



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 126 485**

② Número de solicitud: 009601086

⑤ Int. Cl.⁶: C07D 301/12

C07D 301/19

B01J 29/89

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **16.05.1996**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.1999**

Fecha de concesión: **30.09.1999**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.1999**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.12.1999

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**
Av. de los Naranjos, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

⑱ Inventor/es: **Martínez Feliu, Agustín;**
Esteve Ciudad, Patricia y
Corma Canos, Avelino

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento y catalizadores para la obtención de epóxidos y derivados hidroxilados de ácidos y ésteres de ácidos grasos.**

㉑ Resumen:

En esta patente se describe un procedimiento para la obtención de epóxidos y derivados hidroxilados de ácidos y ésteres grasos insaturados en una sola etapa de reacción utilizando como catalizadores tamices moleculares conteniendo titanio en su estructura y como agente oxidante un peróxido.

Los catalizadores reivindicados en esta invención son las zeolitas Ti-ZSM-5 y Ti-Beta, y los sólidos mesoporosos del tipo Ti-MCM-41 y Ti-HMS, en cualquier caso conteniendo o no aluminio en posiciones tetraédricas de su estructura.

ES 2 126 485 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento y catalizadores para la obtención de epóxidos y derivados hidroxilados de ácidos y ésteres de ácidos grasos.

Campo de la técnica

Preparación de epóxidos y derivados hidroxilados de ácidos y ésteres de ácidos grasos por oxidación de ácidos grasos insaturados con peróxidos.

Introducción

El creciente interés en la producción de ácidos grasos epoxidados y en los productos hidroxilados derivados de la apertura del epóxido se debe a las múltiples aplicaciones de estos compuestos en la industria. Entre otros, cabe destacar su uso como aditivos en la fabricación de polímeros, plásticos y lubricantes, como auxiliares en la industria textil y como producto base en la formulación de cosméticos.

Estado de la técnica

En la mayoría de los procesos actuales, la epoxidación de ácidos/ésteres grasos y aceites vegetales se lleva a cabo empleando ácidos peroxi-carboxílicos siendo los más comúnmente utilizados el ácido m-cloroperbenzoico (JP 62 99,348), el ácido peracético y el ácido perfórmico. Estos últimos se generan "in situ" por reacción entre el ácido acético (JP 60 88,096, CN 1,043,338, CN 1,057,471) o el ácido fórmico (DE 3,320,219, EP 286,937) con peróxido de hidrógeno. En otro proceso (WO 92 18,491) el epóxido se obtiene tras tratar la bromohidrina obtenida por reacción entre N-bromosuccinimida y ácidos grasos poliinsaturados con una disolución de K^+ en metanol.

La producción de ácidos grasos hidroxilados y sus derivados a partir de aceites vegetales comprende dos etapas de reacción diferenciadas: una primera etapa de epoxidación, utilizando los catalizadores descritos anteriormente, y una segunda etapa en la que se produce la apertura catalítica del epóxido en presencia de agua u otras moléculas prácticas tales como alcoholes, dioles, aminas y ácidos orgánicos (DE 4,120,432, DE 3,289,735). La menor reactividad del grupo oxirano situado en posiciones internas de la molécula con respecto a la posición terminal requiere para su apertura unas condiciones más severas como es el uso de ácido sulfúrico concentrado ((US 4,546,120), la adición de sales de litio (DE 4,128,649) o hidróxido de litio (JP 62 99,348). Otros procesos realizan la apertura del epóxido por adición de ácido acético y ácido fórmico o cualquiera de sus sales sádicas o potásicas seguido por una saponificación del éster para obtener el producto deseado (DE 3,719,790, US 4,101,589).

La presencia de ácidos, tanto en la etapa de obtención del epóxido como en la de los productos de apertura, hace necesaria una etapa de neutralización previa a la separación de los diferentes productos. A esto último se une toda una serie de problemas de tipo medioambiental, de seguridad y de corrosión derivados del uso de ácidos concentrados en un proceso industrial. Por último, utilizando perácidos como catalizadores el rendimiento referido al H_2O_2 es bajo, con las consiguientes repercusiones económicas.

El uso de catalizadores sólidos capaces de oxi-

dar estos compuestos evitarían los inconvenientes anteriormente descritos. Al separarse fácilmente por filtración no es necesario neutralizarlos y podrían reutilizarse sin pérdida de reactividad durante varios ciclos de producción. Los tamices moleculares, conteniendo titanio en su estructura han demostrado ser catalizadores efectivos en la oxidación de numerosos sustratos orgánicos. En este sentido, ya se han descrito procesos en los que se emplean catalizadores de ese tipo en la obtención de epóxidos de ácidos carboxílicos insaturados. En la patente EP 0 638 362 A1 se describe la oxidación de ésteres alílicos de ácidos carboxílicos insaturados empleando titaniosilicalita como catalizador y en la patente EP 0 659 479 A1 se emplea titaniosilicalita depositada sobre óxido de titanio en la oxidación de ácidos carboxílicos insaturados.

Breve descripción de la invención

En la presente invención se describe la epoxidación de ácidos y derivados de ácidos grasos insaturados y de la apertura de los epóxidos por moléculas próticas catalizadas por tamices moleculares con titanio en su estructura empleando un peróxido como agente oxidante. Por último, se reivindica también la utilización de catalizadores sólidos bifuncionales conteniendo una función oxidante (Ti), y una función ácida, que permite llevar a cabo en un solo recipiente y con un único catalizador la formación del epóxido y su apertura.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de tamices moleculares con titanio incorporado en su estructura, así como titanio y centros ácidos del tipo Brønsted, como catalizadores en la oxidación de ácidos y derivados de ácidos grasos insaturados para la obtención en una sola etapa de epóxidos, y/o productos derivados de la apertura de los mismos por moléculas próticas, empleando un peróxido como agente oxidante.

Los tamices moleculares a los que hace referencia la presente invención son:

- La zeolita Ti-Beta, conteniendo o no aluminio en posiciones tetraédricas, con una composición Si/Ti entre 20 y ∞ y una relación Si/Al entre, 20 y ∞ .
- Los sólidos mesoporosos Ti-MCM-41 (SP 9,301,327) y Ti-HMS (descrito en Nature, 368, pp 321, 1994), conteniendo o no aluminio en posiciones tetraédricas, con una composición Si/Ti entre 5 y ∞ y una relación Si/Al entre 20 y ∞ .
- La zeolita Ti-ZSM-5, conteniendo o no (Tisilicalita) aluminio en posiciones tetraédricas, con una composición Si/Ti entre 25 y ∞ y una relación Si/Al entre 23 y ∞ , y sintetizada con un tamaño de cristal igual o inferior a 0.5 μm .

Así, la apertura del grupo oxirano por adición de moléculas próticas es una reacción catalizada por ácidos. La zeolita Ti-Beta puede sintetizarse incorporando o no aluminio en su estructura. La presencia de aluminio confiere a este catalizador un carácter bifuncional con una función

oxidante asociada a los átomos de titanio y una función ácida asociada a los átomos de aluminio. Así pues, dependiendo de la relación molar Si/Al del catalizador los productos finales obtenidos en la oxidación de compuestos insaturados pueden ser epóxidos o productos derivados hidroxilados o mezclas de ellos. Por otra parte, es posible obtener un catalizador altamente selectivo a epóxido, realizando un intercambio iónico de una zeolita Ti-Beta con compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos.

El sólido mesoporoso Ti-MCM-41 tiene un fuerte carácter hidrófilo debido al gran número de grupos Si-OH superficiales que contiene. El tratamiento de la Ti-MCM-41 con un agente silanizante del tipo R3SiCl permite aumentar considerablemente la hidrofobicidad de este material aumentando su efectividad como catalizador en la oxidación de compuestos orgánicos al favorecer la difusión de los reactivos por el interior de sus canales.

Las características estructurales de la Ti-Sificalita, con un sistema de canales tridimensional de 5,5 Å de diámetro medio, impone grandes restricciones a la difusión de moléculas de gran tamaño como son los ácido/grasos y sus derivados. Cuando este material se sintetiza con tamaños de cristal muy pequeños ($\leq 0.5 \mu\text{m}$) el aumento de la relación superficie externa/superficie interna aumenta el número de centros activos accesibles al sustrato y disminuye los problemas difusionales de reactivos y productos aumentando la efectividad del catalizador.

Los ácidos grasos o sus derivados empleados como sustratos en este proceso deben tener, al menos, un doble enlace carbono-carbono que puede encontrarse en posición terminal o posiciones internas de la molécula. Además pueden incorporar cualquier otro tipo de grupo funcional. Como ejemplos no restrictivos se consideran el ácido oleico, linoleico, linolénico, palmitoleico, erúxico, ricinoleico y sus ésteres incluyendo los mono-, di- y triglicéridos.

Aunque el peróxido de hidrógeno es el oxidante preferente en esta invención también pueden emplearse otros peróxidos. El uso de peróxidos orgánicos permite obtener mezclas de reacción homogéneas sin necesidad de añadir disolventes. Los peróxidos orgánicos más comúnmente empleados en reacciones de oxidación son los alquilhidroperóxidos, ROOH, como los hidroperóxidos de tert-butilo, cumeno y etilbenceno.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de disolventes. Cuando se emplea peróxido de hidrógeno como oxidante, el uso de disolventes favorece la miscibilidad entre los diferentes reactivos. Como disolventes pueden emplearse alcoholes, cetonas, éteres, nitrilos y agua. Ejemplos son el metanol, etanol, isopropanol, alcohol tert-butílico, acetona, metiletiletetona, éter dietílico, tetrahidrofurano, acetonitrilo y propionitrilo.

La apertura de los grupos oxirano se produce por la adición de nucleófilos, normalmente moléculas de carácter prótico del tipo de agua, alcoholes como metanol, etanol, n-heptanol, n-octanol, etilenglicol, de aminas, como la n-butilamina, metilamina, amoníaco, de ácidos carboxílicos como

el ácido acético y de tioles.

La reacción puede tener lugar en un reactor continuo o discontinuo. La temperatura óptima de reacción está influenciada por la actividad del catalizador, la reactividad del sustrato, la concentración de reactivos y el tipo de disolvente entre otros factores pero normalmente se encuentra entre 25 y 150°C. El tiempo de reacción puede variar entre 1 min. y 48 h dependiendo de los factores mencionados.

La cantidad de catalizador deberá ser suficiente para alcanzar una conversión aceptable en un tiempo no excesivamente largo. Normalmente se adicionan de 0,001 a 10 g de catalizador por mol de sustrato.

La cantidad de oxidante no es crítica. Puesto que, teóricamente, se requiere un equivalente de oxidante por cada doble enlace carbono-carbono presente en el sustrato, es conveniente que la relación molar entre cada insaturación presente en el sustrato y el oxidante se encuentre entre 10:1 y 1:10.

El disolvente, si lo hubiera, puede comprender desde el 1 al 99 % en peso del total de la mezcla de reacción.

De modo similar a lo que ocurre con el oxidante, la cantidad del nucleófilo escogido para abrir el anillo del epóxido dependerá de la cantidad de grupos oxirano que se formen. La relación molar adecuada de nucleófilo por grupo oxirano teóricamente formado está entre 1:10 y 10:1 aunque siempre es conveniente emplear un exceso.

Un procedimiento general de reacción y sin que sea restringido sería el que se describe en los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Ejemplo 1

Oxidación de oleato de metilo con H₂O₂ empleando Ti-Beta como catalizador

En un matraz se introducen 296,5 mg (1 mmol) de oleato de metilo, 2 ml de metanol, 24,3 mg de H₂O₂ (disolución acuosa al 35 % en peso) y 30 mg de Ti-Beta (Si/Al = 115, 2,2 %TiO₂). El sistema se calienta a reflujo a la temperatura de 70°C con agitación magnética. Al cabo de 8 h de reacción se filtra el catalizador y se analiza la mezcla. Los productos mayoritarios son los metilglicoléteres con una selectividad del 98 % y una eficiencia del H₂O₂ del 80 %. La conversión de H₂O₂ es del 90 %.

Ejemplo 2

Influencia del tipo de disolvente

En las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 1 empleando acetonitrilo como disolvente, al cabo de 8 h de reacción se obtiene una conversión de H₂O₂ del 96 %. El epóxido es el producto mayoritario en estas condiciones con una selectividad del 93 %. La eficiencia del H₂O₂ es del 60 %.

Ejemplo 3

Influencia del intercambio iónico de la zeolita Ti-Beta.

En las mismas condiciones que en el experimento 2 empleando como catalizador una zeolita Ti-Beta intercambiada con acetato sódico a 80°C y calcinada posteriormente a 530°C el epóxido es, prácticamente, el único producto obtenido (99 %). La conversión de H₂O₂ es del 95 % con

una eficiencia del 60 %.

Ejemplo 4

Influencia de la relación Si/Al del catalizador.

En las mismas condiciones que en el ejemplo 1 a la temperatura de 50(C se estudia la influencia de la relación Si/Al en la zeolita Ti-Beta. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Cataliz.	Si/Al	%TiO ₂	Composición química	Conver- sión H ₂ O ₂ (%)	Selectiv. epóxido (% molar)	Selectiv. H ₂ O ₂ (%)
Ti-Beta (1)	151	4.0		88	11	75
Ti-Beta (2)	586	3.0		80	20	80
Ti-Beta (3)	∞	2.4		90	35	88

En este ejemplo se observa cómo la actividad y la selectividad a epóxido de la zeolita Ti-Beta aumenta al disminuir el contenido en aluminio del catalizador.

Ejemplo 5

Oxidación de oleato de metilo con hidroperóxido de tert-butilo (TBHP) empleando Ti-Beta como catalizador

En un matraz se introducen 593 mg (2mmol) de oleato de metilo, 225 mg de TBHP (disolución al 80 % en peróxido de tert-butilo) y 60 mg de catalizador. El sistema se calienta a reflujo a 70(C y con agitación magnética durante 8 h obteniéndose una conversión en TBHP del 19 % con una selectividad a epóxido del 81 % y una eficiencia de TBHP del 84 %. Empleando como ca-

talizador una Ti-Beta intercambiada con acetato sádico se obtiene una conversión de oxidante del 50 %, una selectividad a epóxido del 93 % y una eficiencia de TBHP del 75 %.

Ejemplo 6

Oxidación de oleato de metilo empleando Ti-MCM-41 como catalizador

En las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 5 empleando Ti-MCM-41 (2.4 % TiO₂) como catalizador se obtiene una conversión de TBHP del 93 % con una selectividad a epóxido del 93 % y una eficiencia del TBHP del 90 %.

Ejemplo 7

Influencia de la silanización de la superficie de la Ti-MCM-41

En las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 5 se emplea una Ti-MCM-41 previamente tratada con una disolución de trimetilciorosilano, lavada con diclorometano y secada a 60(C como catalizador. Los resultados al cabo de 8 h de reacción son: conversión de TBHP = 95 %, selectividad a epóxido = 100 % y eficiencia del TBHP = 96 %. Como puede observarse, el aumento de hidrofobicidad en la Ti-MCM-41 se traduce en un aumento considerable tanto de su actividad como de su selectividad.

Ejemplo 8

Oxidación de oleato de metilo con Ti-silicalita como catalizador

En las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 2 a una temperatura de 50(C empleando una Ti-Silicalita con un tamaño de cristal inferior a 0,5 μm (diámetro medio de 0.10 μm) como catalizador, al cabo de 8 h de reacción se obtiene una conversión de H₂O₂ del 90 % con una selectividad a epóxido del 100 % y una eficiencia de H₂O₂ del 62 %.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de epoxidación de ácidos o ésteres de ácidos grasos insaturados catalizado por tamices moleculares conteniendo titanio y empleando un peróxido como agente oxidante.

2. Proceso catalizado por tamices moleculares conteniendo titanio en el que, a partir de ácidos o ésteres de ácidos grasos insaturados y empleando un peróxido como agente oxidante, se obtienen los productos derivados de la apertura de los epóxidos de ácidos o ésteres de ácidos grasos por adición de moléculas próticas.

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 en el que el catalizador es la zeolita Ti-Beta.

4. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-3 en el que el catalizador de zeolita Beta tiene una composición Si/Ti entre 20 y ∞ y Si/Al entre 20 y ∞ .

5. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 en el que la zeolita Ti-Beta se ha intercambiado con iones alcalinos o alcalinotérreos.

6. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 en el que el catalizador es un material mesoporoso del tipo Ti-MCM-41 y Ti-HMS.

7. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1,2 y 6 en el que la composición del material mesoporoso es: Si/Ti entre 5 y ∞ y Si/Al entre 20

y ∞ .

8. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 6 y 7 en el que la superficie del material mesoporoso se ha modificado por reacción con un compuesto del tipo R_3SiCl .

9. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 en el que el catalizador es la zeolita Ti-ZSM-5.

10. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 9 en el que la composición de la zeolita Ti-ZSM-5 es: Si/Ti entre 25 y ∞ y Si/Al entre 23 y ∞ .

11. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 9 y 10 en el que el tamaño de cristal de la zeolita Ti-ZSM-5 es igual o inferior a $0,5 \mu m$.

12. Proceso de acuerdo con reivindicaciones anteriores en el que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno o un hidroperóxido orgánico.

13. Proceso de acuerdo con reivindicaciones anteriores llevado a cabo en presencia o ausencia de disolventes.

14. Proceso de acuerdo con reivindicaciones anteriores donde el disolvente empleado es agua, un alcohol, una cetona, un éter o un nitrilo.

15. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 12 donde la apertura del epóxido se produce por la adición de agua, un alcohol, una amina, un ácido carboxílico o un tiol.

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 126 485
② N.º solicitud: 9601086
③ Fecha de presentación de la solicitud: **16.05.96**
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C07D 301/12, 301/19, B01J 29/89

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 659685 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 28.06.1995, página 6, línea 34 - página 9, línea 34.	1,3-5, 12-14
A	EP 568336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 03.11.1993, todo el documento.	1,2,9, 12-15
A	EP 659479 A (UOP) 28.06.1995, todo el documento.	1,2,12-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

08.02.99

Examinador

M.P. Corral Martínez

Página

1/1