



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102016000057624
Data Deposito	06/06/2016
Data Pubblicazione	06/12/2017

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C	67	31
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C	67	333
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C	69	48
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C	69	675
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C	51	245
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C	53	126

Titolo

Processo di scissione ossidativa di dioli vicinali.
---

## PROCESSO DI SCISSIONE OSSIDATIVA DI DIOLI VICINALI

### DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo per l'ottenimento di acidi carbossilici comprendente una reazione di scissione ossidativa di dioli vicinali effettuata in presenza di almeno un agente ossidante contenente ossigeno, acqua ed almeno un catalizzatore, caratterizzato dal fatto che il valore di pH della soluzione acquosa all'inizio della reazione è compreso tra 4 e 7.

Processi che prevedono la scissione ossidativa di dioli vicinali sono descritti ad esempio in EP 666 838 B1, EP 1 926 699, WO 2008/138892, WO 2011/080297 e WO 2011/080296. Tali processi permettono di ottenere, in modo continuo o discontinuo, acidi carbossilici con una o più funzioni acide a partire da acidi grassi insaturi, loro derivati o loro fonti naturali, come gli oli vegetali. Le insaturazioni presenti in tali acidi grassi subiscono una prima fase di ossidazione catalitica che porta all'ottenimento di dioli vicinali; i due ossidrili dei dioli vicinali vengono quindi sottoposti ad una seconda fase di ossidazione che porta alla formazione di acidi monocarbossilici ed acidi dicarbossilici e tipicamente richiede l'aggiunta di un secondo catalizzatore, differente dal primo. Dal punto di vista della produzione industriale, la possibilità di recuperare e riutilizzare nel processo tali catalizzatori, eventualmente in seguito ad opportuni trattamenti, rappresenta un evidente vantaggio sia economico che ambientale.

Inoltre, nei processi sopra citati il catalizzatore della prima fase di ossidazione tipicamente non viene allontanato dalla miscela di reazione prima di effettuare la seconda fase di ossidazione. Ad esempio nel processo della domanda WO 2008/138892 entrambi i catalizzatori vengono separati in fase acquosa dal prodotto di scissione ossidativa (quest'ultimo in fase oleosa) solo al termine della seconda fase di ossidazione. Tale fase acquosa, contenente i catalizzatori di entrambe le reazioni di ossidazione, può essere riutilizzata per la catalisi della seconda fase, i.e. della scissione ossidativa del diolo. Tuttavia si è osservato che tale riciclo determina un abbassamento del pH della fase acquosa durante la reazione di scissione ossidativa, ed un conseguente rallentamento della velocità di reazione, oltre ad una riduzione della resa della stessa.

Con il processo secondo la presente invenzione invece, grazie al mantenimento di condizioni di pH debolmente acide durante la reazione di scissione ossidativa del diolo, ed in particolare in presenza di valori di pH iniziali compresi tra 4 e 7, è possibile riutilizzare la soluzione catalitica separata al termine di detta reazione mantenendo pressoché invariato il tempo di reazione. E' stato inoltre sorprendentemente osservato che il riutilizzo della soluzione

catalitica in tali condizioni consente di migliorare la resa di reazione rispetto all'impiego del catalizzatore fresco, non solo in caso di sostituzione parziale di quest'ultimo, ma anche in caso di sostituzione totale. Tali effetti si verificano anche ripetendo detto riutilizzo più volte.

La presente invenzione si riferisce pertanto ad un processo di scissione ossidativa di acidi carbossilici insaturi e loro derivati per l'ottenimento di acidi monocarbossilici e dicarbossilici saturi comprendente le fasi di:

- a) far reagire almeno un acido carbossilico insaturo o un suo derivato, un composto ossidante ed un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione del doppio legame olefinico per ottenere un composto intermedio contenente dioli vicinali, e di
- b) far reagire detto composto intermedio, ossigeno o un composto contenente ossigeno ed un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione dei dioli vicinali a gruppi carbossilici in presenza d'acqua, ottenendo una fase organica comprendente acidi monocarbossilici saturi e acidi dicarbossilici saturi o loro derivati ed una fase acquosa comprendente detto catalizzatore ed opzionalmente il catalizzatore della fase a), e
- c) separare detta fase acquosa da detta fase organica,

caratterizzato dal fatto che almeno una parte di detta fase acquosa separata nella fase c) e almeno una base vengono alimentate alla fase b), in modo da ottenere un valore di pH della fase acquosa all'inizio della fase b) compreso tra 4 e 7.

La Figura 1 rappresenta un diagramma di flusso del processo in cui la base viene aggiunta alla fase acquosa separata nella fase c) prima della alimentazione alla fase b).

La Figura 2 rappresenta l'assorbimento di ossigeno (l/kg olio) durante l'ossidazione dei dioli vicinali di olio di girasole alto oleico (fase b) effettuata riciclando il 100% della fase acquosa separata nella fase c), senza aggiunta di base (Esempio 1 comparativo) e con aggiunta di base (Esempio 2).

La Figura 3 rappresenta l'assorbimento di ossigeno (l/kg olio) durante l'ossidazione dei dioli vicinali di olio di girasole alto oleico (fase b) effettuata riciclando il 60% in peso della fase acquosa separata nella fase c), con aggiunta di base (Esempio 3) e senza (Esempio 4 comparativo).

Il processo verrà di seguito descritto con maggiore dettaglio.

Acidi carbossilici insaturi adatti ad essere sottoposti alla suddetta fase a) sono acidi carbossilici monoinsaturi e/o poliinsaturi, come ad esempio acido 9-tetradecenoico (miristoleico), 9-esadecenoico (palmitoleico), 9-ottadecenoico (oleico), 12-idrossi-9-

ottadecenoico (ricinoleico), 9-eicosenoico (gadoleico), 13-docosenoico (erucico), 15-tetracosenoico (nervonico), 9,12-ottadecadienoico (linoleico), e 9,12,15-ottadecatrienoico (linolenico). Preferiti sono gli acidi carbossilici monoinsaturi; particolarmente vantaggioso è l'impiego di acido oleico, dalla cui scissione ossidativa si ottengono principalmente acido azelaico e acido pelargonico.

Sono inoltre vantaggiosamente impiegate come materiale di partenza per il presente processo miscele di acidi carbossilici insaturi, come ad esempio quelle presenti negli oli vegetali come olio di soia, olio di oliva, olio di ricino, olio di girasole, olio di arachidi, olio di mais, olio di palma, olio di jatropha, olio cuphea, oli da Cardueae come *Cynara cardunculus*, *Silybum marianum* o *Carthamus tinctorius*, oli da Brassicaceae come *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), Lesquerella, e altri oli ad alto contenuto di acido monoinsaturo.

Ai sensi della presente invenzione, per "derivato" di un acido carbossilico insaturo si intende un acido carbossilico insaturo il cui gruppo carbossilico formi un legame estereo (e.g. per reazione con un alcool), ammidico, nitrilico (e.g. per reazione con un'ammina), tioestereo (e.g. per reazione con un tiolo) etc. Detto derivato può essere di origine naturale o sintetica.

Nel caso di derivati di tipo estereo, il gruppo carbossilico può essere legato a monoalcoli o polialcoli. Monoalcoli preferiti comprendono i gruppi alchilici C1-C9; più preferiti sono gli alcoli metilici, etilici, propilici e butilici. Un esempio di polialcol preferito è il glicerolo.

Esteri metilici ed etilici di acidi carbossilici insaturi risultano particolarmente vantaggiosi come materiale di partenza per il presente processo, in particolare quelli ottenuti mediante transesterificazione di metanolo ed etanolo con trigliceridi contenuti in olio di girasole ad alto contenuto di acido oleico.

Monogliceridi, digliceridi e/o trigliceridi di acidi carbossilici, di sintesi o naturali, risultano altresì particolarmente vantaggiosi come materiale di partenza per il presente processo. Tra questi ultimi sono particolarmente preferiti i trigliceridi contenuti in oli vegetali o loro miscele. Per oli vegetali si intendono sia il prodotto di spremitura non modificato, sia un olio che ha subito modifiche chimiche o chimico-fisiche quali ad esempio trattamenti di purificazione, idrogenazione o interventi di arricchimento enzimatico. Esempi di oli vegetali preferiti sono: olio di soia, olio di oliva, olio di ricino, olio di girasole, olio di arachide, olio di mais, olio di palma, olio di jatropha, olio di cuphea, oli da Brassicaceae come *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), oli da Cardueae come *Cynara cardunculus* (cardo), *Silybum marianum*, *Carthamus tinctorius*, Lesquerella, ed altri oli ad alto contenuto di acidi monoinsaturi. Particolarmente preferito è l'utilizzo di olio di olio di

girasole e di oli da cardo.

L'agente ossidante utilizzato per effettuare la fase a) è scelto tra tetrossido di osmio, permanganati, perossido di idrogeno, alchil-idroperossidi e acidi percarbossilici come, per esempio, acido performico, acido peracetico o acido perbenzoico. Detto agente ossidante è più preferibilmente una soluzione acquosa di perossido di idrogeno a concentrazioni comprese fra 30 e 80% in peso, preferibilmente fra 40 e 70% e ancora più preferibilmente fra 49 e 65%.

Il catalizzatore della fase a) appartiene al gruppo degli elementi di transizione. Vantaggiosamente vengono impiegati Fe, Mn, Mo, Nb, Os, Re, Ti, V, W, Zr e loro acidi, sali alcalini e complessi, come catalizzatori in fase omogenea o eterogenea, eventualmente in forma supportata o nanostrutturata. Particolarmente preferito è l'uso di acido tungstico e/o suoi derivati, come l'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 alle moli totali di insaturazioni.

Il diolo risultante dalla fase a) viene fatto reagire – nella fase b)- con ossigeno o con un composto ossidante contenente ossigeno. Particolarmente vantaggioso è l'utilizzo di aria. Può anche essere utilizzata aria arricchita in ossigeno.

Per quanto concerne il catalizzatore della fase b) di scissione ossidativa, esso appartiene al gruppo degli elementi di transizione. Vantaggiosamente vengono impiegati Ce, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Re, Os, V e W e loro acidi, sali alcalini e complessi, come catalizzatori in fase omogenea. Particolarmente preferito è l'uso di sali di cobalto come ad esempio acetato, cloruro, solfato, bromuro e nitrato, 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 prodotti nella fase a). Particolarmente preferito è l'utilizzo di acetato di cobalto e di cloruro di cobalto.

All'avvio della fase a) può essere aggiunta una piccola quantità del composto intermedio ottenuto al termine della fase a) stessa, in quanto i dioli in esso contenuti favoriscono l'attivazione della reazione. Detto composto intermedio può essere aggiunto in una quantità  $\leq$  5%, preferibilmente  $\leq$  3% in peso rispetto all'olio di partenza.

Vantaggiosamente nel corso della fase a) del processo secondo l'invenzione si fanno fluire aria o un gas inerte (e.g. azoto) per allontanare una parte dell'acqua prodotta nel processo. In tal modo si evita una eccessiva diluizione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Una alternativa al flusso di questi gas è l'evaporazione sotto vuoto.

La temperatura di reazione della fase a) e della fase b) è vantaggiosamente compresa fra 45 e

95°C, preferibilmente fra 50 e 90 °C. In particolare, la temperatura di reazione della fase a) è vantaggiosamente compresa fra 55 e 80°C, mentre la temperatura di reazione della fase b) è vantaggiosamente compresa fra 55 e 90°C, ancora più vantaggiosamente fra 60 e 80°C.

Vantaggiosamente, sia per realizzare la fase a) che la fase b) del presente processo, il tempo di reazione (oppure il tempo di permanenza medio nei reattori, in caso di procedimento in continuo) per ciascuna fase è compreso tra 2 e 8 ore.

Il tempo di reazione della fase b) è preferibilmente compreso tra 2 e 6 ore. Mentre nei processi dell'arte nota il riciclo – anche parziale - del catalizzatore in fase acquosa determina un rallentamento della reazione di scissione ossidativa, con conseguente aumento del tempo di reazione, con il processo secondo la presente invenzione è possibile riciclare anche totalmente il catalizzatore della fase b) mantenendo invariato il tempo di reazione.

Per “tempo di reazione” si intende, ai sensi della presente invenzione, il tempo che intercorre tra l'inizio e la fine dell'assorbimento di ossigeno durante la reazione di scissione ossidativa. L'assorbimento di ossigeno è misurato come differenza tra la quantità di ossigeno inviata al reattore o ai reattori della fase b) e la quantità di ossigeno in uscita dagli stessi; tali quantità possono essere ad esempio agevolmente misurate tramite ossimetri posti in corrispondenza dell'ingresso e dell'uscita dei gas dal reattore.

In una forma preferita del processo, il prodotto intermedio risultante dalla fase a) contenente dioli vicinali viene alimentato direttamente al reattore in cui si svolge la fase b), con l'effetto di una vantaggiosa diminuzione del tempo di reazione, grazie alla maggiore reattività del prodotto intermedio stesso, e di un significativo aumento della resa di reazione.

Le fasi a-b) del processo possono vantaggiosamente essere effettuate a pressione atmosferica o comunque a moderate pressioni parziali di ossigeno, con evidenti vantaggi dal punto di vista della produzione industriale.

La fase a) viene preferibilmente effettuata a pressione atmosferica o in leggero vuoto.

La fase b) viene preferibilmente effettuata con aria ad una pressione  $\leq 50$  bar, preferibilmente  $\leq 30$  bar.

Secondo un aspetto dell'invenzione, tali fasi a-b) sono effettuate in reattori continui. L'impiego di tali reattori continui consente di ridurre i volumi di reazione, facilitando gli scambi di calore. In una forma preferita, si impiegano uno o più reattori del tipo CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) eventualmente posti in serie.

Nella fase b) sono vantaggiosamente impiegati reattori continui del tipo gas/liquido. Preferibilmente si impiegano reattori a ricircolazione esterna (CSTR Loop), che favoriscono il contatto tra ossidante in fase gassosa e miscela di reazione in fase liquida.

Entrambe le fasi a) e b) sono preferibilmente condotte senza aggiunta di solventi organici.

Il prodotto intermedio ottenuto con la fase a) è alimentato alla fase b), dove viene fatto reagire con ossigeno o un composto contenente ossigeno senza necessità di alcun trattamento di purificazione né di rimozione del catalizzatore.

Il rapporto in peso tra la fase acquosa ed la fase organica durante la fase b) è vantaggiosamente inferiore a 5:1 e preferibilmente inferiore o uguale a 3:1. Preferibilmente, tale rapporto in peso si mantiene inferiore o uguale a 3:1 durante la durata della reazione di ossidazione della fase b). In una forma preferita del processo, la fase b) viene condotta senza aggiunta di acqua oltre a quella in cui è dissolto il catalizzatore.

Per quanto riguarda il valore di pH della componente acquosa della miscela di reazione, misurato dopo l'aggiunta del catalizzatore di scissione ossidativa all'inizio della fase b), deve essere compreso tra 4 e 7. Preferibilmente, detto valore è superiore o uguale a 4 ed inferiore o uguale a 5,5.

Il valore di pH finale della fase acquosa, misurato al termine della fase b), è invece tipicamente compreso tra 2,5 e 3,5.

La reazione di scissione ossidativa della fase b) determina infatti la formazione di acidi carbossilici la cui solubilizzazione in fase acquosa può determinare una variazione del pH, così come la eventuale presenza di forme solubili del catalizzatore impiegato nella fase a).

Secondo una forma di realizzazione preferita del presente processo in cui si impieghino acido tungstico o fosfotungstico come catalizzatore della fase a) ed una soluzione acquosa di un sale di cobalto come catalizzatore della fase b), ad esempio cobalto acetato, il valore di pH della soluzione catalitica acquosa che viene alimentata alla fase b) è preferibilmente compreso tra 6 e 8. In tal modo, in seguito al contatto di tale soluzione catalitica acquosa con il prodotto intermedio ottenuto nella fase a), la fase acquosa risultante all'inizio della fase b) presenta un pH vantaggiosamente superiore o uguale a 4.

Al termine della fase b) del processo secondo l'invenzione avviene la separazione della fase acquosa dalla fase organica (fase c). Tale operazione viene effettuata secondo pratiche note al tecnico del settore, ad esempio mediante decantazione o centrifugazione.

Tipicamente detta fase c) comprende almeno una operazione di decantazione, a temperature preferibilmente comprese tra 60 e 90 °C, più preferibilmente tra 75 e 90°C, e ad una pressione prossima a quella atmosferica (1 bar ca.).

La fase c) di separazione comprende inoltre preferibilmente una o più operazioni scelte tra degasaggio, riscaldamento, filtrazione, lavaggio con acqua in aggiunta a quella alimentata durante le reazioni delle fasi a) e b) e/o aggiunta di opportune quantità di solventi organici

immiscibili con acqua. Tali operazioni hanno l'effetto di agevolare la separazione della fase acquosa dalla fase organica.

Esempi di solventi adatti ad agevolare la separazione della fase acquosa dalla fase organica sono idrocarburi come esano, ottano, nonano o loro miscele.

Particolarmente vantaggiosa risulta l'aggiunta di ottano in quantità inferiori al 15% e superiori al 5% in peso, preferibilmente inferiori al 12% e superiori all'8% in peso, rispetto al peso del prodotto di ossidazione.

Secondo un aspetto preferito del processo la fase acquosa viene separata in seguito a degasaggio, aggiunta di solvente organico e decantazione.

L'operazione di separazione delle due fasi può essere effettuata una o più volte, eventualmente aggiungendo acqua fresca ed effettuando uno o più lavaggi successivi della fase organica separata, ad esempio in controcorrente.

Le fasi acquose risultanti da eventuali operazioni di lavaggio nel corso della fase c), contenenti il catalizzatore della fase b) ed opzionalmente il catalizzatore della fase a), sono vantaggiosamente riunite e opzionalmente sottoposte a trattamenti preliminari prima di essere nuovamente alimentate alla fase b) del processo secondo l'invenzione.

Detti trattamenti preliminari comprendono ad esempio la concentrazione, che può essere effettuata mediante qualsiasi metodo noto al tecnico del settore, ad esempio mediante evaporazione del solvente acqua per semplice riscaldamento e/o sotto vuoto, oppure mediante l'ausilio di membrane a porosità variabile (e.g. microfiltrazione, ultrafiltrazione, osmosi inversa). Detta operazione viene tipicamente effettuata in caso si riuniscano le acque di lavaggio allo scopo di riportare il catalizzatore di scissione ossidativa alla sua concentrazione ottimale.

Insieme alla fase acquosa separata nella fase c) del processo, viene rialimentata alla fase b) almeno una base, in modo da ottenere all'inizio della reazione di scissione ossidativa condizioni di pH debolmente acide.

Basi adatte sono ad esempio basi in grado di aumentare il pH della soluzione acquosa separata al termine della fase c), come ad esempio idrossidi alcalini, alcalino terrosi e di metalli di transizione (e.g. idrossido di sodio, idrossido di potassio, idrossido di calcio, idrossido di magnesio, idrossido di cobalto), ossidi alcalino terrosi (e.g. ossido di calcio, ossido di magnesio), carbonati e bicarbonati alcalini e alcalino terrosi (e.g. carbonato di calcio, carbonato di sodio, bicarbonato di sodio, carbonato basico di magnesio), acetati. Esempi preferiti sono basi forti come idrossido di sodio, idrossido di potassio.

Detta base può essere alimentata alla fase b) separatamente rispetto alla fase acquosa separata



nella fase c) o aggiunta ad essa prima della alimentazione al reattore o ai reattori della fase b). Detta base può essere alimentata alla fase b) ad esempio in forma solida oppure in forma di soluzione acquosa. L'esperto del ramo è agevolmente in grado di determinare il quantitativo di base da aggiungere in funzione del pH iniziale di detta fase acquosa e della base prescelta, in modo da raggiungere il pH desiderato all'inizio della fase b).

Secondo un aspetto preferito del processo, detta base viene aggiunta, preferibilmente in forma di soluzione acquosa, alla fase acquosa prima della alimentazione alla fase b).

L'alimentazione della fase acquosa risultante dalla fase c) alla fase b) può avvenire insieme alla alimentazione di catalizzatore fresco della fase b) (sostituzione parziale del catalizzatore di scissione ossidativa) o in alternativa a quest'ultima (sostituzione totale).

Nel caso di sostituzione parziale del catalizzatore fresco, essa può essere realizzata in qualsiasi rapporto in peso tra catalizzatore fresco e catalizzatore riciclato (i.e. proveniente dalla fase c) dello stesso processo), mantenendo inalterata la quantità totale di catalizzatore presente rispetto alle moli totali di diolo. Ad esempio potrà essere alimentata alla fase b) una quantità di fase acquosa risultante dalla fase c) contenente fino all'1%, al 5%, al 10%, al 20%, al 30% al 40% al 50%, al 60%, al 70%, all'80% o al 90% in peso di catalizzatore riciclato rispetto al peso totale del catalizzatore. Nel caso di sostituzione totale del catalizzatore fresco, preferibilmente la fase acquosa che viene alimentata alla fase b) contiene la totalità del catalizzatore della fase b) separato in fase acquosa al termine della fase c).

In una forma preferita del processo, in cui si impieghi olio ad alto contenuto di acido oleico come materiale di partenza, la fase organica ottenuta come prodotto di scissione ossidativa e separata durante la fase c) risulta composta sostanzialmente da acido pelargonico e trigliceridi di acido azelaico, palmitico, stearico e diidrossistearico.

In una forma preferita del processo, in cui si impieghi metile oleato come materiale di partenza, detta fase organica risulta composta sostanzialmente da acido pelargonico e monometil azelato e contiene tipicamente metil palmitato, metil stearato e metil diidrossistearato.

La fase organica separata durante la fase c) viene vantaggiosamente sottoposta ad ulteriori operazioni di separazione, per esempio alimentandola ad una apparecchiatura adatta a separare gli acidi monocarbossilici saturi dagli acidi carbossilici saturi aventi più di una funzione carbossilica o loro derivati. Detta separazione è vantaggiosamente realizzata mediante processi di distillazione e/o evaporazione. Sono preferiti tutti i processi di distillazione e/o evaporazione che non comportano un forte stress termico alla miscela di prodotti ottenuti nella fase b), come ad esempio la distillazione in corrente di vapore, la

distillazione molecolare, o l'evaporazione in evaporatori a film sottile o a film cadente.

Secondo un aspetto del processo in cui venga alimentato come materiale di partenza alla fase a) un derivato di tipo estereo di acidi carbossilici insaturi, i risultanti esteri di acidi dicarbossilici (ad esempio trigliceridi di acidi dicarbossilici, nel caso in cui detto derivato sia un olio vegetale contenente trigliceridi di acidi carbossilici insaturi) possono essere sottoposti a reazioni di idrolisi per ottenere acidi dicarbossilici saturi liberi.

L'invenzione verrà di seguito esemplificata attraverso alcuni esempi da intendersi a scopo illustrativo e non limitativo della stessa.

## ESEMPI

### Esempio 1 comparativo (riciclo totale del catalizzatore in fase acquosa a $\text{pH} < 4$ )

#### Fase a)

Ad un reattore dotato di agitatore e di un adeguato sistema di regolazione di temperatura sono stati alimentati:

- 1000 g olio di girasole ad alto contenuto in acido oleico (82% oleico, 10% linoleico, 4,5% palmitico, 3,5% stearico);
- 5 g di acido tungstico (0,7 % in moli rispetto all'acido carbossilico insaturo);
- 60 g di olio di girasole idrossilato (intermedio ottenuto al termine della fase a) proveniente da una reazione precedente).

La temperatura è stata portata a  $62^\circ\text{C}$  e 253 cc di una soluzione al 49,9% in peso di  $\text{H}_2\text{O}_2$  è stata aggiunta in 3h.

La reazione è stata condotta in vuoto (pressione assoluta di 0,1-0,2 bar) per distillare una parte dell'acqua di processo e prevenire l'eccessiva diluizione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il gas evaporato è stato raccolto e condensato (circa 127 g acqua).

Completata l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la reazione è stata continuata a  $65^\circ\text{C}$  per 3h.

Si sono ottenuti 1,13 kg di un prodotto intermedio di ossidazione contenente dioli vicinali.

#### Fase b)

1130 g di prodotto intermedio ottenuto nella fase a) sono stati trasferiti in un reattore dotato di pompa di ricircolazione esterna.

Alla miscela di reazione sono stati aggiunti 377 g di soluzione acquosa fresca contenente l'1,5% in peso di cobalto acetato tetraidrato (0,8 % in moli rispetto al diolo prodotto nella fase a)).

Il pH della soluzione acquosa alimentata corrispondeva a 7,3. In seguito a miscelazione con il prodotto intermedio, la fase acquosa prelevata dal reattore presentava un pH di 4,3.

La temperatura è stata aumentata a  $72-75^\circ\text{C}$  ed il reattore è stato portato alla pressione di 25

bar con aria. L'aria è stata continuamente flussata (alla portata di 50 l/min) per fornire un approvvigionamento sufficiente di ossigeno. L'inizio della reazione è stato evidenziato dall'aumento della temperatura della miscela a causa della esotermia della scissione ossidativa, nonché dall'assorbimento di ossigeno. La quantità di ossigeno assorbita è stata misurata mediante un apposito misuratore (ossimetro) collocato in corrispondenza dello scarico dell'aria esausta.

La reazione è giunta a completezza in circa 5 ore.

#### Fase (c)

Al termine della fase b) è stata effettuata tramite decantazione a caldo (80°C) la separazione della fase acquosa dalla fase organica, dopo l'aggiunta del 10% in peso di ottano.

Si sono ottenuti 410 g di fase acquosa, contenente i catalizzatori dei primi due stadi di reazione e avente un pH di 3,2.

Dopo evaporazione del solvente dalla fase organica, si sono ottenuti circa 1181 g di prodotto oleoso comprendente trigliceridi contenenti principalmente acido azelaico (insieme a quantità minori di acido palmitico, acido stearico e acido diidrossistearico) in miscela con acido pelargonico e acidi monocarbossilici liberi a catena corta.

Sulla base delle analisi gascromatografiche del prodotto oleoso, la resa di scissione ossidativa in assenza di riciclo della fase acquosa contenente il catalizzatore è stata del 71,5% in acido pelargonico e del 70,8% in acido azelaico, rispetto alle moli teoricamente ottenibili dall'olio di partenza.

Il processo è stato ripetuto alimentando alla fase b) 1130 g del prodotto intermedio ottenuto nella fase a) insieme a 377 g di fase acquosa separata nella fase c), (ottenuta tramite parziale evaporazione dalla fase acquosa separata in precedenza, in modo da mantenere una concentrazione dell'1,5% di cobalto acetato tetraidrato). In seguito a miscelazione con il prodotto intermedio, la fase acquosa prelevata dal reattore all'inizio della fase b) presentava un pH iniziale di 3,2.

Al termine della reazione di scissione ossidativa, la fase acquosa è stata separata tramite decantazione a caldo, dopo l'aggiunta del 10% in peso di ottano, dalla fase oleosa contenente il prodotto di reazione.

Sulla base dell'analisi gascromatografica del prodotto oleoso, la resa di scissione ossidativa è stata del 57,8% in acido pelargonico e del 61,9% in acido azelaico, rispetto alle moli teoricamente ottenibili dall'olio di partenza.

Come si può osservare dal grafico in Figura 2, che rappresenta l'assorbimento di ossigeno nel corso della reazione di scissione ossidativa (fase b) con catalizzatore riciclato ed un pH

iniziale di 3,2, la reazione è giunta a completezza in circa 7,5 ore.

#### Esempio 2 (riciclo totale del catalizzatore in fase acquosa a pH>4)

L'Esempio 1 è stato riprodotto alimentando alla fase b) del processo 377 g di soluzione acquosa separata nella fase c), ma dopo aggiunta di 7,5 g di NaOH in modo da portare il pH della soluzione al valore di 6,9.

In seguito a miscelazione con il prodotto intermedio, la fase acquosa prelevata dal reattore della fase b) presentava un pH iniziale di 5,2.

La temperatura è stata aumentata a 72-75°C ed il reattore è stato portato alla pressione di 25 bar con aria. L'aria è stata continuamente flussata (alla portata di 50 l/min) per fornire un approvvigionamento sufficiente di ossigeno. Come si può osservare dal grafico in Figura 2, la reazione è durata circa 5 ore. La durata della reazione è risultata pertanto inferiore rispetto a quella del processo con catalizzatore riciclato senza aggiunta di base e confrontabile a quella del processo effettuato con solo catalizzatore fresco.

Al termine della fase b) è stata effettuata tramite decantazione a caldo la separazione della fase acquosa dalla fase organica, dopo l'aggiunta del 10% in peso di ottano.

Sulla base delle analisi gascromatografiche del prodotto oleoso, la resa di scissione ossidativa è stata del 74,7% in acido pelargonico e del 75,2% in acido azelaico, rispetto alle moli teoricamente ottenibili dall'olio di partenza.

Confrontando il dato con quello ottenuto nell'esempio 1 comparativo, il riutilizzo della fase acquosa contenente il catalizzatore della fase b) nella reazione di scissione ossidativa in sostituzione del catalizzatore fresco, con un pH di 5,2 all'inizio della reazione di scissione ossidativa, ha permesso di ottenere un incremento della resa di oltre il 20% rispetto al riutilizzo con un pH iniziale di 3,2. La resa è risultata persino superiore rispetto a quella ottenuta impiegando catalizzatore fresco.

#### Esempio 3 (riciclo parziale del catalizzatore in fase acquosa a pH> 4)

L'Esempio 1 è stato riprodotto alimentando alla fase b) 1130 g di prodotto intermedio ottenuto nella fase a) e 377 g di soluzione acquosa all'1,5% di Cobalto acetato, di cui 226 g provenienti dalla fase acquosa separata nella fase c) (rapporto tra la fase acquosa riciclata e la soluzione catalitica fresca di 60/40 in peso), dopo aggiunta di 4,7 g di NaOH in modo da portare il pH della soluzione al valore di 6,9.

In seguito a miscelazione con il prodotto intermedio, la fase acquosa prelevata dal reattore presentava un pH di 4,92.

La temperatura è stata aumentata a 72-75°C ed il reattore è stato portato alla pressione di 25 bar con aria. L'aria è stata continuamente flussata (alla portata di 50 l/min) per fornire un

approvvigionamento sufficiente di ossigeno. Come si può osservare dal grafico in Figura 3, la reazione è durata circa 5 ore. La velocità di reazione risulta confrontabile con quella del processo effettuato con catalizzatore fresco.

Al termine della reazione di scissione ossidativa è stata effettuata tramite decantazione a caldo la separazione della fase acquosa dalla fase organica, dopo l'aggiunta del 10% in peso di ottano.

Sulla base delle analisi gascromatografiche del prodotto oleoso, la resa di scissione ossidativa è stata del 73,6% in acido pelargonico e del 73,8% in acido azelaico, rispetto alle moli teoricamente ottenibili dall'olio di partenza. Riutilizzando al 60% in peso la fase acquosa contenente il catalizzatore della fase b) ed effettuando la reazione di scissione ossidativa con un pH iniziale di 4,92 si è pertanto ottenuta una resa del tutto confrontabile rispetto alla reazione effettuata con catalizzatore fresco.

#### Esempio 4 comparativo (riciclo parziale del catalizzatore in fase acquosa a pH<4)

L'Esempio 3 è stato ripetuto utilizzando nella fase b) una soluzione acquosa di Cobalto acetato tetraidrato all'1,5% in peso contenente il 60% in peso della fase acquosa separata al termine della fase c) del processo e avente un pH di 3,6.

In seguito a miscelazione con il prodotto intermedio contenente diolo vicinale, la fase acquosa prelevata dal reattore presentava un pH iniziale di 3,4.

Al termine della reazione di scissione ossidativa, la fase acquosa è stata separata tramite decantazione a caldo, dopo l'aggiunta del 10% in peso di ottano, dalla fase oleosa contenente il prodotto di reazione.

La resa di scissione ossidativa, determinata sulla base delle analisi gascromatografiche sul prodotto oleoso, è risultata del 61,8% in acido pelargonico e del 63,9% in acido azelaico, rispetto alle moli teoricamente ottenibili dall'olio di partenza.

Rispetto alla reazione di scissione ossidativa (fase b) effettuata con catalizzatore fresco (pH iniziale di 4,3) o con catalizzatore riciclato al 60% ed un pH iniziale di 4,92, la reazione con catalizzatore riciclato al 60% ed un pH iniziale di 3,4 è giunta a completezza con un ritardo di circa 2 h.

## RIVENDICAZIONI

1. Processo di scissione ossidativa di acidi carbossilici insaturi e loro derivati per l'ottenimento di acidi monocarbossilici e dicarbossilici saturi comprendente le fasi di:
  - a) far reagire almeno un acido carbossilico insaturo o un suo derivato, un composto ossidante ed un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione del doppio legame olefinico per ottenere un composto intermedio contenente dioli vicinali, e di
  - b) far reagire detto composto intermedio, ossigeno o un composto contenente ossigeno ed un catalizzatore in grado di catalizzare la reazione di ossidazione dei dioli vicinali a gruppi carbossilici in presenza d'acqua, ottenendo una fase organica comprendente acidi monocarbossilici saturi e acidi dicarbossilici saturi o loro derivati ed una fase acquosa comprendente detto catalizzatore, e
  - c) separare detta fase acquosa da detta fase organica, caratterizzato dal fatto che almeno una parte di detta fase acquosa ed almeno una base vengono alimentate alla fase b), in modo da ottenere un valore di pH della fase acquosa all'inizio della fase b) compreso tra 4 e 7.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti derivati sono esteri di acidi carbossilici insaturi con monoalcoli e/o polialcoli.
3. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui detti derivati sono scelti tra esteri metilici, esteri etilici, esteri propilici, esteri butilici, monogliceridi, digliceridi, trigliceridi o loro miscele.
4. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-3 in cui detto catalizzatore della fase a) è in fase omogenea o eterogenea e appartiene al gruppo degli elementi di transizione e loro acidi, sali alcalini e complessi.
5. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-4 in cui detto catalizzatore della fase b) è in fase omogenea e appartiene al gruppo degli elementi di transizione e loro acidi, sali alcalini e complessi.
6. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-5 in cui detto catalizzatore della fase b) è scelto tra Ce, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Re, Os, V e W e loro acidi, sali alcalini e complessi.
7. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-6 in cui detto catalizzatore della fase a) è acido tungstico o fosfotungstico e in cui detto catalizzatore della fase b) è un sale di cobalto.
8. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-7 in cui durante la fase b) il rapporto

in peso tra fase acquosa e fase organica è inferiore a 5:1.

9. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-8 in cui il tempo di reazione per ciascuna delle fasi a) e b) è compreso tra 2 e 8 ore.
10. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-9 in cui detta fase c) comprende una o più operazioni scelte tra: decantazione, degasaggio, riscaldamento, filtrazione, lavaggio con acqua e/o aggiunta di solventi organici immiscibili con acqua.
11. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-10 in cui detta fase acquosa separata nella fase c) è sottoposta ad uno o più trattamenti di concentrazione prima di essere rialimentata alla fase b).
12. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-11 in cui detta base è scelta tra idrossidi alcalini, alcalino terrosi e di metalli di transizione, ossidi alcalino terrosi, carbonati e bicarbonati alcalini e alcalino terrosi, acetati e loro miscele.
13. Processo secondo la rivendicazione precedente in cui detta base è scelta tra idrossido di sodio e idrossido di potassio.
14. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-13 in cui la fase acquosa separata nella fase c) e comprendente il catalizzatore della fase b) viene rialimentata alla fase b) in alternativa al catalizzatore fresco.
15. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni 1-14 in cui la fase acquosa separata nella fase c) e comprendente il catalizzatore della fase b) viene rialimentata alla fase b) insieme a catalizzatore fresco.

FIGURA 1: Diagramma di flusso del processo secondo l'invenzione.

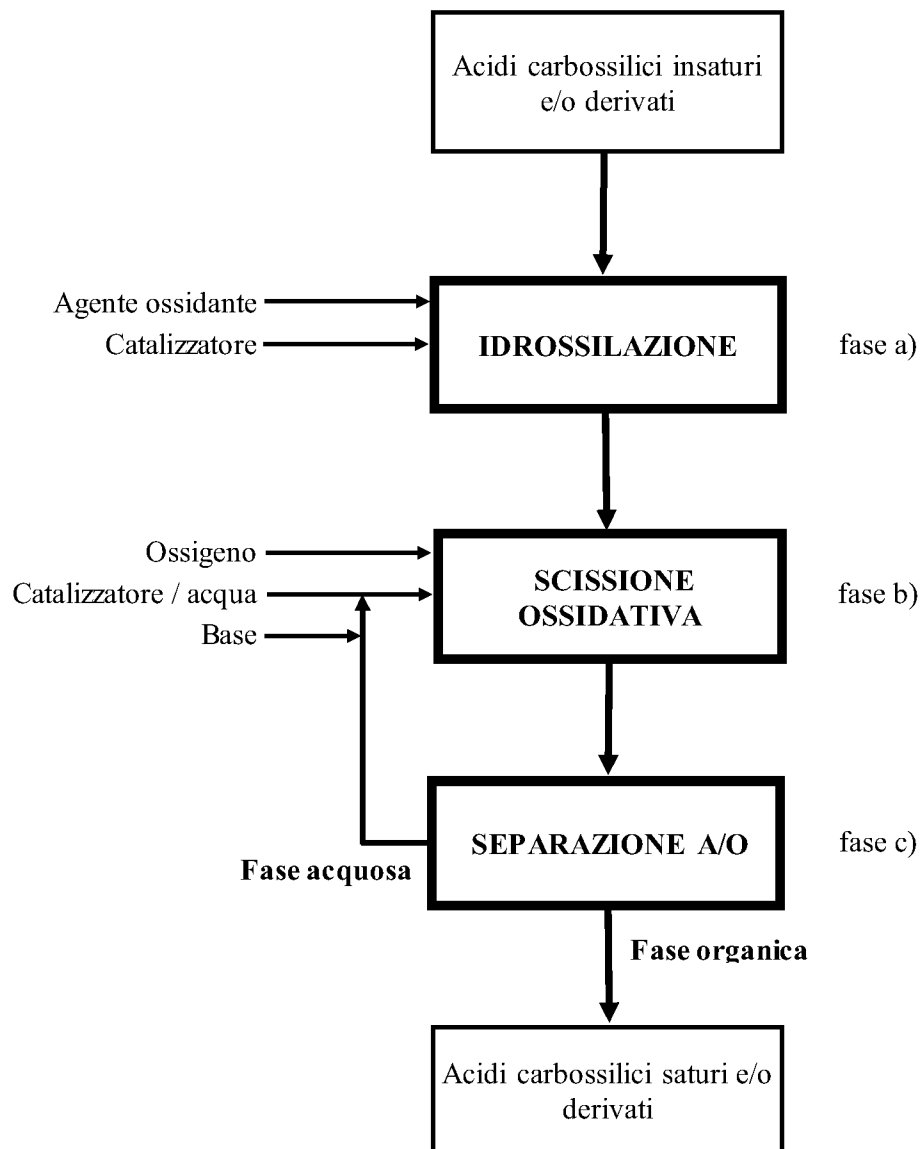




FIGURA 2: Assorbimento di ossigeno (l/kg olio) durante la fase b) con riciclo totale della fase acquosa contenente il catalizzatore, senza aggiunta di base (Esempio 1 comparativo) e con aggiunta di base secondo l'invenzione (Esempio 2).

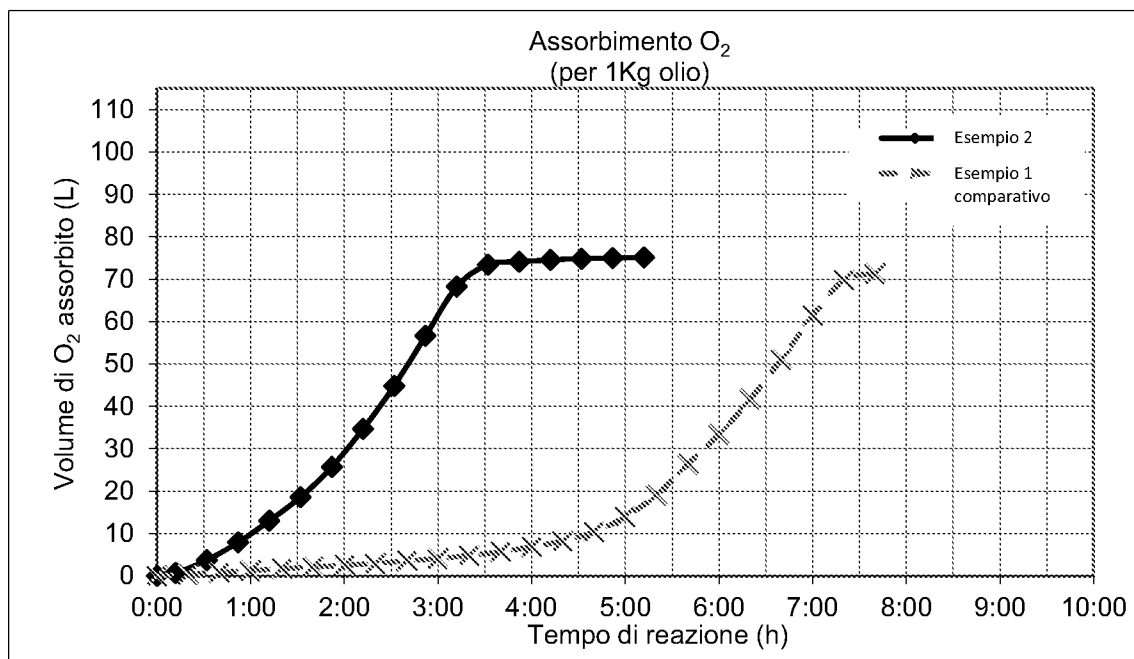


FIGURA 3: Assorbimento di ossigeno (l/kg olio) durante la fase b) con riciclo parziale della fase acquosa (60% p), senza aggiunta di base (Esempio 4 comparativo) e con aggiunta di base secondo l'invenzione (Esempio 3).

