SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1146-95

(22) Dátum podania: 14.09.95

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 94 11050

(32) Dátum priority: 16.09.94

(33) Krajina priority: FR

(43) Dátum zverejnenia: 08.05.1996

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 07C 51/285,
C 07C 51/275

(71) Prihlasovateľ: Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Dos Santos Emmanuel, Feyzin, FR;
Metivier Pascal, Sainte Foy Les Lyon, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby mono- a dikarboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyselín a/alebo ich derivátov**

(57) Anotácia:
Nenasýtená mastná kyselina vo forme kyseliny a/alebo jej esteru sa oxiduje s použitím peroxidu vodíka v prítomnosti oxidu kovu alebo kyseliny karboxylovej, použitej prípadne v kombinácii s katalyzátorom na báze ruténia. Reakčná zmes z predchádzajúceho stupňa reaguje s kyselinou dusičnou v prítomnosti katalyzátora na báze vanádu, prípadne v kombinácii s pomocným katalyzátorom, a potom a izolujú mono- a dikarboxylové kyseliny. Opísaný spôsob je zvlášť vhodný na výrobu nasýtených mono- a dikarboxylových kyselín, získaných z nenasýtených mastných kyselín, ako je kyselina olejová alebo z olejov a tukov.

PV 1146-95

Spôsob výroby mono- a dikarboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyselín a/alebo ich derivátov

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby karboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyselín a/alebo ich derivátov.

Obzvlášť sa tento vynález týka spôsobu výroby monofunkčných a difunkčných alifatických karboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyselín vo forme kyselín alebo esterov a najmä vo forme triglyceridov.

Doterajší stav techniky

Boli navrhnuté rôzne spôsoby na prípravu karboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyselín.

Pomerne starý proces, opísaný v USA patentovom spise č. 2 773 095, spočíva v uskutočnení oxidácie spomenutých zlúčenín tak, že sa pomocou zriedenej kyseliny dusičnej podrobí oxidácii pod tlakom. Oxidácia olejovej kyseliny poskytne kyselinu pelargónovú a kyselinu azelaovú. Ale selektivita tejto reakcie, uskutočnenej podľa spomenutého USA patentového spisu č. 2 773 095, je nízka, pretože sa pozoruje preoxidácia, ktorej výsledkom je vznik nižších monokyselín a dikyselín.

Ďalej je podľa USA patentového spisu č. 2 865 937 známa príprava mono- a dikarboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyselín, najmä z kyseliny olejovej, a to tak, že sa východisková surovina podrobí štiepeniu ozonolýzou, po ktorej nasleduje oxidačný rozklad. Najväčšou nevýhodou procesu tohoto typu sú obmedzené dané náklady, ktoré vyplývajú z použitia ozónu.

Ďalší proces, tiež nákladný, je opísaný vo francúzskom patentovom spise č. 2 101 729. V jednom príklade prípravy je spomenutá oxidácia kyseliny olejovej peroxidom vodíka, nasledovaná hydrolýzou pomocou kyseliny sírovej, izoláciou s použitím rozpúšťadla a ďalším oxidačným stupňom, ktorý sa uskutočňuje s použitím kyseliny perkarboxylovej v prítomnosti iónu kovu. Okrem mnohých opísaných stupňov je potrebné spomenúť vysoké náklady na použité reakčné zložky.

Všetky tieto spôsoby nie sú uspokojivé, pretože je neľahké, aby sa uskutočnili v priemyselnom merítku, ďalej sú to nízke výťažky reakcií a ekonomické dôvody.

Účelom tohoto vynálezu je mať k dispozícii taký spôsob, ktorý by umožnil predísť vyššie spomenutým nevýhodam.

Podstata vynálezu

Teraz sa našiel spôsob výroby mono- a dikarboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyselín a/alebo ich derivátov a tvorí predmet tohoto vynálezu, ktorý je charakterizovaný tým, že pozostáva z týchto stupňov:

zo stupňa, ktorý spočíva v oxidácii nenasýtenej mastnej kyseliny v podobe kyseliny a/alebo esteru pôsobením peroxidu vodíka, v prítomnosti oxidu kovu alebo kyseliny karboxylovej, prípadne použitých v kombinácii s katalyzátorom na báze ruténia,

zo stupňa, ktorý spočíva v reakcii reakčnej zmesi, rezultujúcej z predchádzajúceho stupňa, s kyselinou dusičnou v prítomnosti katalyzátora na báze vanádu, použitého prípadne v kombinácii s pomocným katalyzátorom, a nakoniec

zo stupňa izolácie mono- a dikarboxylových kyselín.

Spôsob podľa vynálezu zahrňuje prvú operáciu, a to kontrolovanú oxidáciu východiskovej suroviny, čo umožňuje limitovať spotrebu peroxidu vodíka, čo vedie k tvorbe medziproduktu, v ktorom oxidujú dvojné väzby pri vzniku epoxidového mostíka a/alebo dvoch vicinálnych hydroxylových skupín.

Stupeň štiepenia a oxidačnej hydrolýzy, uskutočnený s použitím kyseliny dusičnej, bez izolácie medziproduktu, je spojený v jeden sled, čím sa získajú žiadané mono- a dikarboxylové kyseliny.

Spôsob podľa vynálezu je výhodný najmä tým, že umožňuje získať spomenuté kyseliny s dobrou reakčnou selektivitou.

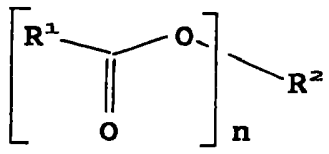
Naviac umožňuje zníženie nákladov na reakčné zložky, čo je celkom v súlade s priemyselným využitím.

Napokon iná výhoda, ktorá nie je nijako nevýznamná, je v tom, že proces sa môže uskutočňovať nielen s nenasýtenými mastnými kyselinami, napríklad s kyselinou olejovou, ale môže tiež vychádzať z nenasýtených mastných kyselín vo forme triglyceridov, čo dovoľuje priame použitie olejov alebo tukov, ktoré tieto triglyceridy obsahujú.

Spôsob podľa vynálezu teda umožňuje výhodné použitie olejov, najmä repkového a slnečnicového oleja, ktoré sú komerčne ľahko dostupné vo veľkom množstve.

Spôsob podľa vynálezu je upotrebiteľný pri akejkoľvek mastnej kyseline, ktorá obsahuje aspoň jednú dvojnú väzbu.

Túto kyselinu môže predstavovať všeobecný vzorec I



(I),

v ktorom

n je celé číslo rovné 1, 2 alebo 3,

R^1 znamená priamu alebo rozvetvenú alkenylovú alebo alkadienylovú skupinu, ktorá obsahuje 4 až 40 atómov uhlíka,

R^2 môže mať tieto významy:

keď n = 1, R^2 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu, ktorá s výhodou obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka, prípadne obsahuje jednu alebo viac hydroxylových skupín,

keď n = 2, R^2 znamená alkylénovú alebo alkenylovú skupinu, ktorá s výhodou obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka, prípadne má jednu alebo viac hydroxylových skupín, skupín,

ked n = 3, R^2 znamená alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 3 atómy uhlíka.

Použité zlúčeniny s výhodou zodpovedajú všeobecnému vzorcu I v ktorom R^1 znamená alkenylovú skupinu, so 6 až 22 atómami uhlíka a ktorá obsahuje 1 až 5 dvojných väzieb, s výhodou od 1 až do 3 dvojné väzby, a R^2 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka, a prípadne má 1 až 2 hydroxylové skupiny, keď n = 1, ďalej dietylénovú alebo propylénovú skupinu, ktorá prípadne obsahuje jednu hydroxylovú skupinu, keď n = 2, alebo 1,2,3-prpopántriylovú skupinu, keď n = 3.

Príklady nenasýtených mastných kyselín, ktoré sa môžu uviesť, sú nenasýtené mastné kyseliny, obsahujúce len jednu dvojnú väzbu, ako je kyselina myristolejová, kyselina palmitolejová, kyselina olejová, kyselina spermacetová, kyselina z tresčieho oleja, kyselina eruková, kyselina gadolejová, kyselina linderová (dodecenová), kyselina petroselová (6-oktadecenová),

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú dve dvojné väzby, ako je kyselina linolová,

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú tri dvojné väzby, ako je kyselina linolénová,

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú viac ako štyri dvojné väzby, ako je kyselina arachidónová, kyselina izanová, kyselina stearodónová a kyselina klupanodónová,

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú jednu hydroxylovú skupinu, ako kyselina ricínolejová, a ich zmesi.

Z vyššie uvedených kyselín sa s výhodou používajú tieto mastné kyseliny: kyselina palmitolejová, kyselina olejová, kyselina petroselová, kyselina eruková, kyselina linolová, kyselina linolénová a kyselina ricínolejová.

Prírodným zdrojom mastných kyselín sú oleje a tuky.

Spôsob podľa vynálezu je obzvlášť výhodný tým, že umožňuje vychádzať z prírodných olejov a tukov, čo sú estery glycerolu. Obsahujú zmesi triglyceridov mastných kyselín obvykle v zmesi s nasýtenými mastnými kyselinami.

Zdroje olejov živočíšneho pôvodu, ktoré by sa mali spomenúť, sú okrem iných, spermacetový olej, tresčí olej, veľrybí tuk, tulení tuk, olej zo sardiniek, olej zo sleďov, olej mačky škvrnitej, olej z tresčej pečene, paznechtový olej a hovädzí, bravčový, konský a baraní tuk (loj).

Príklady zdrojov rastlinných olejov, ktoré by sa mali spomenúť, sú okrem iných, repkový olej, slnečnicový olej, podzemnicový olej, olivový olej, orechový olej, kukuričný olej, sójový olej, ľanový olej, konopný olej, olej z hroznových zrniek, kaprový olej, palmový olej, bavlníkový olej, babasový olej, jojobový olej, sezamový olej a ricínový olej.

Nižšie uvedené oleje sa prednostne používajú pri spôsobe podľa vynálezu: repkový olej, slnečnicový olej, sójový olej,

ľanový olej a ricínový olej.

Tiež sa môže vychádzať z esterov zodpovedajúcich spomenutým kyselinám, najmä z metyl-, etyl- a propylesterov a ešte významnejšie je spomenúť produkty metanolýzy, obzvlášť olejov a ešte výhodnejšie repkových olejov.

V nasledujúcom opise tohoto vynálezu je termín "nenasýtená mastná kyselina" používaný všeobecne a vzťahuje sa ako na nenasýtené mastné kyseliny, a to, presne povedané, na ne buď samotné alebo v zmesi, tak aj na ich esterovú alebo triglyceridovú formu.

V súlade so spôsobom podľa vynálezu sa oxidácia nenasýteného materiálu uskutočňuje peroxidom vodíka.

Peroxid vodíka, používaný pri spôsobe podľa vynálezu, môže byť vo forme vodného roztoku.

Koncentrácia vodného roztoku peroxidu vodíka je obvykle najmenej 20 % hmot. peroxidu vodíka a s výhodou v rozmedzí od 20 až do 70 % hmot.

Množstvo použitého peroxidu vodíka je vo funkcii počtu dvojných väzieb, ktoré majú byť oxidované a ktoré sú obsiahnuté vo východiskovom materiáli. Všeobecne sa používa také množstvo, ktoré sa rovná stechiometrickému množstvu alebo jeho malý prebytok, ktorý je v rozmedzí od 0 až do 50 %, s výhodou v rozmedzí od 1 až do 20 %.

Prvý stupeň spôsobu podľa vynálezu sa môže uskutočňovať rôznymi alternatívnymi formami, ktoré sa líšia tým, čo sa používa v kombinácii s peroxidom vodíka.

Jedno uskutočnenie spôsobu podľa vynálezu spočíva v pridávaní kyseliny karboxylovej k peroxidu vodíka, čo umožňuje tvorbu perkyseliny in situ.

Kyseliny karboxylové, ktoré sú vhodné na použitie, môžu byť mono- alebo polykarboxylové kyseliny. Sú to zlúčeniny, ktoré neobsahujú dvojné väzby.

Zodpovedajú predovšetkým nasledujúcemu všeobecnému vzorcu II

$$R^3 - COOH \qquad (II),$$

v ktorom R^3 znamená uhľovodíkovú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 22 atómov vodíka, ktorá môže byť priama alebo rozvetvená, ďalej nasýtenú acyklickú alifatickú skupinu alebo monocyklickú alebo polycyklickú nasýtenú cykloalifatickú skupinu.

Spomenutá skupina R^3 môže niesť ďalšiu funkčnú skupinu COOH; môže tiež niesť aj iné substituenty, napríklad alkoxylové skupiny alebo atómy halogénu, s tou podmienkou, že nerušia pri reakcii.

R^3 znamená predovšetkým priamu alebo rozvetvenú alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 22 atómov uhlíka alebo cykloalkylovú skupinu, ktorá obsahuje 5 až 7 atómov uhlíka.

Príklady vhodných karboxylových kyselín, ktoré stoja za zmienku a ktoré sa môžu používať pri spôsobe podľa vynálezu, sú alifatické monokarboxylové kyseliny, ako je kyselina mravčia, kyselina octová, kyselina propiónová, kyselina valérová a kaprónová, alifatické dikarboxylové kyseliny, ako sú kyselina jantárová, kyselina adipová a cykloalifatické kyseliny, ako sú kyselina cyklopentánkarboxylová a kyselina cyklohexánkarboxylová.

Z vyššie uvedených karboxylových kyselín, ktoré sa výhodne používajú, stoja predovšetkým za zmienku nasýtené alifatické karboxylové kyseliny, pričom prednosť majú kyselina mravčia alebo kyselina octová.

Je tiež výhodne používať takú karboxylovú kyselinu, ktorá

sa izoluje z produktov vzniknutých v priebehu postupu podľa vynálezu a predovšetkým sa môže uviesť kyselina pelargónová, kyselina azelaová a kyselina stearová.

Nie je to odbočenie od rozsahu tohoto vynálezu, ak sa použije priamo perkyselina karboxylová, miesto toho aby sa pripravovala in situ, alebo taký prekurzor kyseliny karboxylovej, z ktorého sa pri oxidačných reakčných podmienkach vytvorí kyselina.

Množstvo použitej kyseliny karboxylovej sa môže meniť v širokom rozmedzí. Môže siahať od katalytického množstva až k množstvu stechiometrickému.

Na upresnenie, molárny pomer peroxidu vodíka ku kyseline karboxylovej sa môže meniť v rozmedzí od 10 až do 500 %, s výhodou v rozmedzí od 10 až do 40 %.

Podľa modifikovaného alternatívneho spôsobu je tiež možné podľa vynálezu uskutočniť oxidáciu nenasýtenej mastnej kyseliny s použitím peroxidu vodíka, v prítomnosti kyseliny karboxylovej a katalyzátora na báze ruténia.

Ako katalyzátor sa môže použiť akákoľvek zlúčenina ruténia.

Príklady zlúčenín, ktoré by sa mohli uviesť ako upotrebiteľné katalyzátory podľa vynálezu, sú, okrem iných, chlorid rutenitý, chlorid ruteničitý, fluorid ruteničitý, oxid rutenatý, oxid ruteničitý, amoniakalizovaný ruténiumoxychlorid $Ru_2(OH_2)Cl_4.7NH_3.5H_2O$ a ruténiumacetát.

Výhodnu voľbu katalyzátora na báze ruténia predstavuje chlorid rutenitý.

Používané množstvo katalyzátora na báze ruténia, vyjadrené ako hmotnostný pomer peroxidu vodíka ku katalyzátoru, sa môže pohybovať vo výhodnom rozmedzí od 1 až

do 35 %, s výhodou v rozmedzí od 3 až do 10 %.

Ďalší alternatívny spôsob uskutočnenia prvého stupňa kontrolovanej oxidácie, ktorý je zahrnutý v spôsobe podľa vynálezu, spočíva v uskutočnení oxidácie nenasýtenej mastnej kyseliny peroxidom vodíka v prítomnosti kovu skupiny VIa Periodickej sústavy prvkov ako katalyzátora.

Pokiaľ sa týka definície prvkov, nižšie je odkaz na Periodickú sústavu prvkov, ktorá bola publikovaná v časopise Bulletin de la Société Chimique de France, č. 1 (1966).

S výhodou sa používa katalyzátor na báze wolfrámu a/alebo molybdénu.

Katalyzátor sa s výhodou volí zo skupiny obsahujúcej kyselinu wolfrámovú, kyselina fosfowolfrámovú, kyselinu molybdénovú a kyselinu fosfomolybdénovú.

Katalyzátor je teda s výhodou v podobe kyseliny. Je možné vychádzať buď priamo z vyššie uvedených zlúčenín alebo ich pripravovať in situ z ich oxidov alebo solí.

Príklady katalyzátorov na báze molybdénu, ktoré by sa mali spomenúť, sú najmä:

halogenidy molybdénu, napríklad fluorid molybdénový, chlorid molybdénitý, chlorid molybdeničitý alebo molybdeničný a bromid molybdenatý, bromid molybdenitý alebo molybdeničitý,

hydroxidy molybdénu $Mo(OH)_3$, $MoO(OH)_3$ alebo $Mo_2O_3.3H_2O$,

oxidy molybdénu, napríklad molybdéndioxid, -trioxid, -pentaoxid alebo -seskvioxid,

oxyhalogenidy molybdénu, napríklad molybdénoxydifluorid alebo -oxytetrafluorid, molybdénoxychlorid, oxytrichlorid, -oxytetrachlorid, oxypentachlorid, oxychlorid kyseliny

molybdénovej a molybdénoxydibromid,

molybdén-metafosfát,
fosfomolybdénan amonný,
molybdénan amonný.

Pokiaľ sa týka katalyzátora na báze wolfrámu, je možné vychádzať predovšetkým zo zlúčenín, ako sú:

halogenidy wolfrámu, napríklad fluorid wolfrámový, chlorid wolfrámnatý, chlorid wolfrámičitý, chlorid wolfrámičný alebo wolfrámový, bromid wolfrámnatý, bromid wolfrámičný alebo wolfrámový,

oxidy wolfrámu, ako je wolfrámdioxid, -trioxid, pentaoxid alebo -seskvioxid,

oxyhalogenidy wolfrámu, napríklad wolfrámoxytetrafluorid, wolframoxydichlorid a -oxytetrachlorid a wolframoxydibromid a -oxytetrabromid,

wolfrám-metafosfát,
wolfráman amonný,
fosfowolfráman amonný.

Množstvo katalyzátora na báze wolfrámu a/alebo molybdénu, vyjadrené ako hmotnostný pomer peroxidu vodíka ku katalyzátoru, sa môže pohybovať vo výhodnom rozmedzí od 1 až do 35 %, najlepšie v rozmedzí od 3 až do 10 %.

Katalyzátory vo forme kyseliny vzniknú vtedy, ak sa vychádza z vyššie uvedených zlúčenín a pridá sa k ním malé množstvo silnej kyseliny.

Pojem silná kyselina sa v tomto vynáleze vzťahuje na kyselinu, ktorá má vo vode hodnotu pKa nižšiu ako -0,1 a s výhodou nižšiu ako -1,0.

Hodnota pKA je definovaná ako disociačná konštanta iónov dvojice kyselina/zásada, ak sa použije voda ako rozpúšťadlo.

Tu je vhodné sa zmieniť obzvlášť o oxykyselinách, či obsahujú halogén alebo nie, ako je kyselina dusičná, kyselina sírová, kyselina pyrosírová, kyselina fosforečná, kyselina chloristá, kyseliny halogénsulfónové, ako je kyselina fluórsulfónová, kyselina chlórsulfónová alebo kyselina trifluórmetánsulfónová, kyselina metánsulfónová, kyselina etánsulfónová, kyselina etándisulfónová, kyselina benzénsulfónová, kyseliny benzéndisulfónové, kyseliny toluénsulfónové, kyseliny naftalénsulfónové a kyseliny naftaléndisulfónové.

Z uvedených kyselín sa predovšetkým volí kyselina dusičná, kyselina sírová a kyselina fosforečná.

Množstvo použitej silnej kyseliny, vyjadrené ako hmotnostný pomer silnej kyseliny k peroxidu vodíka, sa môže pohybovať vo výhodnom rozmedzí od 1 až do 50 %, najlepšie v rozmedzí od 5 až do 20 %.

Prvý oxidačný stupeň sa uskutočňuje pri teplote vo výhodnom rozmedzí od 30 °C až do 100 °C, najlepšie v rozmedzí od 60 °C až do 100 °C.

Spôsob podľa vynálezu sa obvykle uskutočňuje pri atmosferickom tlaku, ale môže sa tiež realizovať pri tlaku, ktorý je vyšší ako nižší ako tlak atmosferický.

Z praktického hľadiska sa spôsob podľa vynálezu ľahko uskutoční. Jednotlivé reakčné zložky sa dávkujú. Neexistuje poradie, v ktorom by sa mali pridávať, dáva sa prednosť len tomu, aby sa peroxid vodíka pridával postupne, kontinuálne alebo v dávkach k reakčnej zmesi, ktorá obsahuje východiskový materiál, kyselinu karboxylovú a katalyzátor, pokiaľ je to potrebné.

Po ukončení reakcie sa získa medziprodukt, v ktorom

dvojné väzby oxidujú za vzniku epoxidového mostíka a/alebo dvoch vicinálnych hydroxylových skupín.

Pri spôsobe podľa vynálezu sa medziprodukt neizoluje a nasledujúci stupeň štiepenia a oxidačnej hydrolýzy s použitím kyseliny dusičnej sa uskutočňuje v jedňom slede.

Vodný roztok kyseliny dusičnej sa používa v koncentrácii, ktorá sa môže meniť v rozmedí od 30 až do 100 %. Dáva sa ovšem prednosť koncentracii v rozmedzí od 40 až do 60 %.

Kyselina dusičná sa používa vo veľkom prebytku. Množstvo kyseliny dusičnej predstavuje dvoj- až päťdesiatnásobok hmotnosti východiskového materiálu a obzvlášť štvor- až desaťnásobok.

Je výhodne mať k dispozícii vyvíjač NO^+ na zahájenie nitrátovej oxidácie. Takto sa môže začať s oxidom dusičitým NO_2, oxidom dusitým N_2O_3, peroxidom dusíka N_2O_4 alebo oxidom dusnatým. V prípade, že uvedené činidlo je pri reakčných podmienkach plynné, fúka sa do reakčnej zmesi.

Taktiež sa môže používať kyselina dusitá, nitrosylsíran alebo kyselina nitrosylsírová alebo soľ kyseliny dusitej, s výhodou soľ s alkalickým kovom a najvýhodnejšie sodná soľ.

Množstvo tohoto činidla sa môže meniť v širokých medziach. Je výhodné v rozmedzí od 0 až do 5 %, vzťahuje sa na hmotnosť kyseliny dusičnej a prednostne v rozmedzí od 0 až do 1 %.

Ako je spomenuté vyššie, kyselina dusičná sa používa v prítomnosti katalyzátora na báze vanádu.

Ako katalyzátor sa môže použiť ktorákoľvek zlúčenina menovaná nižšie:

halogenidy vanádu, ako je fluorid vanaditý, fluorid vanadičitý alebo vanadičný, chlorid vanadnatý, chlorid vanaditý či

vanadičitý alebo bromid vanaditý,

oxidy vanádu, napríklad vanádiumoxid, -dioxid, seskvioxid alebo -pentoxid,

oxyhalogenidy vanádu, najmä vanádoxydifluorid alebo -trifluorid, oxymonochlorid, -di- alebo -trichlorid a vanádoxymonobromid, -di- alebo tribromid,

vanádiumsulfát,
vanadylsulfát,
vanadičnany alkalických kovov alebo amonné, v orto-, meta- alebo pyroforme,
vanadyl-acetylacetonát.

Tento zoznam nepredstavuje žiadne obmedzenie a je teda možné používať i podvojné soli, ktoré obsahujú vanád.

S výhodou sa ako katalyzátory volia z vyššie uvedených zlúčenín amóniumvanadaty.

Množstvo použitého katalyzátora na báze vanádu, vyjadrené ako hmotnostný pomer katalyzátora v podobe HVO_3 ku kyseline dusičnej, je s výhodou v rozmedzí od 0,001 až do1 %, s výhodou v rozmedzí od 0,02 až do 5 %.

Ako je uvedené vyššie, pomocný kovový katalyzátor, ktorého úlohou je zvýšenie reakčnej rýchlosti, sa môže pridať v priebehu stupňa nitračnej oxidácie, uskutočnenej v prítomnosti katalyzátora na báze vanádu.

Je možné použiť pomocný katalyzátor na báze kovu zo skupiny VIIa a VIII Periodickej sústavy prvkov a prednostne sa môžu menovať katalyzátory na báze mangánu, železa, niklu, ruténia a kobaltu.

Príklady zlúčenín, ktoré sú vhodné na použitie ako pomocné katalyzátory a stoja za zmienku, sú okrem iných,

oxidy, hydroxidy, dusičnany, halogenidy, oxyhalogenidy, fosforečnany, pyrofosforečnany, uhličitany, karboxyláty a alkoholáty rôznych vyššie uvedených kovov.

Výhodné sú tieto soli:

dusičnan železnatý, dusičnan železitý, dusičnan nikelnatý, dusičnan kobaltnatý, dusičnan kobaltitý, octan kobaltnatý, uhličitan manganatý a chlorid rutenitý.

Množstvo pomocného katalyzátora, vyjadrené ako hmotnostný pomer pomocného katalyzátora ku kyseline dusičnej, je s výhodou v rozmedzí od 0,001 až do 1 %, s výhodou v rozmedzí od 0,02 až do 0,5 %.

Preferovaný spôsob podľa vynálezu spočíva v uskutočnení stupňa nitračnej oxidácie v prítomnosti kyslíka alebo plynu, ktorý ju obsahuje.

Takto je teda možné v priebehu reakcie regenerovať kyselinu dusičnú z kyseliny dusitej.

Menovaným plynom môže byť čistý kyslík alebo plyn, ktorý ju obsahuje, s výhodou vzduch. Ak sa používa čistý kyslík, môže sa fúkať do reakčnej zmesi napríklad rýchlosťou od 0,1 až do 50 litrov/h.

Množstvo kyslíka, ktoré sa má použiť, nie je kritické, za predpokladu, že je také, aby ani uvádzaný plyn ani možná plynná fáza, ktorá by sa mohla objaviť v reakčnom priestore, nebola v oblasti výbušných zlúčenín, pokiaľ sa berú do úvahy ďalšie zvolené reakčné parametre a podmienky. Množstvo kyslíka môže byť v prebytku alebo môže byť menšie vo vzťahu ku stechiometrii reakcie, s prihliadnutím k východiskovému materiálu, ktorý má byť oxidovaný.

Toto množstvo je všeobecne dané ako funkcia dvojných väzieb, ktoré majú byť oxidované. Tvorí jedno- až dvojnásobok

stechiometrického množstva, ak východiskovým materiálom je nenasýtená mastná kyselina a päť- až osemnásobok stechiometrického množstva, ak východisková surovina je olej alebo tuk.

Tlak kyslíka alebo reakčného vzduchu sa mení v rozmedzí od 100 až do 1000 kPa.

Spôsob podľa vynálezu sa môže uskutočňovať pri atmosferickom tlaku.

V druhom stupni sa volí reakčná teplota s výhodou v rozmedzí od 40 °C až do 100 °C a ešte výhodnejšie v rozmedzí od 60 °C až do 90 °C.

Ako je už spomenuté vyššie, reakcia sa s výhodou uskutočňuje pri atmosferickom tlaku.

Vynález je v praxi možné ľahko uskutočniť.

Pri výhodnej alternatíve sa katalyzátor a prípadne aj pomocný katalyzátor pridáva do roztoku kyseliny dusičnej a ten sa potom spojí s reakčnou zmesou, ktorá sa získala v predchádzajúcom stupni.

Touto zmesou sa potom nechá prebublávať prúd plynu, ktorý obsahuje kyslík.

Pri ukončení reakcie utvorí reakčná zmes dve fázy. Vodná fáza obsahuje kyselinu dusičnú, rôzne katalyzátory, pomocné katalyzátory a kyseliny karboxylové, sú to prevažne nasýtené kyseliny dikarboxylové.

Organická fáza obsahuje v podstate nasýtené monokarboxylové mastné kyseliny, ktoré vznikli pri reakcii a pravdepodobne aj tie, ktoré boli prítomné na začiatku a tiež nenasýtené mastné kyseliny, ktoré nezreagovali.

Je nutné poznamenať, že spôsob podľa vynálezu je výhodný tým, že sa nedegradujú nasýtené mastné kyseliny, ktoré sú obsiahnuté vo východiskovom materiále, najmä v prípade olejov a tukov.

Rozdelenie vodnej a organickej fázy sa uskutoční sedimentáciou za tepla.

Jedna alebo viac pracích operácií organickej fázy sa výhodne uskutočňujú s vodou, aby sa izolovali nasýtené dikarboxylové mastné kyseliny, ktoré zostali v organickej fáze. Premývacie vody sa spoja s vodnou fázou, získanou pri delení organickej a vodnej fázy.

Vodná fáza, ktorá obsahuje nasýtené dikarboxylové mastné kyseliny, sa ochladí znížením teploty na teplotu miestnosti.

Spomenuté kyseliny karboxylové vykryštalizujú a izolujú sa pomocou konvenčných techník delenia pevných látok od kvapalín, prednostne filtráciou.

Po oddelení môže prípadne nasledovať jedno alebo viac premytí vodou.

V ďalšom sa organická fáza spracováva tak, aby sa odstránilo organické rozpúšťadlo destiláciou.

Kyseliny monokarboxylové sa izolujú z organickej fázy obvyklými technikami delenia kvapalín, prednostne destiláciou.

Vodná fáza, ktorá obsahuje kyselinu dusičnú, katalyzátory a pomocné katalyzátory, môže byť s výhodou recyklovaná po odparení prebytku vody tak, aby sa získala potrebná koncentrácia kyseliny dusičnej.

Spôsob podľa vynálezu sa dokonale hodí na výrobu kyseliny pelargónovej a kyseliny azelaovej, ktoré vznikajú z kyseliny olejovej a z repkového a slnečnicového oleja.

Príklady praktickej realizácie vynálezu sú uvedené nižšie.

Nasledujúce príklady uskutočnenia ilustrujú spôsob podľa vynálezu, bez toho aby ho obmedzovali.

Výťažky, ktoré sa uvádzajú v príkladoch uskutočnenia, zodpovedajú tejto definícii:

selektivita pre kyselinu azelaovú: CY

$$CY = \frac{\text{počet vzniknutých mólov kyseliny azelaovej}}{\text{počet vzniknutých mólov kyseliny azealovej, kyseliny suberovej a pimelovej}}$$

selektivita pre kyselinu pelargónovú: CY

$$CY = \frac{\text{počet vzniknutých mólov kyseliny pelargónovej}}{\text{počet vzniknutých mólov kyseliny pelargónovej, kyseliny kaprylovej a heptánovej}}$$

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie slnečnicového oleja s "kyselinou olejovou" uskutočňuje v prítomnosti kyseliny mravčej a sírovej. 828 mg uvedeného slnečnicového oleja sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom. Zloženie mastných kyselín v použitom slnečnicovom oleji je toto:

kyselina palmitová	4,6 %
kyselina stearová	4,8 %
kyselina olejová	77,8 %
kyselina linolová	12,8 %

Pridá sa 413 mg vodného roztoku peroxidu vodíka s koncen-

tráciou 30 %, t.j. 3,64 mmol, 5 g kyseliny mravčej a 250 mg 96% kyseliny sírovej. Reakčná zmes sa udržuje na teplote 45 °C počas 2 hodín a potom na teplote 80 °C počas 4 hodín.

Reakčná zmes na báze kyseliny dusičnej, pripravená z 13,2 ml vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 49 %, 106 mg amónium-metavanadátu a 50 mg dusitanu sodného, sa potom pomaly pridá k vyššie uvedenej reakčnej zmesi. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 75 °C počas 6 hodín. Po ukončení reakcie sa reakčná zmes ochladí. Hodnota pH sa potom upraví na 2,4 prídavkom vodného roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom zriedi na objem 500 ml a analyzuje kapilárnou elektroforézou.

Získajú sa tieto výsledky:

kyselina pelargónová	236 mg
kyselina kaprylová	42 mg
kyselina heptánová	11 mg
kyselina azelaová	117 mg
kyselina suberová	13 mg
kyselina pimelová	12 mg

Selektivita pre kyselinu azelaovú je 82 %.
Selektivita pre kyselinu pelargónovú je 82 %.

Príklad 2

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie repkového oleja s "kyselinou olejovou" uskutočňuje v prítomnosti kyseliny mravčej a sírovej. 830 mg uvedeného repkového oleja sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom. Zloženie mastných kyselín v tomto repkovom oleji je toto:

kyselina palmitová	3,2 %
kyselina stearová	2,0 %
kyselina olejová	86,8 %
kyselina linolová	2,3 %
kyselina linolénová	4,2 %

kyselina gadolejová 1,5 %

Pridá sa 430 mg vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 %, t.j. 3,79 mmol, 5 g kyseliny mravčej a 250 mg 96% kyseliny sírovej. Reakčná zmes sa udržuje na teplote 45 °C počas 2 hodín a potom na teplote 80 °C počas 4 hodín.

Reakčná zmes na báze kyseliny dusičnej, pripravená z 13,2 ml vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 49 %, 106 mg amónium-metavanadátu a 50 mg dusitanu sodného, sa potom pomaly pridá k vyššie uvedenej reakčnej zmesi. Táto reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 75 °C počas 6 hodín a potom na teplote 90 °C počas 2 hodín. Po ukončení reakcie sa reakčná zmes ochladí. Hodnota pH sa potom upraví na 2,4 prídavkom vodného roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom zriedi na objem 500 ml a analyzuje kapilárnou elektroforézou.

Získajú sa tieto výsledky:

kyselina pelargónová	244 mg
kyselina kaprylová	45 mg
kyselina heptánová	13 mg
kyselina azelaová	212 mg
kyselina suberová	24 mg
kyselina pimelová	18 mg

Selektivita pre kyselinu azelaovú je 82 %.
Selektivita pre kyselinu pelargónovú je 79 %.

Príklad 3

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie kyseliny olejovej uskutočňuje v prítomnosti kyseliny mravčej. 867 mg kyseliny olejovej (3,07 mmol) a 5 g kyseliny mravčej sa umiestni do trojhrdlej guľatej banky vybavenej mechanickým miešadlom, teplomerom a spätným chladičom. Pridá sa 797 mg vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 % (7 mmol) a reakčná zmes sa zohrieva na teplotu 40 °C počas 2 hodín.

Potom sa k reakčnej zmesi ihneď pridá zmes, ktorá obsahuje 39 g vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 49 %, 222 mg amónium-metavanadátu a 100 mg dusitanu sodného. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 60 °C počas 6 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí, neutralizuje na pH = =2,3 vodným roztokom hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %, zriedi sa na objem 1 liter a analyzuje kapilárnou elektroforézou.

Získajú sa tieto výsledky:

kyselina pelargónová	247 mg
kyselina kaprylová	15 mg
kyselina heptánová	11 mg
kyselina azelaová	284 mg
kyselina suberová	24 mg
kyselina pimelová	4 mg

Selektivita pre kyselinu pelargónovú je 90 %.
Selektivita pre kyselinu azelaovú je 90 %.

Príklad 4

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie kyseliny erukovej uskutočňuje v prítomnosti kyseliny mravčej. Zmes 1,21 g kyseliny erukovej (3,57 mmol), 0,36 g kyseliny mravčej a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 % (7,05 mmol) sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom; potom sa reakčná zmes zohrieva na teplotu 80 °C počas 7 hodín.

Potom sa k reakčnej zmesi ihneď pridá zmes 13,4 g vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amónium-metavanadatu. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 61 °C počas 5 hodín a 30 min. Reakčná zmes sa potom ochladí a neuralizuje na pH = 2,3 pomocou vodného roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom esterifikuje a analyzuje plynovou chromatografiou.

Získajú sa tieto výsledky:

dimetylbrassylát	465 mg
dimetyldodekandikarboxylát	109 mg
dimetylsuberát	1 mg
metylpelargonát	291 mg
metylkaprylát	52 mg
metylheptanoát	2 mg

Selektivita pre kyselinu brassylovú je 80 %.
Selektivita pre kyselinu pelargónovú je 83 %.

Príklad 5

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie uskutočňuje v prítomnosti kyseliny mravčej. Zmes 0,99 g kyseliny erukovej (3,51 mmol), 0,37 g kyseliny mravčej a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 % (7,05 mmol) sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom; potom sa reakčná zmes zohrieva na teplotu 80 °C počas 7 hodín.

Potom sa k reakčnej zmesi ihneď pridá zmes 13,4 g vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amónium-metavanadátu. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 61 °C počas 5 hodín a 30 min. Reakčná zmes sa potom ochladí a neuralizuje na pH = 2,3 pomocou vodného roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom esterifikuje a analyzuje plynovou chromatografiou.

Získajú sa tieto výsledky:

dimetyladipát	287 mg
dimetylglutarát	40 mg
metyllaurát	400 mg
metylundekanoát	65 mg
metyldekanoát	4 mg

Selektivita pre kyselinu adipovú je 80 %.
Selektivita pre kyselinu laurovú 78 %.

Príklad 6

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie metyloleátu uskutočňuje v prítomnosti kyseliny mravčej. Zmes 1,049 g metyloleátu (3,54 mmol), 0,36 g kyseliny mravčej a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 % (7,05 mmol) sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom; reakčná zmes sa potom zohrieva na teplotu 80 °C počas 7 hodín.

Zmes 13,4 g vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amómnium--metavanadátu sa pridá ihneď k reakčnej zmesi. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 61 °C počas 5 hodín a 30 min. Reakčná zmes sa potom ochladí a neuralizuje na pH = 2,3 pomocou vodného roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom esterifikuje a analyzuje plynovou chromatografiou.

Získajú sa tieto výsledky:

dimetylazelát	495 mg
dimetylsuberát	51 mg
dimetylpimelát	4 mg
metylpelargonát	384 mg
metylkaprylát	39 mg
metylheptanoát	5 mg

Selektivita pre kyselinu azelaovú je 89 %.
Selektivita pre kyselinu pelargónovú 89 %.

Príklad 7

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie kyseliny olejovej uskutočňuje len v prítomnosti peroxidu vodíka. Zmes 1,01 g kyseliny olejovej (3,59 mmol) a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 % (7,05 mmol) sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom;

reakčná zmes sa potom zohrieva na teplotu 80 °C počas 7 hodín.

Zmes 13,4 g vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amónium-metavanadatu sa potom ihneď pridá k reakčnej zmesi. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 61 °C počas 5 hodín. Potom sa reakčná zmes ochladí a neuralizuje na pH = 2,3 pomocou vodného roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom esterifikuje a analyzuje plynovou chromatografiou.

Získajú sa tieto výsledky:

dimetylazelát	76 mg
dimetylsuberát	45 mg
dimetylpimelát	8 mg
dimetyladipát	24 mg
metylpelargonát	119 mg
metylkaprylát	41 mg
metylheptanoát	6 mg

Selektivita pre kyselinu azelaovú je 50 %.
Selektivita pre kyselinu pelargónovú 68 %.

Príklad 8

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie kyseliny olejovej uskutočňuje v prítomnosti kyseliny sírovej. Zmes 1,01 g kyseliny olejovej (3,59 mmol) a 0,12 g kyseliny sírovej s koncentráciou 98 % a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 % (7,05 mmol) sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom; reakčná zmes sa potom zohrieva na teplotu 80 °C počas 7 hodín.

Zmes 13,4 g vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 113 mg amónium-metavanadatu sa potom ihneď pridá k reakčnej zmesi. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 61 °C počas 5 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a neuralizuje na pH = 2,3 pomocou vodného

roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom esterifikuje a analyzuje plynovou chromatografiou.

Získajú sa tieto výsledky:

dimetylazelát	316 mg
dimetylsuberát	136 mg
dimetylpimelát	13 mg
dimetyladipát	6 mg
metylpelargonát	238 mg
metylkaprylát	91 mg
metylheptanoát	7 mg

Selektivita pre kyselinu azelaovú je 71 %.
Selektivita pre kyselinu pelargónovú 60 %.

Príklad 9

V tomto príklade sa oxidatívne štiepenie kyseliny olejovej uskutočňuje v prítomnosti kyseliny wolfrámovej. Zmes 1,0 g kyseliny olejovej (3,54 mmol) a 0,206 g kyseliny wolfrámovej a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 30 % (7,05 mmol) sa umiestni do reaktora vybaveného miešaním, chladičom a teplomerom; reakčná zmes sa potom zohrieva na teplotu 80 °C počas 5 hodín.

Potom sa k reakčnej zmesi ihneď pridá zmes 13,4 g vodného roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amónium-vanadátu. Reakčná zmes sa potom udržuje na teplote 61 °C počas 6 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a neuralizuje na pH = 2,3 vodným roztokom hydroxidu sodného s koncentráciou 36 %. Reakčná zmes sa potom esterifikuje a analyzuje plynovou chromatografiou.

Získajú sa tieto výsledky:

dimetylazelát	544 mg
dimetylsuberát	82 mg
dimetylpimelát	8 mg

dimetyladipát	5 mg
metylpelargonát	416 mg
metylkaprylát	58 mg
metylheptanoát	4 mg

Selektivita pre kyselinu azelaovú je 84 %.
Selektivita pre kyselinu pelargónovú 86 %.

Priemyselná využiteľnosť

Spôsob podľa vynálezu je vhodný pre priemyselnú výrobu vyšších mastných mono- a dikarboxylových kyselín oxidatívnym štiepením rastlinných aj živočíšnych tukov a olejov, v prítomnosti katalyzátora na báze ruténia, molybdénu alebo vanádu, prípadne s prídavkom pomocného katalyzátora na báze kovu skupiny VIIa a VIII Periodickej sústavy prvkov.

PV 1146-95

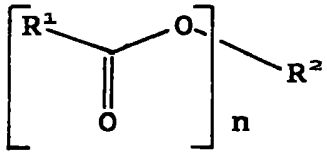
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby mono- a dikarboxylových kyselín z nenasýtených mastných kyslín a/alebo ich derivátov, v y z n a č e n ý t ý m, že pozostáva z týchto stupňov:

zo stupňa, ktorý spočíva v oxidácii nenasýtenej mastnej kyseliny v podobe kyseliny a/alebo, esteru pôsobením peroxidu vodíka, v prítomnosti oxidu kovu alebo kyseliny karboxylovej, prípadne použitých v kombinácii s katalyzátorom na báze ruténia,
zo stupňa, ktorý spočíva v reakcii reakčnej zmesi, rezultujúcej z predchádzajúceho stupňa, s kyselinou dusičnou v prítomnosti katalyzátora na báze vanádu, použitého prípadne v kombinácii s pomocným katalyzátorom, a nakoniec
zo stupňa izolácie mono- a dikarboxylových kyselín.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č e n ý t ý m, že východiskový materiál obsahuje aspoň jednu mastnú kyselinu, ktorá má aspoň jednu dvojnú väzbu.

3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č e n ý t ý m, že nenasýtená mastná kyselina zodpovedá všeobecnému vzorcu I



(I),

v ktorom

n je celé číslo rovné 1, 2 alebo 3,
R^1 znamená priamu alebo rozvetvenú alkenylovú alebo alka-

dienylovú skupinu, ktorá obsahuje od 4 až do 40 atómov uhlíka,

R^2 môže mať tieto významy:

keď n = 1, R^2 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu, ktorá s výhodou obsahuje od 1 až do 6 atómov uhlíka, prípadne obsahuje jednu alebo viac hydroxylových skupín,

keď n = 2, R^2 znamená alkylénovú alebo alkenylovú skupinu, ktorá s výhodou obsahuje od 1 až do 6 atómov uhlíka, prípadne má jednu alebo viac hydroxylových skupín,

ked n = 3, R^2 znamená alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 3 atómy uhlíka.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č e n ý t ý m, že nenasýtená mastná kyselina zodpovedá všeobecnému vzorcu I, v ktorom R^1 znamená alkenylovú skupinu, so 6 až 22 atómami uhlíka, ktorá obsahuje 1 až 5 dvojných väzieb, s výhodou 1 až 3 dvojné väzby, a R^2 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka, prípadne obsahuje 1 až 2 hydroxylové skupiny, keď n = 1, ďalej dietylénovú alebo propylénovú skupinu, ktorá prípadne obsahuje jednu hydroxylovú skupinu, keď n = 2, alebo 1,2,3-propántriylovú skupinu, keď n = 3.

5. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 4, v y z n a č e n ý t ý m, že východiskový materiál je vybraný zo skupiny, ktorá obsahuje:

nenasýtené mastné kyseliny, obsahujúce len jednu dvojnú väzbu, ako je kyselina myristolejová, kyselina palmitolejová, kyselina olejová, kyselina spermacetová, kyselina z tresčieho oleja, kyselina eruková, kyselina linderová (dodecenová), kyselina petroselová (6- oktadecenová), kyselina gadolejová,

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú dve dvojné väzby,

ako je kyselina linolová,

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú tri dvojné väzby, ako je kyselina linolénová,

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú viac ako štyri dvojné väzby, ako je kyselina arachidónová, kyselina izanová, kyselina stearodónová a kyselina klupanodónová,

nenasýtené mastné kyseliny, ktoré majú jednu hydroxylovú skupinu, ako kyselina ricínolejová,

a ich zmesi;

oleje a tuky živočíšneho pôvodu, s výhodou spermacetový olej, tresčí olej, veľrybí tuk, tulení tuk, olej zo sardiniek, olej zo sleďov, olej mačky škvrnitej a olej z tresčej pečene, paznechtový olej a hovädzí, bravčový, konský a baraní tuk či loj,

oleje rastlinného pôvodu, s výhodou repkový olej, slnečnicový olej, podzemnicový olej, olivový olej, orechový olej, kukuričný olej, sójový olej, ľanový olej, konopný olej, olej z hroznových zrniek, olej z kopry, palmový olej, bavlníkový olej, babasový olej, jojobový olej, sezamový olej a ricínový olej;

estery, ktoré zodpovedajú vyššie uvedeným mastným kyselinám, najmä metyl-, etyl- a propylestery a obzvlášť produkty metanolýzy, predovšetkým olejov a ešte výhodnejšie repkových olejov.

6. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 5, v y z n a č e n ý t ý m, že sa ako východiskový materiál používa kyselina palmitolejová, kyselina olejová, kyselina petroselová, kyselina eruková, kyselina linolová, kyselina linolénová a kyselina ricínolejová, repkový olej, slnečnicový olej, sójový olej, ľanový olej, ricínový olej, s výhodou kyselina olejová, repkový olej, slnečnicový olej a sójový olej.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 6, v y z n a č e n ý t ý m, že množstvo používaného peroxidu vodíka sa rovná stechiometrickému množstvu alebo miernemu prebytku, ktorý je v

rozmedzí od 0 až do 50 %, s výhodou v rozmedzí od 1 až do 20 %.

8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 7, v y z n a č e n ý t ý m, že peroxid vodíka sa používa v kombinácii s kyselinou karboxylovou.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č e n ý t ý m, že kyselina karboxylová zodpovedá všeobecnému vzorcu II

$$R^3 - COOH \qquad (II),$$

v ktorom R^3 znamená uhľovodíkovú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 22 atómov uhlíka, ktorou môže byť priama alebo rozvetvená skupina, nasýtená acyklická alifatická skupina alebo monocyklická alebo polycyklická nasýtená cykloalifatická skupina.

10. Spôsob podľa niektorého z nárokov 8 a 9, v y z n a č e n ý t ý m, že kyselinou karboxylovou je nasýtená alifatická kyselina karboxylová, s výhodou kyselina mravčia alebo kyselina octová, alebo kyselina, ktorá vznikla v priebehu reakcie, s výhodou kyselina pelargónová, kyselina azelaová a kyselina stearová.

11. Spôsob podľa niektorého z nárokov 8 až 10, v y z n a č e n ý t ý m, že množstvo kyseliny karboxylovej, ktorá sa používa, je také, aby sa molárny pomer peroxidu vodíka ku kyseline karboxylovej pohyboval v rozmedzí od 10 až do 500 %, s výhodou v rozmedzí od 10 až do 40 %.

12. Spôsob podľa niektorého z nárokov 8 až 11, v y z n a č e n ý t ý m, že sa pridáva katalyzátor na báze ruténia.

13. Spôsob podľa niektorého z nárokov 8 až 12, v y z n a č e n ý t ý m, že katalyzátor na báze ruténia je vybraný zo skupiny, ktorá obsahuje chlorid rutenitý, chlorid ruteničitý, fluorid ruteničný, oxid rutenatý, oxid ruteničitý, amoniakalizovaný ruténiumoxychlorid $Ru_2(OH)_2Cl_4.7\ NH_3.5\ H_2O$ a ruténiumacetát.

14. Spôsob podľa niektorého z nárokov 12 a 13, v y z n a č e n ý t ý m, že množstvo katalyzátora na báze ruténia, vyjadrené ako hmotnostný pomer peroxidu vodíka ku katalyzátoru, sa pohybuje v rozmedzí od 1 až do 35 %, s výhodou v rozmedzí od 3 do 10 %.

15. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 7, v y z n a č e n ý t ý m, že sa peroxid vodíka používa v kombinácii s katalyzátorom na báze kovu zo skupiny VIa Periodickej sústavy prvkov, s výhodou s katalyzátorom na báze wolfrámu a/alebo molybdénu.

16. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 7 a 15, v y z n a č e n ý t ý m, že katalyzátor je s výhodou vybraný zo skupiny obsahujúcej kyselinu wolfrámovú, kyselinu fosfowolfrámovú, kyselinu molybdénovú, kyselinu fosfomolybdénovú alebo ich prekurzory.

17. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 7, 15 a 16, v y z n a č e n ý t ý m, že množstvo používaného katalyzátora na báze wolfrámu a/alebo molybdénu, vyjadrené ako hmotnostný pomer peroxidu vodíka ku katalyzátoru, sa pohybuje v rozmedzí od 1 až do 35 %, s výhodou v rozmedzí od 3 až do 10 %.

18. Spôsob podľa niektorého z nárokov 16 alebo 17, v y z n a č e n ý t ý m, že sa pridáva silná kyselina, s výhodou

kyselina dusičná, kyselina sírová alebo kyselina fosforečná.

19. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 18, v y z n a č e n ý t ý m, že sa teplota v prvom oxidačnom stupni pohybuje v rozmedzí od 30 až do 100 °C, s výhodou v rozmedzí od 60 až do 100 °C.

20. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 19, v y z n a č e n ý t ý m, že množstvo kyseliny dusičnej, používanej v druhom stupni, predstavuje dvoj- až päťdesiatnásobok hmotnosti východiskového mateiálu a obzvlášť štvor- až desaťnásobok.

21. Spôsob podľa nároku 20, v y z n a č e n ý t ý m, že sa pridáva zdroj NO^+, vybraný zo skupiny obsahujúcej oxid dusičitý NO_2, oxid dusitý N_2O_3, peroxid dusíka N_2O_4, oxid dusnatý, kyselinu dusitú, nitrozylsíran alebo kyselinu nitrozylsírovú, soľ kyseliny dusitej, s výhodou soľ s alkalickým kovom a najvýhodnejšie sodnú soľ.

22. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 alebo 21, v y z n a č e n ý t ý m, že katalyzátor na báze vanádu je vybraný zo skupiny, ktorá obsahuje:

halogenidy vanádu, ako je fluorid vanaditý, fluorid vanadičitý alebo fluorid vanadičný, chlorid vanadnatý, chlorid vanaditý alebo chlorid vanadičitý alebo bromid vanaditý,

oxidy vanádu, ako je oxid vanadnatý, oxid vanadičitý, oxid vanaditý alebo oxid vanadičný,

oxyhalogenidy vanádu, najmä oxydifluorid vanadičitý alebo oxytrifluorid vanadičný, oxychlorid vanaditý, oxychlorid a vanadičitý alebo oxychlorid vanadičný a oxybromid vanadičitý alebo oxybromid vanadičný,

vanádiumsulfát,

vanadylsulfát,

vanadičnany alkalických kovov alebo amonné, v orto-, meta- alebo pyroforme,
vanadyl-acetylacetonát.

23. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 až 22, v y z n a č e n ý t ý m, že množstvo používaného katalyzátora na báze vanádu, vyjadrené ako hmotnostný pomer katalyzátora, definovaného ako kyselina vanadičná HVO_3, ku kyseline dusičnej, sa s výhodou pohybuje v rozmedzí od 0,001 až do 1 %, s výhodou v rozmedzí pd 0,02 až do 0,5%.

24. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 až 23, v y z n a č e n ý t ý m, že sa pridáva pomocný katalyzátor na báze kovu zo skupiny VIIa a VIII Periodickej sústavy prvkov, s výhodou pomocný katalyzátor na báze mangánu, železa, niklu, ruténia a/alebo kobaltu.

25. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 až 24, v y z n a č e n ý t ý m, že sa stupeň oxidácie kyselinou dusičnou uskutočňuje v prítomnosti kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík.

26. Spôsob podľa nároku 25, v y z n a č e n ý t ý m, že množstvo kyslíka predstavuje jeden- až dvojnásobok stechiometrického množstva, ak je východiskovým materiálom nenasýtená kyselina a päť- až osemnásobok stechiometrického množstva, ak je východiskovým materiálom olej alebo tuk.

27. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 až 26, v y z n a č e n ý t ý m, že reakčná teplota v druhom stupni sa s výhodou volí v rozmedzí od 40 °C až do 100 °C a ešte výhodnejšie v rozmedzí od 60 °C až do 90 °C.

28. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 27, v y z n a č e n ý t ý m, že sa získava dvojfázová zmes, jednak s vodnou fázou, obsahujúcou nasýtené dikarboxylové mastné kyseliny, kyselinu dusičnú, katalyzátor a pomocný katalyzátor, a jednak s organickou fázou, obsahujúcou v podstate nasýtené monokarboxylové mastné kyseliny, ktoré vznikli v priebehu reakcie a prípadne tie, ktoré boli prítomné na začiatku, práve tak ako nezreagované nenasýtené mastné kyseliny, a že sa vzniknuté nasýtené mono- a dikarboxylové mastné kyseliny izolujú.