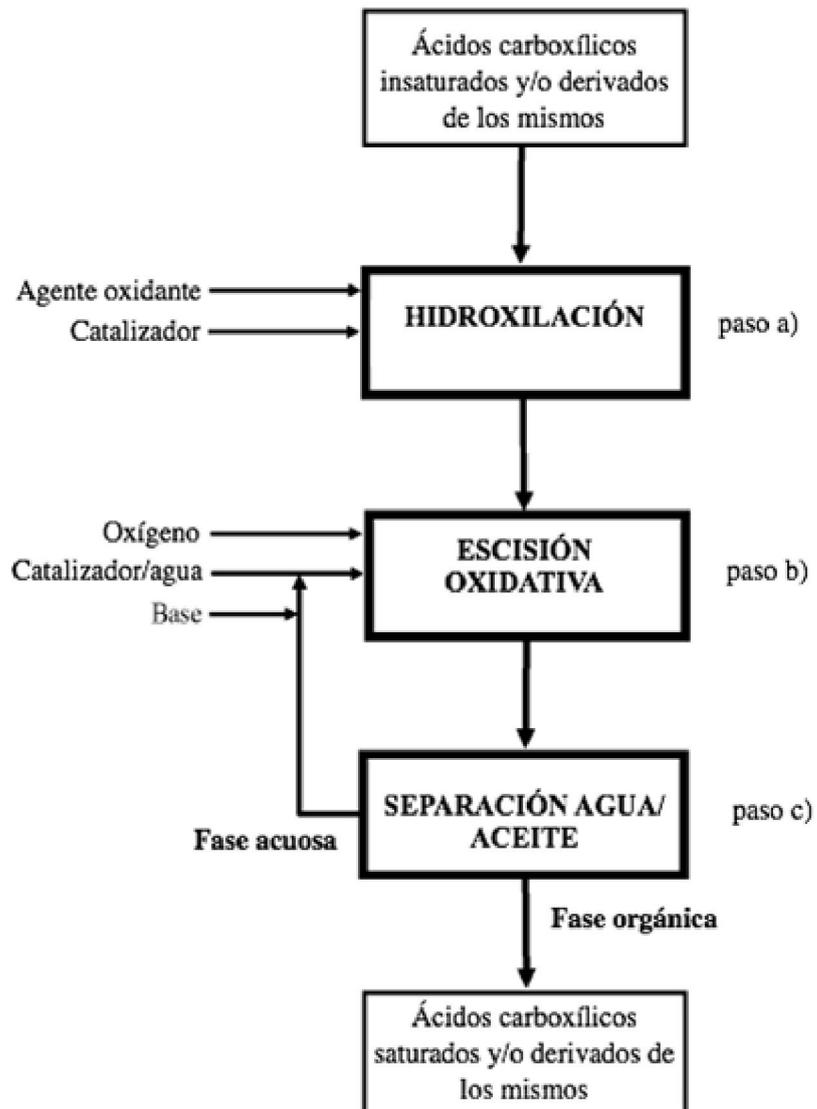


FIGURA 2: absorción de oxígeno (l/kg de aceite) durante la oxidación del paso b) llevada a cabo mediante reciclaje del 100% de la fase acuosa que contiene el catalizador, sin la adición de base (ejemplo 1 comparativo) y con adición de base de acuerdo con la invención (ejemplo 2).

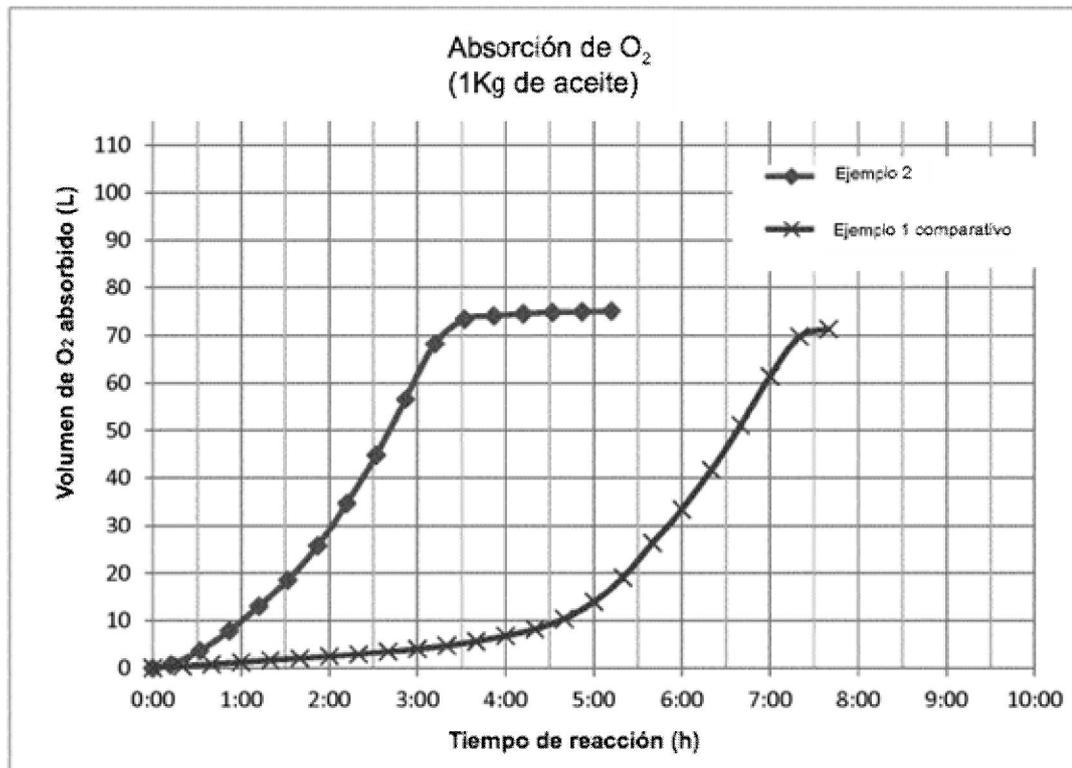


FIGURA 3: Absorción de oxígeno (l/kg de aceite) durante la oxidación del paso b) llevada a cabo mediante reciclaje del 60% de la fase acuosa que contiene el catalizador, sin la adición de base (ejemplo 4 comparativo) y con adición de base de acuerdo con la invención (ejemplo 3).

