



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901520982
Data Deposito	10/05/2007
Data Pubblicazione	10/11/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCESSO DI SCISSIONE CATALITICA DI OLI VEGETALI

“PROCESSO DI SCISSIONE CATALITICA DI OLI VEGETALI “

A nome della ditta NOVAMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Via G. Fauser 8, 28100 Novara (NO); A mezzo mandatario Dr. Enrico Zanoli, residente c/o Zanoli & Giavarini S.r.l., in Via Melchiorre Gioia 64, 20125 Milano.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la produzione di acidi monocarbossilici saturi e di trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida a partire da oli vegetali non modificati contenenti trigliceridi di acidi carbossilici insaturi, comprendente le fasi di:

- (a) far reagire i trigliceridi di acidi carbossilici insaturi con un composto ossidante in presenza di un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione del doppio legame olefinico dell’acido grasso insaturo così da ottenere, come prodotto di reazione intermedio, un diolo vicinale e di
- (b) far reagire detto composto intermedio – senza necessità di sottoporlo ad alcun trattamento di purificazione - con ossigeno, o un composto contenente ossigeno, in presenza di un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione dei due gruppi ossidrile del diolo vicinale a gruppi carbossilici ottenendo una miscela comprendente acidi monocarbossilici saturi (i) e trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida (ii);
- (c) separare gli acidi monocarbossilici saturi (i) dai trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida (ii).

Nel processo secondo l’invenzione avviene una scissione ossidativa degli acidi carbossilici insaturi dei trigliceridi.

Processi di scissione ossidativa a partire da acidi carbossilici insaturi o loro derivati come ad esempio degli esteri di acidi carbossilici insaturi sono noti in letteratura. Ad esempio un

processo di questo tipo è descritto nel brevetto EP 0 666 838. In detto brevetto il processo di scissione ossidativa è caratterizzato dal fatto che entrambe le fasi (a) e (b) vengono effettuate in assenza di alcun solvente organico aggiunto e che nel corso della fase (b) viene aggiunta dell'acqua alla miscela di reazione risultante dalla reazione della fase (a) così da ottenere un rapporto acqua/diolo compreso fra 1:1 e 5:1, prima di fare reagire la miscela con ossigeno, o un composto contenente ossigeno, in presenza di un composto di cobalto come catalizzatore. Questo processo non richiede alcuna purificazione del prodotto di reazione intermedio (diolo vicinale) e non richiede l'aggiunta di solventi al fine di effettuare la ossidazione dei dioli che viene effettuata in presenza di acqua. Le caratteristiche dell'intermedio che si forma alla fine della prima fase, in particolare la sua alta viscosità, rendono tuttavia necessaria la aggiunta di grandi quantità di acqua per permettere lo svolgimento della seconda fase del processo.

Dal punto di vista della produzione industriale questo fatto si presenta come particolarmente svantaggioso poiché comporta la necessità di avere reattori con grandi volumi. Alla fine del processo inoltre, data l'elevata quantità di acqua residua presente, risultano particolarmente onerosi i trattamenti sia per il recupero dei catalizzatori in essa disciolti che per il suo successivo smaltimento legato alla presenza di residui organici.

Un diverso processo di preparazione di acidi carbossilici saturi tramite scissione ossidativa è descritto nella domanda di brevetto WO 2007/039481.

Secondo detta domanda, il processo di scissione ossidativa è caratterizzato dall'utilizzo, come materiale di partenza, di un derivato – in particolare un metilestere - di un acido grasso monoinsaturo. L'utilizzo di detto derivato come materiale di partenza consente di ottenere un intermedio di reazione meno viscoso rispetto al processo secondo EP 0 666 838 rendendo così possibile l'utilizzo di minori quantità d'acqua. L'utilizzo di detto derivato come materiale di partenza presuppone però che a monte del processo venga effettuata una reazione di transesterificazione dei trigliceridi contenuti nell'olio vegetale di partenza. La necessità di tale

reazione di transesterificazione a monte del processo di scissione ossidativa presenta evidenti svantaggi di natura economica. Da una parte la necessità di utilizzare solventi tossici come il metanolo richiede di adottare opportuni accorgimenti di sicurezza che incidono sensibilmente sui costi. Dall'altra la produzione di glicerina come sottoprodotto della reazione implica la necessità di individuare mercati di sbocco per quest'ultima.

Inoltre, i componenti presenti alla fine di questo processo richiedono, per la loro separazione, l'utilizzo di tecniche che sfruttano la loro diversa solubilità in acqua e, per la loro purificazione, l'utilizzo di processi di distillazione come, ad esempio, la distillazione frazionata.

Al fine di evitare gli inconvenienti sopra descritti è stato messo a punto il processo descritto nella presente invenzione.

Con il processo secondo la presente invenzione si è infatti sorprendentemente scoperto che è possibile produrre acidi monocarbossilici saturi e trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida partendo direttamente da oli vegetali senza necessità di modificazioni preliminari quali, ad esempio, transesterificazioni, dei trigliceridi in essi contenuti. Il processo secondo l'invenzione inoltre viene effettuato senza bisogno di ricorrere alla aggiunta di grandi quantità d'acqua il che lo rende ulteriormente vantaggioso dal punto di vista industriale.

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la produzione di acidi saturi monocarbossilici e di trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida a partire da oli vegetali non modificati contenenti trigliceridi di acidi carbossilici insaturi, comprendente le fasi di:

- (a) far reagire i trigliceridi di acidi carbossilici insaturi con un composto ossidante, senza aggiunta di solvente organico e in presenza di un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione del doppio legame olefinico dell'acido grasso insaturo così da

ottenere come prodotto di reazione intermedio un diolo vicinale e di

- (b) far reagire detto composto intermedio con ossigeno, o un composto contenente ossigeno, senza aggiunta di solvente organico nè aggiunta significativa di acqua - ad eccezione dell'acqua di soluzione in cui è dissolto il catalizzatore, così da ottenere un rapporto acqua/diolo inferiore a 1:1 - e in presenza di un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione dei gruppi ossidrile del diolo vicinale a gruppi carbossilici, ottenendo una miscela comprendente acidi monocarbossilici saturi (i) e trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida (ii);
- (c) separare gli acidi monocarbossilici saturi (i) dai trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida (ii).

Il materiale di partenza del processo secondo la presente invenzione è un olio vegetale comprendente una miscela di trigliceridi di acidi carbossilici insaturi. Esempi di oli vegetali sono: olio di soia, olio di oliva, olio di ricino, olio di girasole, olio di arachide, olio di colza, olio di mais, olio di palma, olio di jatropha, olio di cuphea, oli ad alto contenuto di acidi monoinsaturi etc. Particolarmente vantaggioso è l'utilizzo di olio di girasole. Ancora più vantaggioso è l'utilizzo di olio di girasole ad alto contenuto di oleico.

L'acido grasso del trigliceride può essere sia monoinsaturo che poliinsaturo. Esempi di acidi grassi insaturi sono acido 9-tetradecenoico (miristoleico), 9-esadecenoico (palmitoleico), 9-ottadecenoico (oleico), 12-idrossi-9-ottadecenoico (ricinoleico), 9-icosenoico (gadoleico), 13-docosenoico (erucico), 15-tetracosenoico (nervonico), 9,12-ottadecadienoico (linoleico), e 9,12,15-octadecatrienoico (linolenico).

Sono particolarmente preferiti gli acidi grassi monoinsaturi. Particolarmente vantaggioso è l'utilizzo di acido oleico.

La sostanza ossidante utilizzata per effettuare la fase (a) del processo secondo l'invenzione è preferibilmente una soluzione acquosa di perossido di idrogeno in concentrazioni comprese

fra 30 e 70 %, preferibilmente fra 35 e 60% e ancora più preferibilmente fra 40 e 49,9 %.

Il diolo risultante dalla fase (a) viene fatto reagire - nella fase (b) - con ossigeno o con un composto contenente ossigeno. Particolarmente vantaggioso è l'utilizzo di aria.

Vantaggiosamente il catalizzatore della fase (a) appartiene al gruppo consistente di tungsteno e molibdeno, e loro acidi e sali alcalini. Particolarmente preferito è l'uso dell'acido tungstico o dell'acido fosfotungstico. Detto catalizzatore è presente in quantità compresa tra 0,03% e 3 % in moli, preferibilmente tra 0.05% e 1.8 % in moli e ancora più preferibilmente tra 0.06% e 1.5% in moli rispetto all'acido grasso insaturo.

Per quanto concerne il catalizzatore della fase (b), esso appartiene vantaggiosamente alla classe dei composti a base di cobalto quali ad esempio acetato di cobalto, cloruro di cobalto, solfato di cobalto, bromuro di cobalto e nitrato di cobalto, usati in quantità compresa fra lo 0,05% e il 3% in moli, preferibilmente tra 0.1% e 2% in moli e ancora più preferibilmente tra 0.3% e 1.5 % in moli rispetto al diolo prodottosi nella fase (a). Particolarmente preferito è l'utilizzo di acetato di cobalto.

Vantaggiosamente al catalizzatore a base di cobalto o a base di cobalto e manganese della fase (b) può essere aggiunto un acido inorganico. Esempi di acido inorganico sono acido fosforico e acido cloridrico.

Come catalizzatore della fase (b) composti a base di manganese possono essere vantaggiosamente utilizzati in miscela con i composti a base di cobalto.

In una forma preferita del processo secondo l'invenzione, all'inizio della fase (a) viene utilizzata una piccola aggiunta dell'intermedio che si forma alla fine della fase (a) stessa (c.d. piede di reazione) in quanto la presenza iniziale dell'intermedio che si andrà a formare favorisce la attivazione della reazione.

Il "piede di reazione" viene aggiunto in una quantità $\leq 5\%$, preferibilmente $\leq 3\%$ in peso rispetto all'olio di partenza.

Vantaggiosamente, nel caso in cui non si disponga del piede di reazione, è utile aggiungere alla miscela iniziale di reazione una certa quantità di H₂O₂ ed aspettare che la temperatura aumenti per effetto dell'esotermia del processo. Quando questo avviene significa che la reazione dell'acido grasso insaturo con H₂O₂ è avvenuta e quindi si è formato il diidrossido che attiva la reazione.

In una forma preferita del processo secondo l'invenzione nel corso della fase (a) si fa fluire azoto per distillare una parte dell'acqua prodotta nel processo. In tal modo si evita una eccessiva diluizione di H₂O₂. Una alternativa al flusso di azoto è l'evaporazione sotto vuoto.

In una forma preferita del processo secondo l'invenzione alla fine della fase (a) il catalizzatore non viene rimosso.

La temperatura di reazione della fase (a) e della fase (b) del presente processo è vantaggiosamente compresa fra 45 e 95°C, preferibilmente fra 50 e 90 °C.

La temperatura di reazione della fase (a) è vantaggiosamente compresa fra 55 e 70°C.

La temperatura di reazione della fase (b) è vantaggiosamente compresa fra 75 e 90°C.

Il tempo necessario per effettuare la reazione della fase (a) del presente processo è compreso fra 2 e 10 ore mentre il tempo necessario per effettuare la fase (b) è compreso fra 3 e 12 ore.

Il processo secondo l'invenzione può vantaggiosamente essere effettuato a pressione atmosferica o comunque a basse pressioni parziali di ossigeno risultando pertanto particolarmente vantaggioso dal punto di vista della produzione industriale.

La fase (a) viene preferibilmente effettuata a pressione atmosferica.

La fase (b) viene preferibilmente effettuata ad una pressione \leq 20 atm, preferibilmente \leq 15 atm.

La separazione della fase acquosa dalla fase organica può avvenire sia alla fine della fase (a) che alla fine della fase (b). Vantaggiosamente avviene alla fine della fase (b). La fase acquosa contiene il catalizzatore della fase (b), eventualmente in miscela con il catalizzatore della fase

(a), che possono quindi essere recuperati.

La fase organica è un olio limpido costituito da una miscela comprendente sostanzialmente acidi monocarbossilici saturi e trigliceridi contenenti acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida, acidi monocarbossilici saturi presenti nella miscela di partenza, diolo vicinale formatosi alla fine della fase a).

Vantaggiosamente i trigliceridi possono essere separati dagli acidi monocarbossilici saturi mediante processi di distillazione di questi ultimi. Particolarmente preferita è la distillazione in corrente di vapore.

I trigliceridi contenenti gli acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida possono a loro volta essere idrolizzati in glicerina e acidi carbossilici saturi.

In una forma preferita del processo secondo l'invenzione dalla reazione di idrolisi si ottiene prevalentemente acido azelaico.

Il processo secondo la presente invenzione consente di ottenere rese fino al 80%.

Il processo secondo l'invenzione verrà ora descritto secondo esemplificazioni non limitative.

ESEMPI

Esempio 1

▪ Fase (a) (Reazione con H₂O₂)

In un reattore vengono caricati:

- 1000 g di olio di girasole ad alto contenuto di oleico (82% acido oleico, 10% acido linoleico, 4.5% acido palmitico, 3.5% acido stearico)
- 5 g di acido tungstico
- 50 g di olio idrossilato grezzo (intermedio ottenuto alla fine della fase (a) proveniente da una precedente reazione, c.d. "piede di reazione").

La temperatura viene aumentata a 60°- 65°C e 280 cc di soluzione al 49,9 % di H₂O₂ vengono aggiunti in 3h.

Nel corso della reazione si fa fluire azoto per distillare una parte dell'acqua prodotta nel processo e evitare una eccessiva diluizione di H₂O₂.

Terminata l'aggiunta di H₂O₂ la reazione prosegue a 65°C per 3h.

- Fase (b) (Reazione con aria)

La miscela formatasi al termine della fase (a) viene trasferita in un'autoclave dotata di un sistema di agitazione.

Vi si aggiungono 400g di soluzione acquosa di Cobalto Acetato all'1%. Si aumenta la temperatura a 85°C e si porta il reattore in pressione a 12 atm con aria. L'aria viene continuamente fatta fluire per fornire il sufficiente approvvigionamento di ossigeno. L'inizio della reazione è evidenziato dall'incremento della temperatura della miscela dovuto all'esotermia della scissione ossidativa. La reazione dura 8h.

Alla fine della fase (b) avviene la separazione a caldo della fase acquosa dalla fase organica.

La fase acquosa contiene i catalizzatori delle prime due fasi di reazione (acido tungstico e sali di cobalto), che possono successivamente essere recuperati.

La fase organica (olio ossidato) è costituita da trigliceridi contenenti prevalentemente acido azelaico (insieme a minori quantità di acido palmitico, acido stearico e acido diidrossistearico) in miscela con acido pelargonico e acidi monocarbossilici liberi a catena corta.

Fase (c)

La fase organica viene sottoposta a distillazione in corrente di vapore per separare la frazione leggera, costituita da 360g di acido pelargonico e acidi monocarbossilici liberi a catena corta.

Il residuo di distillazione (790g) risulta costituito prevalentemente da trigliceridi di acido azelaico.

Esempio 2

I trigliceridi rimasti in caldaia al termine della distillazione di cui all'esempio 1 fase (c) vengono sottoposti ad una reazione di idrolisi aggiungendo acqua in rapporto 1:1 a 180°C in

pressione per 3h. Si liberano in tal modo gli acidi grassi saturi mono- e di- carbossilici dalla glicerina. Acido azelaico e glicerina vengono separati dalla miscela di acidi grassi per mezzo di successive estrazioni con acqua a 90°C. Per raffreddamento della soluzione acquosa cristallizzano 370g di acido azelaico. L'acqua residua viene evaporata per recuperare 100g di glicerina.

La quantità di acido azelaico ottenuta, verificata mediante analisi gascromatografica, corrisponde ad una resa di scissione dell'acido oleico pari a circa il 70%.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione di acidi monocarbossilici saturi e di trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida a partire da oli vegetali non modificati contenenti trigliceridi di acidi carbossilici insaturi, caratterizzato dal fatto di comprendere le fasi di:
 - (a) far reagire i trigliceridi di acidi carbossilici insaturi con un composto ossidante in presenza di un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione del doppio legame olefinico dell'acido grasso insaturo così da ottenere, come prodotto di reazione intermedio, un diolo vicinale;
 - (b) far reagire detto composto intermedio con ossigeno, o un composto contenente ossigeno, senza aggiunta di solvente organico nè aggiunta significativa di acqua - ad eccezione dell'acqua di soluzione in cui è dissolto il catalizzatore, così da ottenere un rapporto acqua/diolo inferiore a 1:1 - e in presenza di un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione dei gruppi ossidrile del diolo vicinale a gruppi carbossilici, ottenendo una miscela comprendente acidi monocarbossilici saturi (i) e trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida (ii);
 - (c) separare gli acidi monocarbossilici saturi (i) dai trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida (ii).
2. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui alla fine della fase (b) avviene la separazione della fase acquosa dalla fase organica.
3. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui l'olio vegetale appartiene al gruppo consistente di olio di soia, olio di oliva, olio di ricino, olio di girasole, olio di arachide, olio di colza, olio di mais, olio di palma, olio di jatropha, olio di cuphea, oli ad alto contenuto di acidi monoinsaturi.
4. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui l'olio è olio di girasole.

5. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui l'olio di girasole è ad alto contenuto di oleico.
6. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui l'acido carbossilico insaturo dei trigliceridi contenuti nell'olio vegetale appartiene al gruppo consistente di acido 9-tetradecenoico (miristoleico), 9-esadecenoico (palmitoleico), 9-ottadecenoico (oleico), 12-idrossi-9-ottadecenoico (ricinoleico), 9-icosenoico (gadoleico), 13-docosenoico (erucico), 15 tetracosenoico (nervonico), 9,12-ottadecadienoico (linoleico), e linolenico (9,12,15-octadecatrienoico).
7. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui l'acido carbossilico insaturo è un acido carbossilico monoinsaturo.
8. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui l'acido carbossilico monoinsaturo è acido 9-ottadecenoico (oleico).
9. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui il catalizzatore della fase (a) appartiene al gruppo consistente di tungsteno e molibdeno, e loro acidi e sali alcalini.
10. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui il catalizzatore appartenente al gruppo consistente di tungsteno e molibdeno è presente in quantità compresa tra 0,03% e 3% in moli rispetto all'acido grasso insaturo.
11. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui il catalizzatore è presente in quantità compresa tra 0.05% e 1.8 % in moli rispetto all'acido grasso insaturo.
12. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui il catalizzatore è presente in quantità compresa tra 0.06% e 1.5% in moli rispetto all'acido grasso insaturo.
13. Processo secondo la rivendicazione 9 in cui il catalizzatore è acido tungstico o acido fosfotungstico.
14. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui all'inizio della fase (a) viene utilizzata una aggiunta dell'intermedio formatosi alla fine della fase (a) stessa (c.d.

piede di reazione).

15. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui il piede di reazione viene aggiunto in una quantità $\leq 5\%$ in peso rispetto all'olio di partenza.
16. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui il piede di reazione viene aggiunto in una quantità $\leq 3\%$ in peso rispetto all'olio di partenza.
17. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui all'inizio della fase (b) viene aggiunta una soluzione acquosa dei catalizzatori.
18. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui il catalizzatore della fase (b) appartiene al gruppo dei derivati del cobalto.
19. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui i derivati del cobalto sono acetato di cobalto, cloruro di cobalto, solfato di cobalto, bromuro di cobalto e nitrato di cobalto, in quantità compresa fra lo 0,05% e il 3% in moli rispetto al diolo.
20. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui i derivati del cobalto sono acetato di cobalto, cloruro di cobalto, solfato di cobalto, bromuro di cobalto e nitrato di cobalto, in quantità compresa fra lo 0,1% e il 2% in moli rispetto al diolo.
21. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui i derivati del cobalto sono acetato di cobalto, cloruro di cobalto, solfato di cobalto, bromuro di cobalto e nitrato di cobalto, in quantità compresa fra lo 0,3% e il 1,5% in moli rispetto al diolo.
22. Processo secondo le rivendicazioni 19-21 in cui il catalizzatore è acetato di cobalto.
23. Processo secondo le rivendicazioni 19-21 in cui il catalizzatore appartenente al gruppo dei derivati del cobalto è in miscela con composti a base di manganese.
24. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui il composto ossidante della fase (a) è perossido di idrogeno.
25. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui il composto ossidante della fase (b) è aria.

26. Processo secondo la rivendicazione 24 in cui il perossido di idrogeno è presente in soluzione acquosa in concentrazioni comprese fra 30 e 70 %.
27. Processo secondo la rivendicazione 24 in cui il perossido di idrogeno è presente in soluzione acquosa in concentrazioni comprese fra 35 e 60%.
28. Processo secondo la rivendicazione 24 in cui il perossido di idrogeno è presente in soluzione acquosa in concentrazioni comprese fra 40 e 49,9 %.
29. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la fase (a) viene effettuata a pressione atmosferica.
30. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la fase (b) viene effettuata ad una pressione ≤ 20 atm.
31. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la fase (b) viene effettuata ad una pressione ≤ 15 atm.
32. Trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida ottenuti con il processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti.
33. Processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti in cui i trigliceridi di acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida (ii) sono idrolizzati in glicerina e acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida.
34. Acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida ottenuti con il processo secondo la rivendicazione 32.
35. Acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione acida ottenuti con il processo secondo la rivendicazione precedente in cui l'acido è acido azelaico.