



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 101679181 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 200880015457. 2

(22) 申请日 2008. 05. 09

(30) 优先权数据

MI2007A000953 2007. 05. 10 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 11. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/055757 2008. 05. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/138892 EN 2008. 11. 20

(73) 专利权人 诺瓦蒙特股份公司

地址 意大利诺瓦拉

(72) 发明人 C·巴斯蒂奥利 G·博索蒂

A·梅林 T·米利齐亚

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C07C 51/245(2006. 01)

C07C 67/313(2006. 01)

C07C 53/126(2006. 01)

C07C 69/48(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0128484 A1, 1984. 12. 19, 说明书第 5 页
第 8 行至第 11 页第 9 行, 第 8 页第 10-12 行.

W0 2007/039481 A1, 2007. 04. 12, 说明书第
2 页第 12-27 行, 实施例 1-2.

W0 94/10122 A1, 1994. 05. 11, 说明书第 1 页
第 1 行至第 2 页第 7 行, 说明书第 5 页第 10-28
行, 实施例 1-6, 权利要求 1-9.

审查员 李士坤

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

植物油的催化裂解法

(57) 摘要

以含不饱和脂肪酸甘油三酯的未改性植物油
为原料制造饱和单羧酸和具有多于一个酸官能的
饱和羧酸甘油三酯的方法, 包括该不饱和脂肪酸
的氧化裂解。

1. 以含不饱和脂肪酸甘油三酯的未改性植物油为原料制造饱和单羧酸和具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯的方法, 其特征在于包括下列步骤:

(a) 使该不饱和脂肪酸甘油三酯与氧化性化合物在用于该不饱和脂肪酸的烯属双键的氧化反应的催化剂存在下反应, 并获得邻二醇作为中间产物;

(b) 无需任何提纯处理使获自步骤(a)的所述中间产物与氧或含氧化合物在用于邻二醇的两个羟基氧化成羧基的反应的催化剂存在下反应, 并获得包含饱和单羧酸(i)和具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯(ii)的反应产物, 所述步骤(b)具有低于1:3的水/二醇比;

(c) 将所述饱和单羧酸(i)与所述具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯(ii)分离; 其中, 所述步骤(a)和(b)都在不添加有机溶剂的情况下进行。

2. 根据权利要求1的方法, 其中在步骤(b)的过程中, 反应产物以水相和有机相形式存在。

3. 根据权利要求2的方法, 其中在步骤(b)结束时, 将水相与有机相分离。

4. 根据权利要求1的方法, 其中所述植物油选自大豆油、橄榄油、蓖麻油、葵花油、红花油、花生油、玉米油、棕榈油、麻风树油、cuphea oil、来自十字花科的具有高单不饱和酸含量的油。

5. 根据权利要求4的方法, 其中所述油是葵花油。

6. 根据权利要求5的方法, 其中所述油是具有高油酸含量的葵花油。

7. 如权利要求4所述的方法, 其中所述油来自十字花科, 选自海甘蓝、埃塞俄比亚芥、甘蓝型油菜(colza)、Lesquerella油。

8. 根据权利要求7的方法, 其中所述油来自十字花科并具有高芥酸含量。

9. 根据权利要求1的方法, 其中植物油中所含的甘油三酯的所述不饱和脂肪酸选自9-十四碳烯酸(肉豆蔻烯酸)、9-十六碳烯酸(棕榈油酸)、9-十八碳烯酸(油酸)、12-羟基-9-十八碳烯酸(蓖麻油酸)、9-二十碳烯酸(廿碳-9-烯酸)、13-二十二碳烯酸(芥酸)、15-二十四碳烯酸(神经酸)、9,12-十八碳二烯酸(亚油酸)、和9,12,15-十八碳三烯酸(亚麻酸)。

10. 根据权利要求9的方法, 其中所述不饱和脂肪酸是单不饱和羧酸。

11. 根据权利要求9的方法, 其中所述不饱和脂肪酸是9-十八碳烯酸(油酸)或13-二十二碳烯酸(芥酸)。

12. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(a)的催化剂选自钨、钼、及其酸和碱性盐, 并以不饱和脂肪酸的0.03%至3摩尔%的量存在。

13. 如权利要求12所述的方法, 其中该催化剂是钨酸或磷钨酸。

14. 根据权利要求1的方法, 其中在步骤(b)开始时以水溶液形式加入步骤(b)的催化剂。

15. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(b)的催化剂以二醇的0.05%至3摩尔%的量存在, 所述催化剂选自钴和/或锰衍生物。

16. 根据权利要求15的方法, 其中所述钴和/或锰衍生物是其的乙酸盐、氯化物、硫酸盐、溴化物和硝酸盐。

17. 根据权利要求15的方法, 其中所述催化剂是乙酸钴、氯化钴, 或其属于钴衍生物, 并且与锰基化合物以5:1至10:1的Co:Mn摩尔比混合。

18. 根据权利要求1的方法, 其中将选自磷酸、盐酸、高氯酸或其混合物的一种或多种化合物添加到步骤(b)的催化剂中。

19. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(a)的所述氧化性化合物是以30至70重量%的浓度存在于水溶液中的过氧化氢。

20. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(b)的氧化性化合物是空气。

21. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(a)和步骤(b)的反应温度为45至95°C。

22. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(a)在大气压下进行。

23. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(b)在高于大气压的压力下进行。

24. 根据权利要求1的方法, 包括将所述具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯(ii)水解成甘油和具有多于一个酸官能的饱和羧酸的步骤。

25. 根据权利要求24的方法, 其中用选自水、强酸离子交换树脂或脂肪酶的试剂进行水解。

26. 根据权利要求24的方法, 其中该具有多于一个酸官能的饱和羧酸是壬二酸或十三烷二酸。

植物油的催化裂解法

[0001] 本发明涉及以含不饱和脂肪酸甘油三酯的未改性植物油为原料制造饱和单羧酸和具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯的方法,包括该不饱和脂肪酸的氧化裂解。

[0002] 以不饱和脂肪酸或其衍生物,例如不饱和脂肪酸酯为原料的氧化裂解法是本领域中已知的。它们通常包括第一步骤(a)-其中将该不饱和脂肪酸的烯属双键氧化形成邻二醇,和第二步骤(b)-其中将该邻二醇部分的两个碳原子之间的键裂解。

[0003] 在EP 0 666 838中描述了这类方法。在这种方法中,氧化裂解的特征在于,步骤(a)和(b)都在不添加有机溶剂的情况下进行,且在步骤(b)过程中,将水添加到步骤(a)的反应产物中,由此获得具有1:1至5:1的水/二醇比率的混合物,然后使该混合物与氧或含氧化合物在作为催化剂的钴化合物存在下反应。该方法不要求中间反应产物(邻二醇)的任何提纯并且不要求添加用于在水存在下进行的二醇氧化的溶剂。在第一步骤结束时形成的中间产物的特性,特别是其高粘度,仍导致必须添加大量水以进行该方法的第二步骤。从工业生产角度看,这一事实特别不利,因为其需要大体积反应器。此外,在该方法结束时,高量残留水和有机残留物的存在要求繁杂的处理以回收溶解的催化剂并处置其。

[0004] 在专利申请W0 2007/039481 A1中描述了通过氧化裂解制备饱和羧酸的不同方法。

[0005] 根据所述申请,该氧化裂解法的特征在于,使用单不饱和脂肪酸的衍生物,特别是甲酯作为原材料。所述衍生物作为原材料的使用产生与EP 0 666 838的方法相比较不粘的反应中间体,由此能够降低所需水量。但是,使用所述衍生物作为原材料要求在该方法的上游进行原料植物油中所含的甘油三酯的酯交换反应。对氧化裂解法上游的所述酯交换反应的需求具有明显的经济缺点。一方面,需要使用有毒溶剂,如甲基醇,这要求适当的安全措施,这显著影响成本。另一方面,甘油作为反应副产物的生成意味着需要确定甘油的销路市场。此外,在该方法结束时存在的组分要求使用利用它们在水中的不同溶解度的技术将它们分离,和使用蒸馏法,如分馏法将它们提纯。

[0006] 在EP 0 128 484 A1中描述了通过不饱和脂族羧酸的氧化裂解制备饱和脂族羧酸的方法。所述方法包括对不饱和脂族单羧酸(通过水解植物油,妥尔油脂肪酸和这些脂肪酸的酯而制成的脂肪酸混合物)施以与过氧化物的第一反应,随后在包含至少一种重金属化合物和选自溴化合物和氯化化合物的至少一员的催化剂存在下用氧将其氧化。

[0007] 因此,需要一种避免上述已知方法的缺点的方法。

[0008] 使用本发明的方法,已经令人惊讶地发现,可以直接以植物油为原料(不需要其中所含的甘油三酯的预先改性,如酯交换)制造饱和单羧酸和具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯。此外,不需要添加大量水就可以进行本发明的方法,这从工业角度看更加有利。

[0009] 本发明涉及以含不饱和脂肪酸甘油三酯的未改性植物油为原料制造饱和单羧酸和具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯的方法,其特征在于包括下列步骤:

[0010] (a)使该不饱和脂肪酸甘油三酯与氧化性化合物在用于该不饱和脂肪酸的烯属双键的氧化反应的催化剂存在下反应,并获得邻二醇作为中间产物;

[0011] (b)使获自步骤(a)的所述中间产物与氧或含氧化合物在用于邻二醇的两个羟基氧化成羧基的反应的催化剂存在下反应,并获得包含饱和单羧酸(i)和具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯(ii)的反应产物;所述步骤(b)具有1:1以下的水/二醇比;

[0012] (c)将所述饱和单羧酸(i)与所述具有多于一个酸官能的饱和羧酸甘油三酯(ii)分离。

[0013] 根据本发明的另一方面,所述步骤(b)具有1:3以下的水/二醇比。根据本发明的另一方面,在步骤(b)的过程中,反应产物优选以水相和有机相形式存在。

[0014] 根据本发明的另一方面,无需任何提纯处理,使获自步骤(a)的所述中间产物在步骤(b)中与氧或含氧化合物反应。

[0015] 根据本发明的另一方面,除溶解催化剂用的水外,在不添加水的情况下进行所述步骤(b)。

[0016] 根据本发明的再一方面,步骤(a)和(b)都在不添加有机溶剂的情况下进行。

[0017] 本发明的方法的原材料是包含不饱和脂肪酸甘油三酯的混合物的植物油。植物油的实例是:大豆油、橄榄油、蓖麻油、葵花油、花生油、红花油、玉米油、棕榈油、麻风树油(jatropha oil)、cuphea oil、来自十字花科如海甘蓝(*Crambe abyssinica*)、埃塞俄比亚芥(*Brassica carinata*)、甘蓝型油菜(colza)、*Lesquerella*的油、具有高单不饱和酸含量的油,等等。葵花油和来自十字花科的油的使用特别有利。具有高油酸含量的葵花油和具有高芥酸含量的来自十字花科的油的使用更加有利。

[0018] 该甘油三酯的脂肪酸可以是单不饱和或多不饱和的。不饱和脂肪酸的实例是9-十四碳烯酸(肉豆蔻烯酸)、9-十六碳烯酸(棕榈油酸)、9-十八碳烯酸(油酸)、12-羟基-9-十八碳烯酸(蓖麻油酸)、9-二十碳烯酸(廿碳-9-烯酸)、13-二十二碳烯酸(芥酸)、15-二十四碳烯酸(神经酸)、9,12-十八碳二烯酸(亚油酸)、和9,12,15-十八碳三烯酸(亚麻酸)。

[0019] 单不饱和脂肪酸特别优选。在本发明的方法中,油酸和芥酸的使用特别有利。在这种情况下,以高收率获得饱和单羧酸形式的壬酸作为最终产物。

[0020] 用于实施本发明的方法的步骤(a)的氧化性化合物优选为浓度30至70重量%,优选35至60重量%,更优选40至50重量%的过氧化氢水溶液。使来自步骤(a)的二醇在步骤(b)中与氧或与含氧化合物反应。空气的使用特别有利,富氧空气的使用更加有利。

[0021] 有利地,步骤(a)的催化剂属于钨、钼、及其酸和碱性盐。钨酸或磷钨酸的使用特别优选。所述催化剂以不饱和脂肪酸的0.03%至3摩尔%,优选0.05%至1.8摩尔%,再更优选0.06%至1.5摩尔%的量存在。

[0022] 对于步骤(b)的催化剂,其可以以水溶液形式添加到反应混合物中,且其有利地属于钴和/或锰基化合物及其混合物,如乙酸盐、氯化物、硫酸盐、溴化物和硝酸盐,其用量为步骤(a)中制成的二醇的0.05%至3摩尔%,优选0.1%至2摩尔%,再更优选0.3%至1.5摩尔%。乙酸钴和氯化钴的使用特别优选。有利地,可以将无机酸添加到步骤(b)的钴基或钴和锰基催化剂中。无机酸的实例是磷酸、盐酸和高氯酸及其混合物。

[0023] 作为步骤(b)的催化剂,锰基化合物可以有利地与钴基化合物混合使用。所述混合物优选具有5:1至10:1的Co:Mn摩尔比。

[0024] 在本发明的方法的优选形式中,在步骤(a)开始时,少量添加在步骤(a)结束时形成的中间体(所谓的反应活化剂),因为最初存在将形成的中间体会促进该反应的活化。

[0025] 该“反应活化剂”以原料油的 ≤ 5 重量%，优选 ≤ 3 重量%的量添加。

[0026] 有利地，如果不提供反应活化剂，可以向初始反应混合物中加入一定量的 H_2O_2 并等待温度由于该过程的放热性而升高。当此发生时，意味着已经发生甘油三酯的不饱和脂肪酸部分与 H_2O_2 的反应，因此已经形成活化该反应的二氢氧化物。

[0027] 在本发明的方法的优选形式中，在步骤(a)中，使氮气流入以蒸馏该过程的一部分水。这防止 H_2O_2 的过度稀释。氮气流的一种替代方案是在减压下蒸发。

[0028] 在本发明的方法的优选形式中，在步骤(a)结束时，不除去催化剂。

[0029] 本方法的步骤(a)和步骤(b)的反应温度有利地为 45 至 95°C ，优选 50 – 90°C 。

[0030] 步骤(a)的反应温度有利地为 55 至 70°C 。

[0031] 步骤(b)的反应温度有利地为 55 至 90°C ，更有利地为 60 至 70°C 。

[0032] 本方法的步骤(a)的反应所必需的时间为 2 至 10 小时，而步骤(b)所必需的时间为 3 至 12 小时。

[0033] 本发明的方法可有利地在大气压或在低氧分压下进行，因此在工业生产方面特别有利。

[0034] 步骤(a)优选在大气压下进行。

[0035] 步骤(b)在高于大气压的压力，且优选在 $\leq 20\text{atm}$ ，更优选 $\leq 15\text{atm}$ 下进行。

[0036] 当存在水相时，可以在步骤(a)结束时或在步骤(b)结束时将其与有机相分离。有利地，在步骤(b)结束时进行这种分离。该水相含有步骤(b)的催化剂，如果必要，与步骤(a)的催化剂混合存在，其可以随后回收和任选再循环作为步骤(b)的催化剂。

[0037] 该有机相是由基本上包含饱和单羧酸和含具有多于一个酸官能的饱和羧酸的甘油三酯、原料混合物中存在的饱和单羧酸和在步骤(a)结束时形成的邻二醇的混合物构成的清澈油。

[0038] 有利地，可以借助饱和单羧酸的蒸馏法将甘油三酯与饱和单羧酸分离。蒸汽蒸馏特别优选。

[0039] 上文提到的含具有多于一个酸官能的饱和羧酸的甘油三酯(原样或以化学改性形式)可用作聚合物、表面活性剂、润滑剂、润滑剂配制助剂和药物载体制造中的中间体。含具有每摩尔甘油三酯 1.5 至 2.5 摩尔酸基的饱和羧酸的甘油三酯是优选的。

[0040] 所述含饱和羧酸的甘油三酯可以例如借助还原反应化学改性，其中该甘油三酯的羧基单元被转化成羟基或胺基。含有每摩尔甘油三酯 1.5 – 2.5 摩尔羟基、氨基和其它官能团的中间体是优选的。这类化学改性的中间体可以用公知的化学反应获得。

[0041] 这些化学改性的中间体以及所述含饱和羧酸的甘油三酯可用作制造如下聚合物用的单体：聚酯、聚酰胺、聚酯酰胺、聚氨酯、聚酯-聚氨酯。

[0042] 高度优选的是含有 1 至 2.5 摩尔壬二酸、癸二酸、十三烷二酸及其混合物的甘油三酯。

[0043] 含具有多于一个酸官能的饱和羧酸的甘油三酯又可以被水解成甘油和饱和羧酸。该水解反应可以通过不同方法进行，如用水水解、用强酸离子交换树脂水解和酶催化水解。

[0044] 用水水解(水/油比率为 $1:1$ 至 $1:5$)在 150 至 300°C ，优选 180 至 270°C 的温度下、在等于蒸汽平衡压力的压力下，在添加或不添加水解催化剂的情况下进行。用强酸离子交换树脂在 100 – 120°C 的温度下进行水解。这类树脂的实例是Amberlyst®和Amberlite®型

树脂(都由Rohm and Haas Co.制造)。

[0045] 酶催化水解用脂肪酶进行。所述脂肪酶有利地选自:Candidacylindracea、Candida antarctica、Pseudomonas sp.、猪胰脂肪酶、Candida rugosa、Geotrichum candidum、Aspergillus niger、Mucormietei、Rhizopus arrhizus、Rhizopus delemar、Rhizopus niveus、Chromobacterium viscosum、Thermomyces lanuginosus、Penicilliumcyclopium。

[0046] 根据原料油的类型,可以获得不同的羧酸例如:草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸。

[0047] 在本发明的方法的优选形式中,主要由水解反应获得壬二酸和十三烷二酸,收率最高为理论可得的具有多于一个酸官能的饱和羧酸量的80%。

[0048] 现在参照下列非限制性实例描述本发明的方法。

实施例

[0049] 实施例1

[0050] ■步骤(a)(与H₂O₂反应)

[0051] 将下列物质置于反应器中:

[0052] -1000克具有高油酸含量的葵花油(82%油酸、10%亚油酸、4.5%棕榈酸、3.5%硬脂酸),

[0053] -5克钨酸(相当于不饱和脂肪酸的0.7摩尔%)

[0054] -50克粗制羟基化油(来自之前的反应的在步骤(a)结束时获得的中间体,所谓的“反应活化剂”)。

[0055] 将温度升至60°C-65°C,并在3小时内加入280立方厘米49.9%H₂O₂溶液。

[0056] 在反应过程中,使氮气流入以蒸馏该过程的一部分水并防止H₂O₂过度稀释。

[0057] 一旦H₂O₂添加完成,该反应在65°C下继续3小时。

[0058] ■步骤(b)(与空气反应)

[0059] 将步骤(a)结束时形成的混合物转移到带有搅拌系统的高压釜中。

[0060] 加入300克1%乙酸钴水溶液(相当于步骤(a)中制成的二醇的0.4摩尔%)。将温度升至70°C,并用空气使反应器达到12atm压力。使空气连续流入以提供充足氧供应。由于氧化裂解的放热性,混合物的温度升高标志着反应开始。反应持续8小时。

[0061] 在步骤(b)结束时,进行水相与有机相的热分离。水相含有前两个反应步骤的催化剂(钨酸和钴盐),其可以随后回收。

[0062] 有机相(氧化油)由与壬酸和短链自由单羧酸混合的主要含壬二酸(以及更少量的棕榈酸、硬脂酸和二羟基硬脂酸)的甘油三酯构成。

[0063] ■步骤(c)

[0064] 通过蒸汽蒸馏法,蒸馏有机相以分离由360克壬酸和短链自由单羧酸构成的轻馏分。蒸馏残渣(790克)主要由壬二酸甘油三酯构成。

[0065] 实施例2

[0066] 通过以1:1比率添加水,在180°C在压力下对根据实施例1步骤(c)蒸馏结束后留在

锅炉中的甘油三酯施以水解反应3小时。该反应将单和二羧酸饱和脂肪酸从甘油中释放出来。通过在90℃下用水连续萃取,从脂肪酸混合物中分离出壬二酸和甘油。通过冷却该水溶液,结晶出370克壬二酸。使其余水通过碱性离子交换树脂,然后蒸发以回收100克甘油。

[0067] 通过气相色谱分析交叉校验的所得壬二酸量相当于油酸的裂解收率,其等于理论可得的壬二酸量的大约70%。